

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

**REMOÇÃO DA ETILENOTIOUREIA EM ÁGUA**  
**ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS**  
**AVANÇADOS: AVALIAÇÃO DOS**  
**INTERMEDIÁRIOS E MECANISMOS DE**  
**DEGRADAÇÃO**

**Sue Ellen Costa Bottrel**

**Belo Horizonte**  
**2016**

**REMOÇÃO DA ETILENOTIOUREIA EM ÁGUA  
ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS  
AVANÇADOS: AVALIAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS  
E MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO**

**Sue Ellen Costa Bottrel**

# **REMOÇÃO DA ETILENOTIOUREIA EM ÁGUA ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: AVALIAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS E MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO**

Tese de Doutorado 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 Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, Prevenção e Controle da Poluição.

Orientadora: Dra. Camila Costa de Amorim

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
2016

B751r

Bottrel, Sue Ellen Costa.

Remoção da etilenotioureia em água através de processos oxidativos avançados [manuscrito]: avaliação dos intermediários e mecanismos de degradação / Sue Ellen Costa Bottrel. - 2016.

xiii, 131 f., enc.: il.

Orientadora: Camila Costa de Amorim.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 120-131.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses. 3. Ozonização - Teses. 4. Oxidação - Teses. I. Amorim, Camila Costa de. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 628(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte - BRASIL

Telefax: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@desa.ufmg.br

<http://www.smarh.eng.ufmg.br>

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Remoção da Etilenotriuréia em água através de processos oxidativos avançados:  
Avaliação dos intermediários e mecanismos de degradação

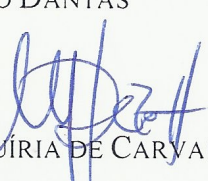
**SUE ELLEN COSTA BOTTREL**

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

  
Profª CAMILA COSTA DE AMORIM - Orientadora

  
Profª LISÉTE CELINA LANGE


  
Prof. RENATO FALCÃO DANTAS

  
Profª MÁRCIA WALQUÍRIA DE CARVALHO DEZOTTI

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

\_\_\_\_\_  
Prof. Nilo de Oliveira Nascimento  
Coordenador

Versão Final aprovada por

  
\_\_\_\_\_  
Profª. Camila Costa de Amorim  
Orientadora

Belo Horizonte, 11 de março de 2016.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por mais uma oportunidade de evolução.

Ao meu amado marido Emanuel, colega de profissão e pós graduação, eterno amigo e companheiro; agradeço com imenso carinho por todo apoio moral, acadêmico e compreensão no momentos difíceis.

Aos meus pais, Henio e Rony, pelo incentivo e compreensão nos momentos de privação de convívio, necessários para dedicação ao trabalho.

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

À minha querida orientadora Prof<sup>ª</sup> Dra Camila Amorim pela oportunidade de convívio, amizade, conhecimentos acadêmicos e experiências de vida compartilhados.

À minha psicóloga Maria Alice, por todo suporte durante o processo.

Aos colegas do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFJF que me apoiaram em todas as questões relativas ao andamento do curso. Em especial à Renata, Aline e Ana Silvia, além de colegas, amigas.

Às queridas amigas da sala 4626, Bia, Cacá, Eliz, Fê, Luiza, Marília, Rafa, Sara e Thaís pelos momentos compartilhados. Vocês fizeram todo processo parecer mais leve e descontraído. São os eternos presentes que o DESA me proporcionou.

A Elizângela, Pedro, Giselle e Vinícius por toda contribuição e dedicação, essenciais para consolidação deste trabalho.

Aos professores e funcionários do DESA, em especial à Dra Lucilaine Souza.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de pesquisa e aos órgãos de fomento CAPES e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

## RESUMO

No presente trabalho foi realizado o estudo da oxidação da etilenotiouréia (ETU), principal subproduto tóxico da degradação dos agrotóxicos da classe dos etilenobisditiocarbamatos, dentre os quais ressalta-se o Mancozebe. Primeiramente foi avaliada a influência da ETU (50 mg.L<sup>-1</sup>) sobre a biodegradação aeróbia da glicose utilizando-se para este fim o teste de *Zahn-Wellens*. Os resultados evidenciaram que o contaminante não foi degradado e houve redução na taxa de degradação da glicose, indicando possíveis efeitos inibitórios da ETU sobre a atividade biológica dos microrganismos aeróbios. Posteriormente foram avaliadas outras rotas de oxidação da ETU (50 mg.L<sup>-1</sup>), como o processo de ozonização e suas variantes (ozonização com radiação UV-C e ozonização em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e os processos foto Fenton solar e foto Fenton com complexo Ferro:oxalato. Todos esses processos oxidativos avançados (POAs) resultaram em eficiências de remoção acima de 90%, porém a mineralização do contaminante não foi observada nos sistemas de ozonização em pH natural e em pH constante igual a 9. Os melhores resultados foram obtidos no processo de ozonização em pH constante e igual a 7, no qual foi possível obter 70% de mineralização da ETU em 60 minutos e no processo foto Fenton solar convencional, em que foi observada a mineralização de 85% da ETU em 5 horas de reação. Foram também avaliados os subprodutos dos processos de ozonização e de sua variante com incremento da radiação UV-C. Os intermediários identificados via UPLC/TOF/MS (*Ultra Performance Liquid Chromatography / Time of Flight / Mass Spectrometry*) se diferiram de acordo com o pH utilizado no processo de ozonização. O pH alcalino favoreceu a degradação da ETU via etilenoureia, que se degradou rapidamente a subprodutos não identificados. No processo de ozonização conduzido em pH natural da solução, o qual decaiu para aproximadamente 3 nos primeiros minutos da reação, e em pH constante e igual a 7, foram detectados os compostos IM-SO e IM-SO<sub>3</sub>, além da ETU. O estudo cinético da degradação da ETU pelo O<sub>3</sub> evidenciou que a reação direta exerce maior influência na velocidade de degradação do contaminante, nas condições avaliadas.

**Palavras chaves:** Etilenotioureia, ozonização, produtos de degradação

## ABSTRACT

This work evaluated the oxidation of ethylenethiourea (ETU), the main toxic by-product from the degradation of pesticides of the group of ethylene-bis-dithiocarbamates, among which can be highlighted the Mancozeb. Firstly, using the Zahn-Wellens test it was evaluated the influence of the ETU ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ) on the aerobic biodegradation of glucose. Results showed that the ETU was not degraded and there was a decrease in glucose degradation rate, indicating possible inhibitory effect of ETU on the biological activity of aerobic microorganisms. Then, it was evaluated other ways for the oxidation of the ETU ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ): ozonation process and its variants (ozonation with UV-C light and ozonation with  $\text{H}_2\text{O}_2$ ); solar photo Fenton and photo Fenton with iron oxalate complex. All these advanced oxidative process (AOP) systematically presented more than 90% in the degradation of the ETU in aqueous solution, nevertheless the complete mineralization of the contaminant was not observed in ozonation at free pH and in ozonation at a pH equal to 9. The better results were obtained in: ozonation process at a pH equal to 7, in which 70% of the ETU was mineralized in the time course of 60 minutes; solar photo Fenton, in which 85% of the ETU was mineralized in the time course of 5 hours. We also evaluated the by-products of the ozonation process and its variant with UV-C light. The intermediate compounds elucidated via Ultra Performance Liquid Chromatography / Time of Flight / Mass Spectrometry differ according to the pH used in the process of ozonation. The alkaline pH favored the degradation of ETU via ethylene urea, which sharply degraded to byproducts unidentified. In the ozonation process conducted at free pH (in which decreased to approx. 3 in the course of the first minutes) and at pH equal to 7, we detected compounds like IM-SO e IM-SO<sub>3</sub>, but also ETU. The kinetic study of ETU degradation by O<sub>3</sub> showed that the direct reaction exerts the greatest influence on the contaminant degradation rate in the evaluated conditions.

**Key words:** Ethylenethiourea, ozonation, degradation products



# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XI
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVOS .....	3
3 REVISÃO DA LITERATURA .....	4
4 REMOÇÃO DA ETU POR OXIDAÇÃO BIOLÓGICA.....	31
5 APLICAÇÃO DOS PROCESSOS O <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> E O <sub>3</sub> /UV NA REMOÇÃO DA ETU EM MEIO AQUOSO .....	45
6 DEGRADAÇÃO DA ETU POR FOTO FENTON SOLAR.....	85
7 AVALIAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS DE DEGRADAÇÃO DA ETU VIA OZONIZAÇÃO .....	99
8 CONCLUSÕES.....	119
9 RECOMENDAÇÕES.....	120
10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	121

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Perfil das vendas do IA mancozebe entre os anos de 2010 a 2013.....	11
Figura 3.2 Rotas de degradação do fungicida Mancozeb e representação das principais estruturas químicas. Fonte: Adaptado de (IUPAC, 1977).....	13
Figura 3.3 Esquema representativo simplificados dos processos oxidativos avançados para a mineralização da matéria orgânica. ....	17
Figura 4.1 Cromatograma obtido via UPLC-UV, na análise da solução de ETU na concentração de 20 mg.L <sup>-1</sup> . ....	39
Figura 4.2 Curva de calibração obtida a partir das análises cromatográficas dos padrões via UPLC-UV.....	40
Figura 4.3- Montagem utilizada nos ensaios de biodegradabilidade aeróbia. ....	41
Figura 4.4- Remoção de COT nos ensaios de biodegradabilidade aeróbia.....	43
Figura 4.5 – Monitoramento da concentração da ETU durante o ensaios de biodegradabilidade aeróbia.....	44
Figura 5.1 Fluxograma dos diferentes experimentos de ozonização realizados no presente capítulo.....	58
Figura 5.2- Esquema representativo dos ozonizadores utilizados nos ensaios de ozonização. ....	60
Figura 5.3- Foto do sistema de ozonização utilizado nos ensaios. Os reatores 1 e 2 são destacados na imagem.....	61
Figura 5.4 Foto reator comercial utilizado nos experimentos UV/O <sub>3</sub> .....	65
Figura 5.5- Esquema representativo do sistema utilizado nos ensaios O <sub>3</sub> /UV. ....	65
Figura 5.6- Ajuste de dados de concentração de ozônio dissolvido no meio reacional versus tempo à função sigmodal de Swibull para obtenção do K <sub>L</sub> a nos reatores 1 e 2. Fluxo de O <sub>2</sub> concentrado: 0,25 LO <sub>2</sub> /min, pH=3. ....	68
Figura 5.7 Degradação da ETU (a) e mineralização (b) através dos processos: O <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e O <sub>3</sub> em pH 11 e 3.0. [ETU]: 50 mg.L <sup>-1</sup> e [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 400 mg.L <sup>-1</sup> ; fluxo de 0,25 LO <sub>2</sub> .min <sup>-1</sup> (taxa de produção e O <sub>3</sub> ); temperatura: 25°C. ....	69
Figura 5.8 Consumo do ozônio nos diferentes POAs: O <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , ozonização em pH 11 e pH 3.0. [ETU]: 50 mg.L <sup>-1</sup> e [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 400 mg.L <sup>-1</sup> ; fluxo de 0,25 LO <sub>2</sub> .min <sup>-1</sup> ; temperatura: 25°C. ....	70
Figura 5.9- Mineralização ETU em soluções 50 mg.L <sup>-1</sup> em função do tempo nos ensaios em com tampão pH=7, pH natural e tampão pH=9 nos fluxos 0,25 LO <sub>2</sub> .min <sup>-1</sup> (a) 0,50 LO <sub>2</sub> .min <sup>-1</sup> (b) e o acompanhamento do pH em função do tempo nos ensaios em pH natural e nos dois fluxos ensaiados (c). ....	71
Figura 5.10: Consumo de ozônio nos ensaios de ozonização em soluções da ETU.....	72
Figura 5.11: Espectros de absorção da solução de ETU e das alíquotas retiradas ao final de 60 minutos de ozonização em soluções de ETU (50 mg.L <sup>-1</sup> ) tamponadas em pH 9 e pH 7 e em pH natural nos fluxos 0,25 e 0,5 LO <sub>2</sub> .min <sup>-1</sup> . ....	73
Figura 5.12- Mineralização e consumo do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em reações com peróxido de hidrogênio: 400 mg.L <sup>-1</sup> e 800 mg.L <sup>-1</sup> . [ETU]: 50 mg.L <sup>-1</sup> , fluxo de 0,25 LO <sub>2</sub> .min <sup>-1</sup> ; temperatura: 25°C. ....	74
Figura 5.13- Ajuste de pseudo primeira ordem para a mineralização da ETU em diferentes POAs: O <sub>3</sub> (●), O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (○), ozonização em pH 11 (▲) e pH 3.0 (□).[ETU]: 50 mg.L <sup>-1</sup> e [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 400 mg.L <sup>-1</sup> ; fluxo de 0,25 LO <sub>2</sub> .min <sup>-1</sup> ; temperatura: 25°C. ....	75
Figura 5.14- Comportamento do pH em função do tempo nos ensaios de peroxidação das soluções de ETU 50 mg.L <sup>-1</sup> .....	77
Figura 5.15- Gráfico de Pareto dos efeitos principais obtido a partir do tratamento dos dados obtidos nos ensaios de acordo com a matriz planejamento fatorial a um nível de significância de 5%. ....	79
Figura 5.16- Gráfico de Efeitos principais para a remoção de COT, obtido a partir do tratamento dos dados obtidos nos ensaios de acordo com a matriz planejamento fatorial. ....	80

Figura 5.17- Gráfico de superfície da porcentagem de remoção de COT versus fluxo de oxigênio concentrado e concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	81
Figura 5.18 Remoção de COT nos experimentos realizados em pH natural, pH7 e pH9 nos ensaios de O <sub>3</sub> /UV (a) e O <sub>3</sub> (b), ambos no mesmo sistema. Concentração inicial da ETU: 50 mg.L <sup>-1</sup> , temperatura ambiente, fluxo de ozônio 17,1 mg.L <sup>-1</sup> , fluxo de O <sub>2</sub> 0,25 L/min.	82
Figura 5.19 Remoção da ETU nos experimentos realizados em pH natural, pH 7 e pH 9 nos ensaios de O <sub>3</sub> /UV (a) e O <sub>3</sub> (b), ambos no mesmo sistema. Concentração inicial da ETU: 50 mg.L <sup>-1</sup> , temperatura ambiente, fluxo de ozônio 17,1 mg.L <sup>-1</sup> , fluxo de O <sub>2</sub> 0,25 L.min <sup>-1</sup> .	83
Figura 5.20 Concentração de O <sub>3</sub> no meio reacional e porcentagem do oxidante consumida nos ensaios UV/O <sub>3</sub> no pH7, pH livre e pH9 após 60 minutos de ozonização. Concentração inicial da ETU: 50 mg.L <sup>-1</sup> , temperatura ambiente, fluxo de ozônio 17,1 mg.L <sup>-1</sup> , fluxo de O <sub>2</sub> 0,25 L.min <sup>-1</sup> .	84
Figura 6.1- (1a) Coletor não concentrador, (1b) coletor concentrador parabólico, (1c) coletor parabólico composto. Fonte: Malato <i>et al.</i> (2009)	85
Figura 6.2- Radiação incidente direta e difusa – à esquerda reator CCP, à direita reator CPC. Fonte: Alfano <i>et al.</i> (2000)	87
Figura 6.3- Instalação do reator solar CPC. À esquerda vista geral, à direita enfoque na superfície de reação.	93
Figura 6.4 Remoção da ETU ao longo dos experimentos de fotólise solar, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-Vis e UV-Vis/Fe(II)/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e UV/FeO <sub>x</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em função da energia acumulada. Concentrações de ETU, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> iguais a 50, 100 e 5 mg.L <sup>-1</sup> , respectivamente.	95
Figura 6.5 Gráfico da remoção de COT, ETU e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido ao longo dos experimentos de fotólise solar, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV e UV/Fe(II)/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e UV/FeO <sub>x</sub> /H após 300 minutos de cada reação. Concentrações de ETU, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> iguais a 50, 100 e 5 mg.L <sup>-1</sup> , respectivamente.	96
Figura 6.6 Gráfico da evolução da toxicidade aguda determinada através dos ensaios Microtox <sup>®</sup> , nos experimentos de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV e UV/Fe(II)/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e UV/FeO <sub>x</sub> /H, em alíquotas retiradas nos tempos 120 e 300 minutos. Concentrações de ETU, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> iguais a 50, 100 e 5 mg.L <sup>-1</sup> , respectivamente.	98
Figura 7.1- Espectro de massas com injeção por eletrosray em modo positivo, <i>full scan</i> a 50eV para a solução de ETU (a) e após 10 minutos das diferentes reações: O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> com 400 mg.L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (b), pH=3 (c), pH=11 (d) e O <sub>3</sub> em pH inicial natural da solução de ETU (e).	105
Figura 7.2 Cromatograma de íon extraído obtido a partir da análise da solução de ETU 20 mg.L <sup>-1</sup> via UPLC-MS (a) e seu respectivo espectro de massa (b).	107
Figura 7.3 Acompanhamento da área dos picos da ETU (a) e dos intermediários EU (b), IM-SOH (c) e IM-SO <sub>3</sub> H (d) nos cromatogramas de íon extraído do respectivos aos íons precursores obtidos e (e) concentração de sulfato ao longo do tempo. Resultados obtidos a partir da análise das alíquotas retiradas ao longo dos ensaios O <sub>3</sub> /UV em pH inicial natural, pH 7 e pH 9 (exceto para sulfato). Concentração inicial da ETU 50 mg.L <sup>-1</sup> , taxa de produção de O <sub>3</sub> : 17,1 mg.min <sup>-1</sup> , fluxo de O <sub>2</sub> 0,25 L.min <sup>-1</sup> e temperatura ambiente.	109
Figura 7.4 Acompanhamento da área dos picos da ETU (a) e dos intermediários EU (b), IM-SOH (c) e IM-SO <sub>3</sub> H (d) nos cromatogramas de íon extraído do respectivos aos íons precursores obtidos a partir da análise das amostras retiradas ao longo dos ensaios O <sub>3</sub> /UV em pH livre, pH 7 e pH 9. Concentração inicial da ETU 50 mg.L <sup>-1</sup> , taxa de produção de O <sub>3</sub> : 17 mg.min <sup>-1</sup> para os ensaios em pH livre e pH 7 e 7 mg.min <sup>-1</sup> para o ensaio em pH 9, fluxo de O <sub>2</sub> 0,25 L/min e temperatura ambiente.	113
Figura 7.5 Tentativa de elucidação do mecanismo de degradação da ETU via mecanismos direto (a) e (b) e mecanismo indireto (c)	117

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1- Principais vantagens e desvantagens das técnicas atuais utilizadas para remoção de resíduos de pesticidas em água .....	7
Tabela 3.2- Fórmula estrutural dos EBDCs autorizados no Brasil.....	10
Tabela 3.3 Propriedades físicas e químicas da ETU.....	12
Tabela 3.4 Estudos envolvendo o uso de POAs na remoção de agrotóxicos segundo a literatura referenciada .....	27
Tabela 4.1 Principais aspectos metodológicos para quantificação da ETU via UFLC/MS: ...	38
Tabela 4.2- Composição de cada solução estoque de micro e macro nutrientes para a preparação da solução de meio mineral utilizada pela método de <i>Zahn Wellens</i> e especificação dos reagentes.....	41
Tabela 5.1- Resumo de trabalhos que abordam o uso do processo de ozonização na remoção de agrotóxicos em meio aquoso.....	46
Tabela 5.2 Principais parâmetros físicos que afetam a transferência de massa do ozônio em sistemas de ozonização.....	51
Tabela 5.3 Valores de $K_L a$ reportados por Flores-Payán <i>et al.</i> (2015) em diferentes pHs. ...	52
Tabela 5.4 - Principais reagentes utilizados nos ensaios realizados .....	54
Tabela 5.5 - Condições cromatográficas para análise ETU em água.....	56
Tabela 5.6- Ensaios e resumo das condições experimentais dos testes de ozonização e suas variações.....	59
Tabela 5.7- Resumo do planejamento fatorial dos experimentos de ozonização. ....	63
Tabela 5.8- Matriz de planejamento fatorial dos ensaios de ozonização.....	64
Tabela 5.9- Dados produção média de ozônio para cada reator de acordo com o fluxo de oxigênio concentrado aplicado.....	67
Tabela 5.10- Constantes cinéticas obtidas nos diferentes POAs para mineralização da ETU em soluções aquosas. ....	76
Tabela 5.11 Configurações e resultados obtidos nos experimentos investigatórios para determinação dos fatores e níveis do planejamento fatorial. Reações realizadas em pH natural das soluções (6,8) e na concentração de ETU 50 mg.L <sup>-1</sup> e fluxo de O <sub>2</sub> 0,25 L.min <sup>-1</sup> .	76
Tabela 5.12- Configurações e resultados obtidos nos experimento segundo a matriz planejamento fatorial.....	78
Tabela 6.1- Características dos modelos de foto reatores solar.....	86
Tabela 6.2 - Principais reagentes utilizados nos ensaios realizados .....	91
Tabela 6.3 Especificação de data e temperatura média do ar no dia de realização dos experimentos UV-Vis, UV-Vis/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , UV-Vis /Fe(II) /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e UV-Vis/FeOx/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	94
Tabela 7.1- Reagentes utilizados nas análises de ETU e especificações .....	102
Tabela 7.2 Estrutura química, fórmula molecular da ETU e subprodutos elucidados com respectivos erros experimentais obtidos a partir do <i>software Bruker Compass DataAnalysis 4.2 (Bruker Daltonics®)</i> . ....	108

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APHA	<i>American Public Health Association</i>
ATB	Álcool tert butílico
ATZ	Atrazina
AWWA	<i>American Water Works Association</i>
CAS	<i>Chemical Abstract Service</i>
CLAE/UV	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de Ultra Violeta
COT	Carbono Orgânico Total
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
PE	Pertubadores endócrinos
DTC	Ditiocarbamatos
EBDCs	Etilienobisditiocarbamatos
ESI	<i>Ionização por eletrospray</i>
ETA	Estação de tratamento de água
ETEI	Estação de tratamento de efluentes industriais
ETU	Etilenotioureia
EU	Etilenoureia
FBP	Filtro Biológico Percolador
IA	Ingrediente ativo
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
IM	2-Imidazolina
IM-SO	2-imidazolina-2-il ácido sulfênico
IM-SO <sub>2</sub>	2-imidazolina-2-il ácido sulfínico
IM-SO <sub>3</sub>	2-imidazolina-2-il ácido sulfônico
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
K <sub>a</sub>	Constante de acidez
K <sub>bio</sub>	Constante de degradação biológica

Kd	Constante de distribuição
Koc	Coeficiente de adsorção normalizado em função da fração orgânico
Kow	Constante de partição octanol-água
LC-QqTOF-MS/MS	Cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas com quadrupolo <i>time of flight</i>
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MO	Matéria orgânica
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
MS/MS	<i>Tandem mass spectrometry</i>
OMS	Organização Mundial de Saúde
O <sub>3</sub> /UV	Ozonização em presença de radiação ultra violeta
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ozonização em presença de peróxido de hidrogênio
P.A	Padrão Analítico
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Pocessos Oxidativos Avançados
SINDAG	Sindicato Nacional das Indústrias de Produtos para Defesa Agrícola
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
UPLC	<i>Ultra performance liquid chromatography</i>
USEPA	United States Environmental Agency
UV	Ultravioleta

# 1 INTRODUÇÃO

A geração de resíduos químicos oriundos da produção agrícola e sua dispersão no ambiente são problemas cada vez mais discutidos pela comunidade acadêmica. Resultantes do uso de tecnologias que visam o aumento da produção agrícola, muitos desses resíduos são 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 agrotóxicos, fármacos, fragrâncias, aromatizantes, retardantes de chamas, plastificantes, detergentes e componentes de produtos de higiene pessoal, não são totalmente degradados ou removidos durante o tratamento de águas para consumo humano, além de serem persistentes no ambiente aquático.

Os agrotóxicos são insumos amplamente utilizados na agricultura que, a despeito de apresentarem o aumento da produtividade agrícola como principal vantagem do seu uso, podem causar efeitos negativos como a intoxicação do consumidor final, contaminação direta dos trabalhadores durante sua aplicação ou persistirem no solo, sedimentos e, dependendo de suas características, atingir corpos hídricos, resultando na deterioração do ambiente. Muitos estudos avaliam os níveis desses compostos químicos em alimentos, entretanto o monitoramento do ambiente ao entorno de áreas agrícolas também se faz importante e deve ser realizados com cautela, uma vez que devem ser considerados não só os princípios ativos dos produtos utilizados, mas também seus subprodutos de degradação, que podem ser mais tóxicos, persistentes e possuírem maior mobilidade no meio. Nesse contexto, cita-se a Etilenotiourea (ETU), subproduto de degradação dos herbicidas do grupo dos etilenobisditiocarbamatos, dentre os quais destaca-se o mancozebe, incluído na lista de parâmetros de potabilidade da Portaria MS 2914/20 em 2011, com valor máximo permitido de  $180 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

Alguns estudos mostram que resíduos químicos da produção agrícola podem persistir também aos tratamentos convencionais utilizados nas Estações de Tratamento de Água e de Efluentes. Stackelberg *et al.* (2004), investigaram a presença de 113 compostos orgânicos persistentes em amostras de água e sedimentos na entrada de uma unidade convencional de tratamento de água para potabilização. Dentre os compostos estudados, 45 foram detectados nas amostras coletadas na entrada da ETA e 34 estavam presentes nos sedimentos. Ao final de todo o processo de tratamento, que incluía as etapas de clarificação, desinfecção e filtração em carvão ativado, 21 compostos foram ainda encontrados nas amostras de água tratada, dentre

eles destaca-se o repelente de insetos N,N-dimetil-meta-toluamida. Outro aspecto que merece destaque nesse estudo, diz respeito à avaliação da eficiência de remoção dos contaminantes nas etapas individuais do processo de tratamento da água. Os resultados demonstraram que, na etapa de clarificação, apenas 15% de todos compostos presentes no início do processo foram eliminados, 32% na etapa de desinfecção (cloração) e, finalmente na filtração em carvão ativado, etapa nem sempre presente nas ETAs brasileiras, 53% dos contaminantes foram eliminados totalmente.

Outro estudo publicado pela USEPA sobre a eficiência de remoção de agrotóxicos em ETAs indicou baixas eficiências de remoção nos processos testados (coagulação com sulfato de alumínio, clarificação e posterior oxidação química com cloro). Nesse estudo os agrotóxicos atrazina, alaclor, simazina, metolaclor e linuron foram testados e a eficiência de remoção nos processos avaliados foi menor que 10% para todos os compostos.

Dessa forma, métodos adicionais de tratamento de água e efluentes devem ser empregados para remoção de agrotóxicos e seus produtos de degradação, que podem ser tão nocivos quanto seus precursores. O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a degradação da etilenotiourea, um dos principais metabólitos do agrotóxico mancozebe, através de processos de oxidação avançada: ozonização, ozonização em presença de peróxido de hidrogênio, ozonização assistida por radiação UV e foto-Fenton solar. Além disso, este estudo objetiva avaliar os subprodutos formados durante o processo de ozonização.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo geral da pesquisa é avaliar a remoção/mineralização da etilenotiourea (ETU) em água através de diferentes processos oxidativos avançados: ozonização em diferentes pHs, ozonização na presença de luz UV ( $O_3/UV$ ), ozonização assistida com peróxido de hidrogênio ( $O_3/H_2O_2$ ) e foto Fenton solar, bem como estudar a formação dos intermediários e diferentes mecanismos que envolvem a degradação desse contaminante no processo  $O_3/UV$ .

### **2.2 Objetivos específicos**

- Avaliar a influência da oxidação biológica aeróbia na degradação da ETU;
- estudar a eficiência do processo de ozonização, ozonização na presença de peróxido de hidrogênio, e ozonização na presença da luz UV para a degradação da ETU em meio aquoso, bem como avaliar a influência dos parâmetros operacionais: pH, concentrações de  $O_3$  e  $H_2O_2$  (no caso da reação em presença de  $O_3$ );
- estudar a eficiência do processo foto Fenton solar na degradação e mineralização da ETU utilizando complexos Fe-oxalato;
- determinar os produtos da degradação da ETU nos processos de ozonização ( $O_3$ ) e ozonização com radiação UV ( $O_3/UV$ ) e a fim de propor os mecanismos envolvidos na degradação do contaminante.

## **3 REVISÃO DA LITERATURA**

### **3.1 Agrotóxicos**

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

Em 2010 o mercado brasileiro de agrotóxicos era o maior do mundo, representando 16% do mercado mundial, com mais de 100 empresas capazes de realizar o registro de produtos, o que representou 16% do mercado mundial. Em 2009, o Brasil foi considerado mundialmente o maior consumidor de agrotóxicos, totalizando cerca de 780 mil toneladas no ano (ANVISA, 2013).

Ainda que contribua positivamente para o aumento da produção agrícola, o uso de agrotóxicos pode acarretar a 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 e erosão de solos contaminados, ou até mesmo pela disposição inadequada das embalagens e vasilhames utilizados na diluição do produto comercial.

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: coeficiente de partição octanol/ água ( $K_{ow}$ ), solubilidade em água, constante de ionização ácida ( $K_a$ ), coeficiente de partição em carbono orgânico ( $K_{oc}$ ), tempo de meia vida no ambiente.

Vários trabalhos (PIONKE e GLOTFELTY, 1989; SHUKLA *et al.*, 2002; TARIQ *et al.*, 2004) relatam a detecção de agrotóxicos em ambientes aquáticos em diferentes partes do mundo. No que se diz respeito à bibliografia nacional, (RISSATO *et al.*, 2006) investigaram a presença de pesticidas e bifenilas policloradas em amostras de solo e água no nordeste do estado de São Paulo. Vários agrotóxicos foram detectados em diferentes níveis de concentração. Mesmo que tenha sido banido do Brasil há mais de 20 anos, o DDT, dentre os compostos avaliados no estudo, foi o agrotóxico detectado em maiores concentrações no solo e na água. Tal fato pode-se relacionar com o alto grau de persistência do composto no ambiente, ou ainda à utilização ilegal deste pesticida.

Azevedo *et al.* (2014) realizaram uma ampla revisão bibliográfica nacional e internacional sobre alguns compostos adicionados à Portaria MS 2914/2011 (BRASIL, 2011), que estabelece padrões de potabilidade para águas de abastecimento no Brasil, onde foi estudada a frequência de detecção, e a concentração em águas subterrâneas e superficiais nacionais e internacionais dos seguintes compostos: carbendazim, carbofurano, clorpirifós, diuron, mancozebe, metamidofós, parationa metílica, profenofós, tebuconazol e terbufós. Os estudos mostram que, dentre os compostos em questão, aqueles que apresentaram as maiores concentrações tanto em águas superficiais quanto em águas subterrâneas foram o carbofurano, o metamidofós e a parationa metílica. O clorpirifós apresentou a maior concentração em águas superficiais, porém o mesmo não ocorreu para águas subterrâneas.

Ainda de acordo com o estudo de Azevedo *et al.* (2014), considerando estudos internacionais em corpos hídricos, o mancozebe foi o composto com a sexta maior concentração calculada ( $5,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Ressalta-se que esse valor excede o valor máximo permitido como padrão de potabilidade estabelecido pela União Europeia ( $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) (EC - *European Community*, 1998), porém tal concentração encontra-se em conformidade com o limite máximo

estabelecido para este agrotóxico pela Portaria MS 2914/2011 ( $180 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) (BRASIL, 2011). A discrepância entre tais limites evidencia a necessidade de avaliação dos valores restritivos brasileiros a fim de garantir o fornecimento seguro de água potável à população.

Os autores do estudo em questão apontam que, apesar da ampla utilização desse agrotóxico, as baixas concentrações reportadas nos estudos internacionais bem como a não detecção em estudos nacionais, estão associadas à baixa persistência do mancozebe no ambiente. Uma vez presente no ambiente, o mancozebe é rapidamente transformado em subprodutos nocivos, como a etilenotiourea (ETU), indicando que o contaminante selecionado para se identificar uma contaminação por agrotóxicos pode ser um subproduto de sua transformação e não necessariamente o composto de origem (BOTTREL *et al.*, 2014).

Barceló e Hennion (1997) ressaltam a importância do estudo dos produtos de degradação dos agrotóxicos e não somente o ingrediente ativo aplicado a fim de se avaliar a contaminação do ambiente, uma vez que muitas das vezes os subprodutos possuem maior caráter hidrofílico e conseqüentemente maior mobilidade no meio, além de serem, em alguns casos, mais tóxicos e persistentes no ambiente.

Dentro do contexto apresentado, o desenvolvimento de técnicas que visam à eliminação de agrotóxicos e outros micro-contaminantes em meio aquoso, bem como o estudo de subprodutos desses processos, é de extrema importância para garantia da qualidade da água dos mananciais. A TAB. 3.1 mostra técnicas atuais utilizadas na remoção destes compostos e suas vantagens e desvantagens.

**Tabela 3.1-** Principais vantagens e desvantagens das técnicas atuais utilizadas para remoção de resíduos de pesticidas em água

<b>Tratamento</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
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 biorrecalcitrantes. 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 biorrefratários. 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 a obstrução dos poros da membrana devido ao grande número de constituintes da água a ser tratada. Os compostos permanecem no concentrado, que deve ser tratado posteriormente
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.

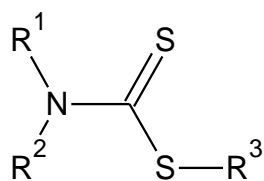
\* (AYRANCI e HODA, 2004a, b; ORMAD *et al.*, 2008; LIANG *et al.*, 2011)

\*\* Adaptado de Foo e Hameed (2010)

### 3.2 Ditiocarbamatos (DTC)

Os DTCs são compostos derivados do ácido bisditiocarbâmico os utilizados na agricultura como inseticidas, herbicidas e fungicidas. A maioria dos DTCs, dentre os quais se citam: mancozebe, tiram, ferban, zinebe, foram desenvolvidos nas décadas de 1930 e 1940 e são ainda amplamente utilizados não só em aplicações agrícolas mas também como aceleradores e anti-oxidantes na produção de borracha e açúcar, antifúngicos em sistemas de refrigeração industrial ou até mesmo como principio ativo de fármacos para tratamento do alcoolismo ou a remediação de intoxicação de metais (WHO, 1988).

A fórmula geral dos DTC pode ser representada pela seguinte estrutura.



A neuropatologia e toxicidade da tireóide são efeitos comuns advindos da ingestão de DTCs por animais em experimentação. Esses efeitos nocivos estão relacionados com a capacidade de geração de metabólitos tóxicos como CS<sub>2</sub> (sulfeto de carbono) e a ETU (USEPA, 2001).

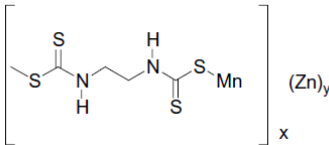
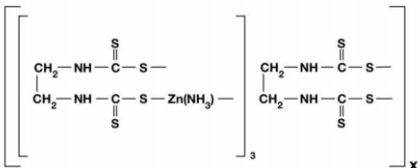
Segundo a ANVISA (2013), o limite diário de ingestão de ditiocarbamatos é de 0,03 mg/Kg de peso corpóreo, e os valores máximos permitidos variam de acordo com o alimento e são reportados em termos de concentração de CS<sub>2</sub>. Em batatas, por exemplo, a concentração máxima dos agrotóxicos mancozebe, metan, metiran propinebe e tiram não deve exceder 1 mg C<sub>2</sub>S/kg.

#### 3.2.1 Etilenobisditiocarbamatos (EBDC)

Dentre os subgrupos do DTCs, destacam-se os EBDCs, fungicidas amplamente utilizados a nível mundial, que possuem amplo espectro de ação no controle de doenças que atacam culturas, principalmente de cereais, legumes e frutos. Quimicamente, esses compostos são sais orgânicos de manganês, zinco ou sódio insolúveis em água e instáveis na presença de oxigênio, em sistemas biológicos se decompõe rapidamente em água gerando intermediários tóxicos dentre os quais pode citar a ETU (WHO, 1997).

Os EBDCs que possuem uso autorizado no Brasil são o mancozebe e o metiram. A TAB 3.2 mostra a fórmula estrutural dos compostos supracitados:

**Tabela 3.2-** Fórmula estrutural dos EBDCs autorizados no Brasil

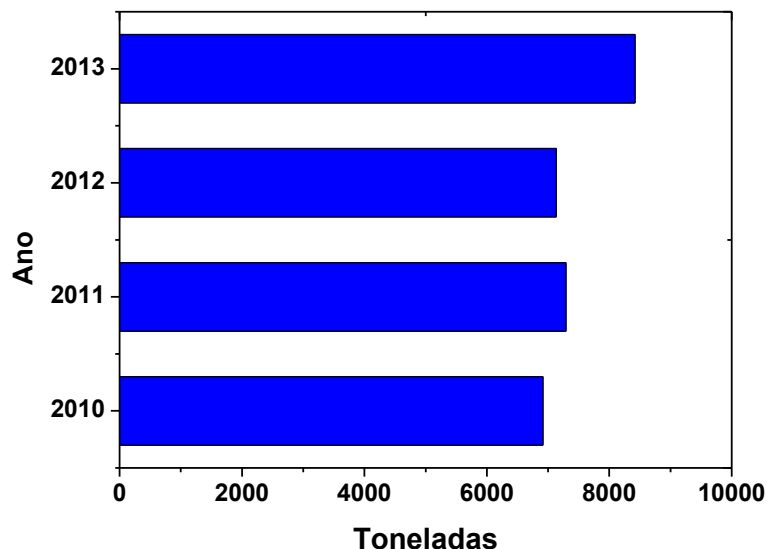
Composto	Fórmula estrutural
Mancozebe – Manganês etilenobis(ditiocarbamato) (complexo polimerico) sal de zinco CAS 8018-01-7	
Metiran zinco amoniato etilenobis(ditiocarbamato)-poli((etilenetiuram disulfeto) CAS 900-42-2	

A mobilidade dos EBDCs no solo, assim como ocorre com outros agrotóxicos, varia consideravelmente com a solubilidade do composto em água e com o tipo de solo. O mancozebe, por exemplo, possui o tempo de meia vida menor que 24 horas em água esterilizada com faixa de pH entre 5-9. Os subprodutos de degradação desse composto dependem do pH do meio e incluem principalmente a etilenotioureia (ETU) e etilenoureia (EU), sendo a fotodegradação a principal rota de degradação do mancozebe em águas naturais, que é altamente favorecida na presença de fotossensibilizadores tais como nitratos, ácidos húmicos e fúlvicos e gera subprodutos tóxicos como a ETU (CRUICKSHANK e JARROW, 1973).

De acordo com dados fornecidos pelas empresas que registram produtos técnicos, agrotóxicos e afins, divulgados pelo IBAMA em 2013 (BRASIL, 2013), foram comercializados no Brasil 8.419,01 toneladas do ingrediente ativo mancozebe. De acordo com o acompanhamento dos dados publicados foi possível evidenciar o aumento no uso do ingrediente ativo (IA) em questão no país uma vez que, após 2010 o composto adentrou no ranking dos 10 IA mais comercializados no País, sendo que do ano de 2012 para 2013 a sua comercialização passou de décima para nona colocada. O gráfico da FIG 3.1 mostra o perfil anual da comercialização do mancozebe no Brasil entre os anos de 2010 e 2013, segundo dados da ANVISA. Não foram disponibilizados os dados dos anos seguintes.



**Figura 3.1-** Perfil das vendas do IA mancozebe entre os anos de 2010 a 2013.  
Fonte: (DA ANVISA, 2006)



Os EBDCs não são altamente tóxicos e degradados rapidamente na presença de oxigênio, formando diferentes subprodutos dentre os quais se destaca a ETU, devido à sua elevada estabilidade e mobilidade no ambiente devido à alta solubilidade em água (JACOBSEN e BOSSI, 1997).

Soares *et al.* (2013), realizaram a avaliação do impacto dos agrotóxicos utilizados na lavoura do café, na qualidade da água dos mananciais superficiais de abastecimento do município de Manhuaçu (MG). Os autores determinaram ainda os ingredientes ativos (IA) que apresentaram maior potencial de contaminação das águas superficiais da região através dos dados de comercialização, propriedades físico-químicas e potencial carcinogênico. Foram detectados três principais ingredientes ativos que apresentaram maior capacidade de mobilidade dispersa no ambiente, bem como maiores quantidades comercializadas e possibilidade de causar câncer, sendo eles: mancozebe, epoxiconazol e endossulfan. O ingrediente ativo mancozebe é passível de causar câncer (IUPAC, 2009) e o segundo mais comercializado na região de Manhuaçu-MG.

O mancozebe 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. Entretanto, o seu principal produto de degradação, a etilenotioureia (ETU) apresenta maior solubilidade em água, possui maior potencial carcinogênico. O ingrediente ativo é rapidamente convertido a

ETU e outros subprodutos de menor relevância ambiental através da fotólise e oxidação natural no solo e águas superficiais.

### 3.2.1.1 Etilenotioureia – ETU

A ETU é um dos principais produtos da degradação dos etilenobisditiocarbamatos (EBDC's) sendo utilizada como indicador da contaminação por essa tipologia de agrotóxicos no ambiente e em seres vivos (COLOSIO *et al.*, 2006). A TAB 3.3 mostra as propriedades físico-químicas da ETU.

**Tabela 3.3** Propriedades físicas e químicas da ETU

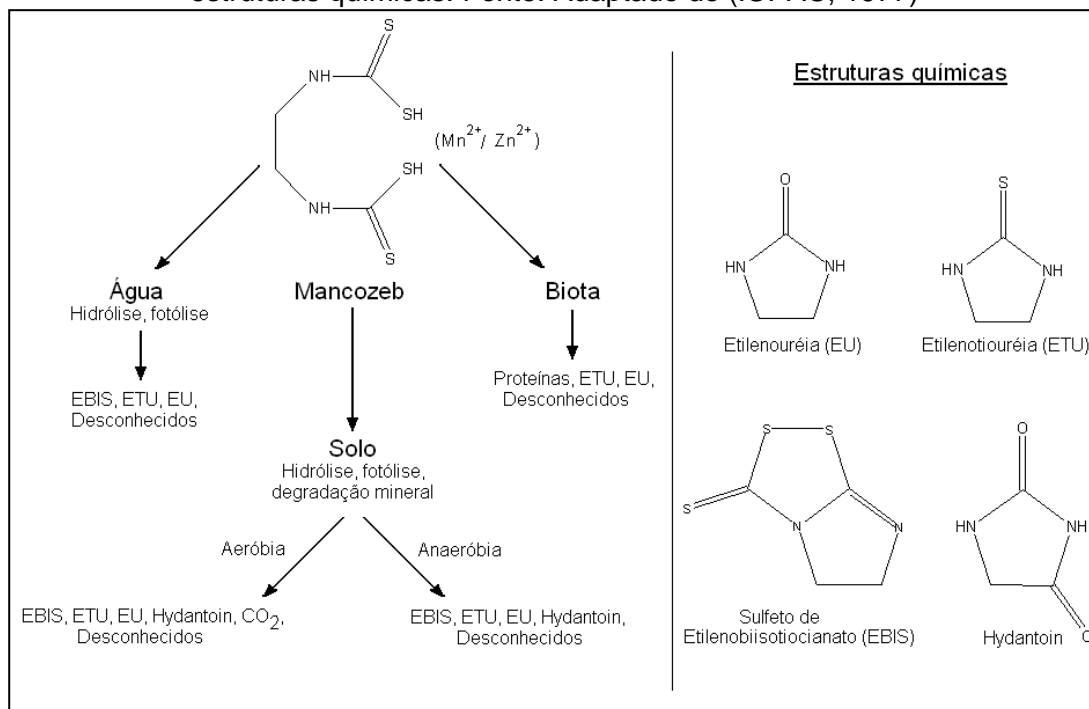
Propriedades físicas e químicas da ETU	
Fórmula Empírica	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S
Nomes químicos	2 - imidazolidinotona e Imidazolino-2-tio
Sinônimos	Imidazolina-2-tiol, N,N'etilenotiouréia, 2-mercaptoimidazolidino, ETU, 2-imidazolino-2-tiol, 1,3-etilenotiouréia
Aparência	Branco, cristalino
Massa molar	102,17 g.mol <sup>-1</sup>
Pressão de vapor	<1 mmHg a 20°C
Odor	Inodoro
Ponto de fusão	203 - 204 °C
Solubilidade	água: 20.000 mg.L <sup>-1</sup> 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 K <sub>ow</sub> = -0,7
CAS number	96-45-7
Formulações comerciais	NA-22 <sup>®</sup> , NA-22-D <sup>®</sup> , Pennac CRA <sup>®</sup> , Robac-22 <sup>®</sup> , Sancellor-22 <sup>®</sup> , soxinol-22 <sup>®</sup> , Occeler-22 <sup>®</sup> e Rodanin S-62 <sup>®</sup> .

Fonte: (IUPAC, 1977)

A molécula da ETU quando em meio aquoso, embora seja considerada 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-imidazolidinotona), etilenoureia (EU) e hidantoína (imidazolina-2,4-diona) (XU *et al.*, 2009). A FIG. 3.2 ilustra as rotas de degradação do mancozebe, um dos EBDCs, que leva à formação da ETU e outros metabólitos.

**Figura 3.2** Rotas de degradação do fungicida Mancozebe e representação das principais estruturas químicas. Fonte: Adaptado de (IUPAC, 1977)



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 CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. A ETU é fracamente adsorvida no solo ( $K_{ow} < 200 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e possui alta solubilidade em água, estes dois fatores contribuem para sua mobilidade razoável no ambiente e possibilidade de contaminação de águas superficiais e subterrâneas (XU, 2000). 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 Jarrow (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 principal via de degradação para ETU (IUPAC, 1977; USEPA, 1988). Estudos realizados em escala de bancada, relataram que a ETU na concentração de 0,64 ppm, degradou lentamente em água deionizada e na ausência de substâncias fotossensíveis. Na presença de acetona, uma substância fotossensível, 95% da dose inicial de 0,64 ppm degradou em quatro dias. Os autores também avaliaram

concentrações da ETU de 10 a 25 ppm, que foram expostas à luz solar na presença de riboflavina (outra 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.

Existem vários estudos que relatam a detecção da ETU em alimentos e em fluidos biológicos. Porém, os trabalhos sobre sua ocorrência em água são escassos e incipientes. Saraiva Soares *et al.* (2013) simularam, através de ensaios de bancada, as etapas convencionais de tratamento em ETAs (coagulação/floculação e filtração ou coagulação/floculação e decantação) objetivando a remoção da ETU. Os resultados demonstraram que a remoção do contaminante é baixa, alcançando entre 13 e 18% para os processos estudados. Em outro estudo, Amorim *et al.* (2013a) investigaram a adsorção da ETU em carvões ativados comercialmente utilizados em ETAs. Os autores concluíram que a adsorção foi ineficiente para remoção da ETU.

No que diz respeito aos efeitos nocivos à saúde humana, a ETU foi classificada, na Alemanha, como o grupo 3 pela Fundação Alemã de Pesquisa, com evidência suficiente de estudos de carcinogenicidade em animais experimentais e falta de evidências para esse efeitos em seres humanos (IARC, 2001). Na Finlândia, Suíça, EUA e França, o composto é considerado cancerígeno. Na Finlândia foi estabelecido limite de exposição ocupacional de 0,2 mg/m<sup>3</sup> e um limite de exposição de curto prazo de 0,6 mg/m<sup>3</sup> para etilenotiourea (IARC, 2001).

Ainda considerando os aspectos tóxicos da ETU, o estudo de (MARANGHI *et al.*, 2013) em ratos sugere que, mesmo em baixas concentrações, a ETU pode interferir na homeostase da tireoide e no perfil hormonal reprodutivo caso a exposição se dê em fases críticas do desenvolvimento, o que possui relação direta com implicações sobre a saúde humana.

### **3.3 Oxidação biológica de agrotóxicos em meio aquoso**

A fim de se compreender o processo de remoção de contaminantes orgânicos persistentes em sistemas biológicos, devem-se avaliar os principais mecanismos de remoção, que não a degradação biológica propriamente dita, inerentes ao processo, e que são definidos pelas propriedades físico químicas dos compostos alvo, conformação dos sistemas de tratamento, condições ambientais existentes e parâmetros operacionais aplicados às unidades de tratamento. Assim, os principais mecanismos a serem considerados na de remoção de micro-contaminantes em sistemas biológicos são a absorção, adsorção e biodegradação.

No caso dos micro-contaminantes em um sistema de tratamento biológico, a absorção refere-se às interações de grupos hidrofóbicos dos contaminantes presentes na fase líquida com a membrana celular lipofílica dos microrganismos presentes na biomassa ou com as frações lipídicas constituintes nos sólidos suspensos (SUÁREZ *et al.*, 2008). Portanto, o valor do coeficiente de partição octanol/água ( $K_{ow}$ ), que determina a lipofilicidade ou hidrofobicidade de um composto, pode ser considerada a principal propriedade do contaminante no que diz respeito à capacidade de absorção nas matrizes sólidas presentes no tratamento.

Assim, contaminantes que apresentam  $\log K_{ow} < 2,5$  são caracterizados por alta hidrofilicidade e baixa tendência de absorção na biomassa e nas frações lipídicas dos sólidos suspensos. Valores de  $\log K_{ow}$  entre 2,5 e 4,0; denota uma tendência moderada de absorção das moléculas em questão nessas matrizes e, contaminantes com  $\log K_{ow} > 4,0$ , altamente hidrofóbicos têm um grande potencial de serem encontrados sorvidos nos sólidos presentes nos sistemas biológicos

A adsorção possui relação com as interações eletrostáticas dos grupos positivamente carregados dos compostos com as superfícies negativas da biomassa ou às fracas forças de interação do tipo *Van der Waals* entre grupos alifáticos dos micro-contaminantes e as superfícies hidrofóbicas da biomassa e da matéria orgânica em suspensão. Esse último tipo de interação é normalmente desconsiderado por se tratar de interações muito mais fracas do que as interações eletrostáticas. Assim, pode se concluir que, a carga do contaminante é determinante para se inferir sobre a ocorrência ou não de adsorção na superfície da biomassa.

Devido à pequena quantidade de dados disponíveis na literatura sobre os coeficientes de sorção de micro-contaminantes, são mais comuns estudos de balanço de massa em que as concentrações dos compostos nas matrizes sólidas são definidas experimentalmente, ou apenas qualitativamente estimadas por meio dos valores de  $\log K_{ow}$  e  $pK_a$ , constantes mais acessíveis para a maioria desses compostos.

As técnicas de oxidação intermediada por micro-organismos são amplamente utilizadas para degradação da matéria orgânica, principalmente no caso de efluentes domésticos e algumas tipologias industriais. Em processos biológicos a remoção dos compostos orgânicos pode ocorrer via sedimentação, adsorção na superfície de aglomerados de bactérias e biomassa, hidrólise, que promove a solubilização de moléculas apolares após sua quebra intermediada por enzimas e, finalmente, a estabilização que é a etapa na qual as bactérias utilizam as

moléculas orgânicas como alimento e a convertem em gases (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), água e outros compostos inertes (VIRKUTYTE *et al.*, 2010).

Porém, no que concerne à oxidação de moléculas de classes de substâncias como agrotóxicos, fármacos e hormônios, a via biológica pode não ser eficiente devido à toxidez do composto (altamente dependente da concentração) ou ausência de rotas metabólicas nos micro-organismos para degradar determinados compostos.

O uso de processos biológicos no tratamento de agrotóxicos não é comum e, devido às restrições previamente mencionadas, não há estudos a respeito. Não obstante, muitos são os esforços dos pesquisadores em delinear o comportamento de outras classes de compostos orgânicos persistentes nos processos de tratamento de esgoto. Dentre os principais compostos estudados citam-se fármacos e seus metabólitos eliminados na urina, materiais sintéticos e compostos naturais que mimetizam a ação de hormônios, denominados perturbadores endócrinos, que podem ser hormônios, agrotóxicos, dentro outros.

Deve-se atentar no caso de sistemas biológicos a possível presença de compostos orgânicos persistente no lodo, seja proveniente de processos aeróbios quanto anaeróbios, principalmente no caso do uso desse lodo na agricultura.

Bila e Dezotti (2007) enfatizam em sua revisão da literatura sobre os efeitos de desreguladores endócrinos no ambiente, a importância da detecção desses compostos em estações de tratamento de esgoto e em fontes de água potável e ainda, chama atenção para a necessidade de uma avaliação dos processos de tratamento envolvidos no se diz respeito à eficiência de remoção dessas substâncias. Dentre os processos biológicos, o uso de lodos ativados é o sistema mais utilizado em estações de tratamento de efluentes domésticos ou industriais. No que concerne à remoção de micro-contaminantes nesse processo, os autores apontam as baixas eficiências na degradação biológica e na sorção na biomassa. Outro estudo demonstra que partes desses compostos são removidos com mais eficiência durante a etapa de nitrificação (VIRKUTYTE *et al.*, 2010).

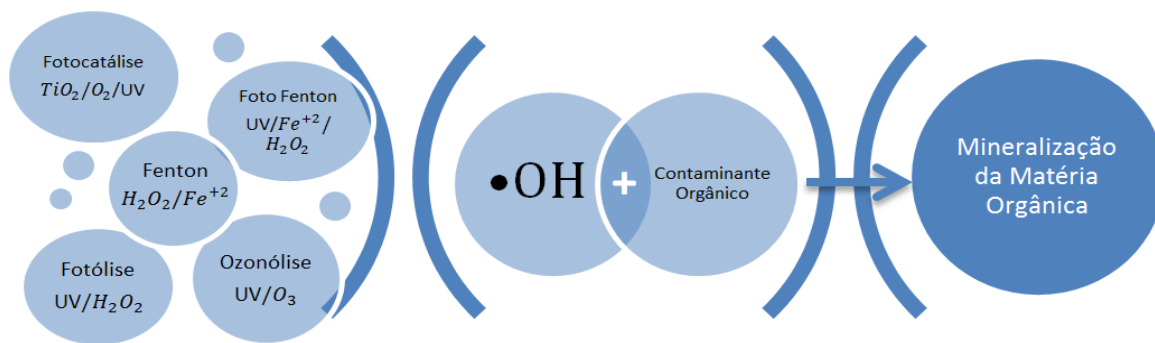
A biodegradação anaeróbia é relatada na literatura como processo vantajoso no caso de tratamento de agrotóxicos da classe dos organoclorados devido à capacidade de certas bactérias em transformar um grande número de compostos clorados em espécies menos tóxicas e mais susceptíveis à posterior degradação por micro-organismos aeróbios. Nestes

procedimentos, o processo de descloração de compostos orgânicos tem sido documentado, sendo o cloro removido e liberado na forma de cloreto (VIRKUTYTE *et al.*, 2010).

### 3.4 Processos oxidativos avançados (POAs)

Os processos biológicos convencionais, nem sempre fornecem resultados satisfatórios na degradação da matéria orgânica em fase aquosa, especialmente no caso de águas ou efluentes contaminados com compostos orgânicos sintéticos como agrotóxicos e fármacos que, em sua maioria, são tóxicos ou resistentes à degradação biológica (LAPERTOT *et al.*, 2006; LAPERTOT *et al.*, 2007; BALLESTEROS MARTÍN *et al.*, 2009). Sendo assim, técnicas que viabilizem o tratamento de soluções contaminadas por substâncias biorrecalcitrantes, devem ser considerados e nesse contexto, destacam-se de forma promissora, os Processos Oxidativos Avançados - POA – que consistem em técnicas de degradação oxidativa nas quais ocorre a geração de espécies com elevado potencial de redução, capazes de promover a degradação parcial ou total da matéria orgânica. Os POA se baseiam em processos físico-químicos capazes de produzir, muitas vezes, degradação dos poluentes que são atacados por oxidantes fortes, principalmente o radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), gerados *in situ* (TARR, 2003). A FIG 3.3 esquematiza os principais POA:

**Figura 3.3** Esquema representativo simplificados dos processos oxidativos avançados para a mineralização da matéria orgânica.



Os radicais hidroxila, que possuem o potencial de redução muito elevado, atuam de forma não seletiva no ataque a moléculas orgânicas e possibilitam a degradação de inúmeros contaminantes tóxicos e recalcitrantes em tempos relativamente curtos.

No que se diz respeito à remoção de pesticidas em água, vários trabalhos relatam o uso de POAs como Fenton (LI *et al.*, 2009; SANTOS *et al.*, 2011), peroxidação UV ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) (CHELME-AYALA *et al.*, 2010b), ozonização em pH elevado, ozonização na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$

( $O_3/H_2O_2$ ) ou luz UV ( $O_3/UV$ ) (MALDONADO *et al.*, 2006; WU *et al.*, 2009), foto Fenton (ZAPATA *et al.*, 2009; NITOI *et al.*, 2013) ou POAs combinados com tratamento biológico (LAPERTOT *et al.*, 2007; BALLESTEROS MARTÍN *et al.*, 2009; VILAR *et al.*, 2012). Devido à eficiência dos POAs no tratamento de contaminantes emergentes, o número de estudos na área tem aumentado, sendo que os trabalhos que envolvem processos fotocatalíticos em presença de luz solar têm ganhado grande destaque.

### 3.4.1 Ozonização

O ozônio é um agente oxidante utilizado em algumas estações de tratamento de água como desinfetante devido à sua capacidade em inativar microrganismos. No que se diz respeito à remoção de contaminantes persistentes, o ozônio é capaz de reagir diretamente com a molécula orgânica, ou indiretamente, através de várias reações envolvendo espécies radicalares, principalmente o radical hidroxila, um agente oxidante mais forte do que o próprio ozônio. A reação direta é seletiva, ocorre geralmente em compostos orgânicos insaturados, aminas e sulfetos e em pHs mais baixos (VON GUNTEN, 2003).

A decomposição do ozônio em solução aquosa desempenha um papel muito importante na aplicação de processos de ozonização e tem sido estudada por várias décadas. Apesar da sua elevada instabilidade e rápida capacidade de oxidação, o mecanismo de decomposição do ozônio é considerada muito complexo e ainda não totalmente elucidado (LOVATO *et al.*, 2009).

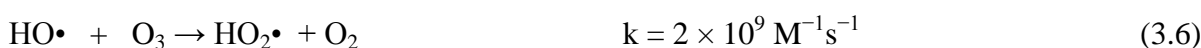
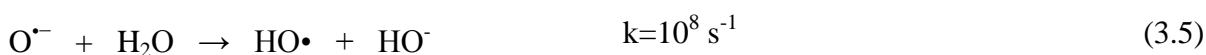
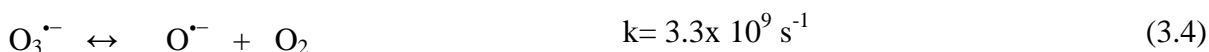
Sabe-se que em condições ácidas ( $pH < 4$ ), a reação direta entre o  $O_3$  e o contaminantes orgânico é dominante. Em pH entre 3 e 9, ambos os mecanismos podem agir por haver hidroxila ( $HO^\cdot$ ) no meio reacional para promover a formação de radicais de acordo com as equações de 3.1 a 3.5. Em  $pH > 9$ , mecanismo indireto, envolvendo somente espécies radicalares é predominante devido à presença das espécies que favorecem a formação do  $HO^\cdot$  (VON GUNTEN, 2003).

A produção dos radicais hidroxila em meio alcalino ocorre a partir de inúmeras reações mostradas a seguir. Na etapa de iniciação ocorre a reação entre o  $O_3$  e a  $OH^-$  formando produtos darão continuidade ao processo. As reações e suas constantes cinéticas são mostradas nas equações 3.1 a 3.6 (FORNI *et al.*, 1982; VON GUNTEN, 2003):





As reações de propagação envolvem a formação do radical de outras espécies radicalares:



A reação 3.6 é muito rápida e merece atenção quando no meio existem poucos sequestrantes de radicais hidroxila (i.e, carbonato, bicarbonatos), uma vez que sua ocorrência em larga escala poderá acarretar no consumo excessivo tanto do  $\text{O}_3$  quanto dos radicais  $\cdot\text{OH}$  e assim, restringir a capacidade de oxidação do sistema.

Com o objetivo de aumentar a taxa de formação dos radicais hidroxila, o peróxido de hidrogênio pode ser adicionado ao meio reacional, que irá reagir com o ozônio de acordo com a Equação 3.7 (GAGO-FERRERO *et al.*, 2013), que se processa mais rapidamente do que a reação entre o  $\text{O}_3$  e a  $\cdot\text{OH}$  e, por isso a introdução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao meio reacional é interessante (HOIGNÉ *et al.*, 1985).



Assim, a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em concentrações apropriadas pode acarretar na maior eficiência de degradação do contaminante, como foi observado por vários autores (DE WITTE *et al.*, 2009; GAGO-FERRERO *et al.*, 2013). O reagente, quando em excesso no meio, pode agir como sequestrante de radicais hidroxilas, ocasionando o consumo dos agentes oxidantes capazes de reagir eficientemente com a MO, o que diminui a eficiência do processo. Desta maneira, um estudo da concentração ótima de peróxido de hidrogênio a ser adicionada no processo de tratamento se faz necessária como observado por (BOTTREL *et al.*, 2015).

A eficiência da degradação de matéria orgânica pelo ozônio em meio aquoso pode ser afetada por diversos fatores dentre os quais se citam: o tempo de reação, geometria do reator, tipo de injeção do gás no reator, tamanho das bolhas do gás, concentração de ozônio e características

da água a ser tratada (presença de sequestrantes de radicais e ozônio, como carbonatos, fosfatos, ácidos húmicos, etc.), temperatura e pH do meio reacional (que influencia diretamente a decomposição do gás oxidante) (GOTTSCHALK *et al.*, 2009).

Outra variante da técnica de ozonização a ser considerada é o sistema O<sub>3</sub>/UV, que consiste no processo conduzido em presença de luz UV de comprimento de onda 254 nm. O processo é iniciado pela fotólise do ozônio, como mostra a Equação 3.8 (GOTTSCHALK *et al.*, 2009).



Considerando os componentes do sistema em questão de maneira isolada, a oxidação da matéria orgânica no sistema UV/O<sub>3</sub> pode ocorrer através: (i) da fotólise direta, quando a energia que incide na molécula alvo seja grande o suficiente para promover sua quebra; (ii) reação com o ozônio via mecanismo direto, previamente mencionada e (iii) via oxidação direta pelo peróxido de hidrogênio. Porém, a combinação dos três reagentes, O<sub>3</sub> e luz UV fornecidos ao sistema e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formado, contribuem para formação de radicais hidroxila, o que confere um efeito sinérgico ao processo.

Segundo Staehelin and Hoigné *apud* BELTRÁN *et al.*, 1994, na presença de luz UV, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é quebrado de forma heterolítica e forma radicais hidroxila como mostra a Equação 3.9:



Adicionalmente, outras reações, representadas pelas equações 3.10-3.14, contribuem para a formação dos radicais hidroxila no meio:



As Equações 4.15 e 4.16 representam as reações de terminação:



Constata-se que o mecanismo de formação dos  $\text{HO}^\bullet$  no sistema UV/ $\text{O}_3$  se difere do processo  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  pela etapa inicial de formação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  in situ e sua fotólise e caso seja passível de ocorrência, a fotólise direta do contaminante orgânico (GOTTSCHALK *et al.*, 2009).

A fotólise é eficiente na conversão do  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{HO}^\bullet$  (Equação 3.9), porém o  $\text{O}_3$  possui coeficiente de extinção consideravelmente maior a 254 nm maior ( $\epsilon_{254} = 3300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) do que o peróxido de hidrogênio ( $\epsilon_{254} = 18,6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) no mesmo comprimento de onda, o que faz com que reação iniciada pela fotólise do  $\text{O}_3$  seja mais eficiente na formação dos radicais. Teoricamente, a fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$  possui um rendimento de 0,09  $\text{HO}^\bullet$  formado por fóton incidido, enquanto esse valor para a reação fotoquímica do  $\text{O}_3$  nas mesmas condições fornece 2  $\text{HO}^\bullet$  formado por fóton incidido (GOTTSCHALK *et al.*, 2009).

Comparativamente, ao processo UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , que não conta com esse mecanismo adicional, o sistema  $\text{O}_3/\text{UV}$  demanda menos tempo de tratamento para obtenção do mesmo rendimento em termos de produção de radicais hidroxila. Apesar disso, deve-se ainda considerar as reações de sequestro de radicais hidroxila as quais ocorrem quando há grande quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ainda a recombinação de radicais no sistema o que, apesar de todas as vantagens acima mencionadas, pode comprometer a eficiência do processo.

### 3.4.2 Processo Fenton

O processo Fenton baseia-se na formação de radicais hidroxila através da reação entre sais ferrosos e peróxido de hidrogênio de acordo com a Equação 3.17 (TARR, 2003).



Na etapa mais importante da reação de Fenton ocorre a formação do radical hidroxila de acordo com a Equação 3.17. 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 representada pelas Equações 3.18 a 3.23 (TARR, 2003):



Através das Equações químicas 3.18 a 3.22 é possível compreender a função do íon ferroso como catalisador do processo. A reação se processa enquanto o peróxido de hidrogênio estiver presente no sistema, a menos que reações adicionais resultem na formação de óxidos e hidróxidos de ferro que tornarão os íons ferrosos indisponíveis para reduzir o peróxido de hidrogênio. A reação representada pela Equação 3.23 ocorre ao final do processo, quando a concentração de substrato (matéria orgânica) é baixa (TARR, 2003).

A concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  no meio reacional é resultante de outros processos que envolvem o ferro. 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 (NEYENS e BAEYENS, 2003).

Reações paralelas envolvendo o peróxido de hidrogênio podem ocorrer durante o processo e conseqüentemente influenciar na disponibilidade de radicais hidroxila, principalmente quando o reagente, em excesso, atua como sequestrante desses radicais (Equação 3.23). Considerando que a reação representada pela Equação 3.19 possui constante de velocidade aproximadamente 10 vezes maior que a constante da reação da Equação 3.22, a taxa de geração de radicais hidroxila é maior do que seu consumo, fazendo com o que este radical apresente-se disponível para reagir com outras moléculas, a menos que haja concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  muito maior do que de contaminantes alvo (NEYENS e BAEYENS, 2003).

Quando os compostos orgânicos estão ausentes, a reação do radical hidroxila ocorre principalmente com o  $\text{Fe}^{2+}$  (Equação 3.22). A velocidade dessa reação é dez vezes maior do que da reação entre o  $\text{HO}^\bullet$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Eq. 3.23).

No sistema Fenton homogêneo o  $\text{Fe}^{2+}$  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.

O processo Fenton, do ponto de vista químico, pode ser representado basicamente pela reação estequiométrica de conversão do peróxido de hidrogênio a água, como mostra a Equação (Eq. 3.24) (WALLING e KATO, 1971)



A equação 3.24 também sugere que a presença  $\text{H}^+$  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).

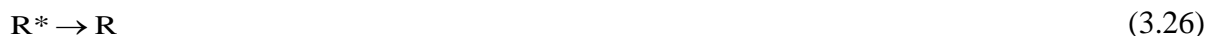
De acordo com a reação 3.24, a relação estequiométrica da reação  $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$  é de 2:1. Porém, na presença de compostos orgânicos, o  $\text{Fe}^{2+}$  compete com as moléculas do meio reacional pelos radicais hidroxila (3.22), fazendo com que essa relação seja diminuída. Isto ocorre porque os íons ferrosos atuam não só como catalizadores, mas também como reagentes (NEYENS e BAEYENS, 2003).

Ao final do processo, na etapa de neutralização, ocorre formação de quantidade significativa de lodo, o que consiste na principal desvantagem 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

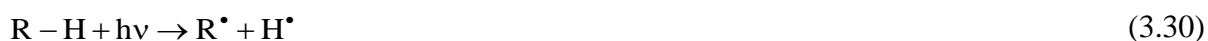
### 3.4.3 Fotólise

Dentre vários processos existentes para destruição de substâncias tóxicas em meio aquoso, citam-se a biodegradação, hidrólise, fotodegradação, sendo que a última possui mecanismos importantes para degradação de compostos aromáticos, hidrocarbonetos halogenados e agrotóxicos, que ocorrem via fotólise direta ou indireta.

No mecanismo direto, a molécula alvo parte absorve energia fornecida ao sistema, que é suficiente para promover a quebra da molécula, como esquematizam as Equações 3.25-3.27 .



Na fotólise indireta, uma espécie intermediária chamada fotosensibilizador, absorve energia luminosa, que promove seu elétron da banda de valência para a banda de condução, tornando possível sua transferência para outras espécies, como o O<sub>2</sub>, o que desencadeará a formação de espécies radicalares, capazes de degradar os contaminantes orgânicos presentes no meio. As Equações 3.28 a 3.31 esquematizam o processo (OLLER *et al.*, 2011) (TARR, 2003).



No caso de águas naturais, os nitratos, ácidos húmicos e fúlvicos agem como fotosensibilizadores, o que permite a ocorrência da fotólise no meio aquático, considerando a presença de luz (TARR, 2003).

Considerando as vantagens do uso da fotólise no tratamento de águas e efluentes, citam-se a praticidade e não geração de lodo.

#### 3.4.4 Foto Fenton

A reação de Fenton, quando combinada com radiação ultravioleta (UV), pode aumentar a eficiência da degradação dos poluentes orgânicos devido a diversos fatores, dentre os quais citam-se: (i) regeneração do Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>; (ii) reações fotoquímicas dos complexos formados por íons de Fe<sup>2+</sup> e intermediários da degradação com substratos orgânicos e (iii) fotólise do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equação 3.16), como pode ser observado na Equação da reação de Fenton (Equação 3.19) já apresentada nas reações (Equações 3.32-3.35) a seguir (DANTAS *et al.*, 2010).





Além da maior eficiência de degradação de poluentes, uma vantagem da utilização do foto Fenton é a menor geração de lodo químico, quando comparado ao processo de Fenton tradicional e como desvantagem podem ser considerados o maior consumo energético Na geração da radiação UV e no custo da lâmpada utilizada.

O estudo detalhado do processo foto Fenton é importante, pois assim como no processo Fenton, no foto-Fenton a dosagem ótima de reagentes também é fundamental para a eficácia e garantia de uma boa relação custo-benefício do tratamento, que varia de acordo com o tipo e características da solução a ser tratada. O aumento da concentração de ferro no sistema aumenta a velocidade da reação. Essa relação, porém, não é proporcional, pois o ferro em excesso pode inibir a dispersão da radiação no meio reacional, além de funcionar como sequestrante de radicais formados e gerar lodo em excesso ao final do tratamento. A otimização da dosagem de ferro deve ser realizada para cada efluente e levar em conta a geometria do reator utilizado (MALATO *et al.*, 2009).

A dosagem ótima de peróxido de hidrogênio também deve ser estudada, pois dosagens baixas podem interferir na eficiência das reações e, dosagens excessivas contribuem para gastos desnecessários e competições por radicais hidroxilas. A temperatura da reação também influencia no processo de tratamento, sendo que seu aumento favorece as cinéticas de reações até o ponto onde o peróxido é consumido sem formação de espécies oxidantes eficientes (MALATO *et al.*, 2009; PEREIRA *et al.*, 2014).

Os processos Fenton e foto Fenton são variantes dos POAs bastante estudadas. Os primeiros relatos do uso do reagente de Fenton são da década de 1960, porém apenas após 1990, foi relatado o uso do processo em presença de luz e, desde então, o número de publicações a respeito do processo têm aumentado significativamente, sendo que nos últimos anos o processo foto Fenton utilizando energia solar ganhou maior destaque comparativamente ao sistema irradiado artificialmente (MALATO *et al.*, 2009).

O uso da energia solar no processo Fenton é interessante devido à capacidade de complexos solúveis de ferro-hidróxidos e ferro-ácidos orgânicos de absorverem luz na faixa de comprimento de onda do visível, que compõe a maior parte do espectro da luz solar recebida na superfície terrestre. Em outros processos fotocatalíticos, as espécies envolvidas, o processo foto Fenton é bastante eficiente no que se diz respeito à disponibilização de radicais necessários para os processos de oxidação dos contaminantes (MALATO *et al.*, 2009).

Dentre os inconvenientes do processo, podem-se citar a presença de íons fosfato que podem promover a precipitação do ferro, íons halogenados e sulfatos que formam complexos com o ferro, que alteram a atividade do catalisador ou promovem a formação de outros radicais com menor potencial de redução do que os radicais hidroxila. Ressalta-se que a formação desses complexos é altamente dependente do pH e da concentração dos íons em solução.

Bottrel *et al.* (2014) realizaram o estudo da degradação da ETU em soluções aquosas através dos processos de oxidação avançada Fenton e foto Fenton. O processo Fenton não apresentou resultados satisfatórios, com mineralização máxima 29%, nas melhores condições ensaiadas. Porém o mesmo não ocorreu nos ensaios foto Fenton e no sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que apresentaram eficiências de remoção da ordem de 70% e 90%, respectivamente.

A TAB 3.4 mostra alguns trabalhos sobre o uso de POAs na remoção de agrotóxicos em meio aquoso e ressalta informações relevantes obtidas nos estudos referenciados.



**Tabela 3.4** Estudos envolvendo o uso de POAs na remoção de agrotóxicos segundo a literatura referenciada

Processo(s) testado(s)	Composto(s) avaliado(s)	Observações relevantes	Referências
Fenton homogêneo/ Fenton heterogêneo	Clorfenvinfós	Os ensaios foram realizados em soluções aquosas do contaminante na concentração 100 mg.L <sup>-1</sup> . Os autores verificaram que o aumento da temperatura influencia positivamente do processo. A 70° foi obtida uma eficiência de mineralização de 35% e completo desaparecimento do composto com apenas 5 minutos de reação. O trabalho avaliou também o uso depósito da rede de abastecimento, rico em ferro, como catalisador heterogêneo do sistema e obtiveram, ao final de 4h de reação, uma remoção de 93% do contaminante.	(OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2014)
O <sub>3</sub> , UV, O <sub>3</sub> /UV, Fenton,UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , foto Fenton	Carbofuran	A constante cinética de degradação do agrotóxico foi determinada segundo o modelo de pseudo primeira ordem. Nos processo combinados com luz UV foram obtidos maiores valores para as constantes cinéticas. O processo foto Fenton apresentou-se mais eficientes do que os demais sistemas testados e, dentre esses, o processo Fenton foi o menos eficiente.	(JAVIER BENITEZ <i>et al.</i> , 2002)
Foto catálise heterogênea e foto Fenton, ambos assistidos por radiação solar.	diuron, imidaclopride, formetanato and metomil	Os estudos foram realizados em um planta piloto composta por reatores solares com coletores parabólico em soluções de imidaclopride, formetanato and metomil a 50 mg/L e diuron a 30 mg/L. As concentrações dos catalisadores utilizadas nos dois sistemas avaliados foram: 200 mg.L <sup>-1</sup> de TiO <sub>2</sub> e 2,8 mg/L de Fe <sup>2+</sup> ; a concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> no valor constante de 510 mg.L <sup>-1</sup> . O processo na presença de ferro demonstrou maior eficiência em comparação à reação com TiO <sub>2</sub> tanto na degradação quanto na mineralização dos compostos. Nas condições ensaiadas, foram obtidos 90% de mineralização e total remoção dos contaminantes nos dois processos testados em até 400 minutos.	(MALATO <i>et al.</i> , 2002)

continuação...

Processo(s) testado(s)	Composto(s) avaliado(s)	Observações relevantes	Referência
Fotocatálise e foto Fenton solar combinados com processo aeróbio com biomassa imobilizada	Metomil, Dimetoato, Oxamil, Cimoxanil and Pirimetanil	A concentração dos pesticidas utilizada nos testes foi de 50 mg.L <sup>-1</sup> . O processo foto Fenton foi mais eficiente na degradação e mineralização dos contaminantes. As concentrações de Fe <sup>2+</sup> testadas foram 55 e 20 mg.L <sup>-1</sup> e a concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mantida constante entre 200 e 500 mg.L <sup>-1</sup> .. Foi obtida uma eficiência de 85% de remoção de COT no sistema foto Fenton solar/ tratamento biológico, sendo 23% no POA e 62% no processo aeróbio com biomassa imobilizada.	(OLLER <i>et al.</i> , 2007)
Ozonização, fotocatalise heterogênea e ozonização fotocatalítica	Diuron	A ozonização fotocatalítica não foi vantajosa em termos de remoção do contaminante quando comparada com o processo de ozonização, porém, em termos de remoção de COT, o primeiro processo se mostrou vantajoso. Fluxo de O <sub>2</sub> = 0,5 L.min <sup>-1</sup> , reator de 1L. concentração do contaminante 10 mg.L <sup>-1</sup> . O contaminante se mostrou pouco reativo com o O <sub>3</sub> , sendo o mecanismo indireto reportado como responsável por 99% da degradação do contaminante no sistema avaliado.	(SOLÍS <i>et al.</i> , 2016)

### 3.5 **Identificação de produtos de degradação de contaminantes orgânicos**

O conhecimento dos produtos da oxidação de micro-contaminantes em diferentes processos de tratamento de água ou efluentes, bem como no ambiente é de extrema importância e deve ser considerado em estudos que envolvam a detecção desses compostos e avaliação de tecnologias de remediação.

No que diz respeito à identificação de espécies química, a Espectrometria de Massas (MS – *Mass Spectrometry*) é uma técnica analítica amplamente empregada e muito vantajosa devido às características inerentes ao método, dentre as quais se destacam as elevadas seletividade e sensibilidade analíticas. O uso da técnica permite a identificação e quantificação, quando utilizada acoplada à cromatografia, de substâncias orgânicas ou inorgânicas presentes em diversas matrizes (sólidos, líquidos ou gases), além de auxiliar na elucidação da estrutura das moléculas.

O princípio de funcionamento de um espectrômetro de massas baseia-se na detecção de íons selecionados de acordo com a sua razão massa/ carga ( $m/z$ ), sendo  $m$  a massa em  $z$  (massa atômica em Dalton (Da)). Para obtenção do espectro de massas de determinado compostos, a amostra primeiramente é introduzida no equipamento, que posteriormente segue as etapas de: (i) a ionização das espécies; (ii) separação dos íons de acordo com a sua razão  $m/z$  através passagem pelo analisador de massas e (iii) detecção, onde a contagem dos íons é transformada em um sinal com magnitude geralmente normalizada em relação ao sinal mais abundante, é plotada em função dos respectivos  $m/z$  (PARÉ e YAYLAYAN, 1997).

Das diversas fontes de ionização existentes, que devem ser escolhidas principalmente de acordo com as características do analito citam-se: Ionização por Elétrons (*EI – Electron Ionization*) e Ionização Química (*CI – Chemical Ionization*), adequadas para a fase gasosa; [*Electrospray (ESI)*, *Thermospray*, *Ionização Química a Pressão Atmosférica (APCI – Atmospheric Pressure Chemical Ionization)*, *Plasma*] para a fase líquida; e para a fase sólida (Ionização e Dessorção por Laser Assistida por Matriz (*MALDI – Matrix Assited Laser Dessorption Ionization*), Íons Secundários (*SI – Secondary Ions*), Dessorção por Plasma (*PD – Plasm Dessorption*)). Em relação à energia transferida durante a ionização, algumas técnicas promovem extensiva fragmentação (EI, por exemplo) e outras são mais brandas que produzem espécies que não dissociadas, como é o caso da ESI, onde a ionização é obtida

através da protonação ou desprotonação, ou ainda pela adição de outros íons como  $K^+$ ,  $Na^+$  e  $Cl^-$  formando adutos. As espécies observadas são chamadas protonadas  $[M+H]^+$ , desprotonadas  $[M-H]^-$  ou de íons adutos de sódio  $[M+Na]^+$ , etc. Esse tipo de ionização é realizado a pressão atmosférica e produz íons gasosos a partir a solução inserida através de um capilar, ao qual uma tensão elétrica elevada é aplicada, após a ionização as espécies seguem para o analisador de massas.

O uso da espectrometria de massas acoplada a técnicas cromatográficas, em fase líquida ou gasosa, não só viabiliza a quantificação dos analitos como facilita a identificação dos subprodutos, uma vez que promove a separação dos compostos presentes na amostra fazendo com que os espectros referentes a cada pico seja observado individualmente, o que não ocorre nos métodos de infusão direta.

A identificação de subprodutos que possuem elevada pressão de vapor é realizada principalmente via cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS) utilizando ionizado por impacto de elétrons. No caso de analitos não voláteis, a análise deve precede uma etapa de derivatização. Análises de compostos em fase aquosa via GC requer pré-tratamento das amostras, que envolve etapas de extração e concentração e que acarretam em perdas de analito no processo. Assim, o uso da cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas, em muitos casos pode ser uma técnica vantajosa. A técnica permite a separação e identificação de compostos altamente polares (geralmente subprodutos de oxidação química ou biológica possuem essa característica), substâncias instáveis termicamente e ou pouco voláteis.

Devido à possibilidade de formação de intermediários tóxicos, cada vez mais estudos envolvendo a investigação dos subprodutos de degradação de agrotóxicos em matriz aquosa são reportados na literatura científica. Calza *et al.* (2008) investigaram os subprodutos dos agrotóxicos organofosforados via LC-MS e propuseram os diferentes mecanismos de degradação dos contaminantes. (CHELME-AYALA *et al.*, 2010a) elucidaram o mecanismo de degradação dos herbicidas bromoxinil e da trifluralina, em meio aquoso, durante o processo de ozonização através da técnica de espectrometria de massas com ionização por *eletrospray*. No estudo de Kiss *et al.* (2007) foram investigados os subprodutos da fotodegradação de triazinas (prometrin, terbutrin) em meio aquoso utilizando radiação UV via CG/MS.

## 4 REMOÇÃO DA ETU POR OXIDAÇÃO BIOLÓGICA

### 4.1 Introdução

A degradação de micro-contaminantes em reatores biológicos pode ocorrer via processos químicos, físicos ou biológicos, sendo os dois primeiros abióticos ou independentes do metabolismo de micro-organismos presentes nas unidades de tratamento.

No caso dos contaminantes orgânicos sintéticos, o processo de biodegradação pode ser limitado pela própria toxidez do composto aos micro-organismos e, além disso, o processo é limitado do ponto de vista cinético devido às baixas concentrações desses contaminantes, geralmente encontradas em sistemas aquáticos ou até mesmo em Estações de Tratamento de Esgoto. Segundo Joss *et al.* (2004), a maior parte dos micro-contaminantes apresentam cinética de biodegradação de pseudoprimeira ordem, o que significa que a taxa de transformação biológica é diretamente proporcional à concentração dos compostos presentes na fase líquida e a concentração da biomassa no meio reacional, em excesso, é considerada constante. A Equação 5.3 mostra a Equação que descreve a cinética de degradação biológica.

$$\frac{dC_i}{dt} = k_{bio} \cdot SS \cdot C_{i,L} \quad (5.3)$$

na qual:

$C_i$  = concentração total do composto  $i$  ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$t$  = tempo (d)

$K_{bio}$  = constante de biodegradação do composto  $i$  ( $\text{L}\cdot\text{g}_{ss}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )

$SS$  = concentração de sólidos totais no lodo ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$C_{i,L}$  = concentração do composto  $i$  dissolvido na fase líquida ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

A proporcionalidade é definida pela constante de biodegradação ( $K_{bio}$ ), obtida por meio de ensaios de laboratório realizados para a determinação dos termos da Equação 5.3.

Joss *et al.* (2006) propuseram a seguinte classificação dos micro-contaminantes quanto ao grau de biodegradabilidade:

- compostos com o  $K_{bio} < 0,1 \text{ L}\cdot\text{g}_{SS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  não apresentam remoção satisfatória pelo mecanismo de biodegradação, sendo a eficiência máxima  $< 20 \%$  para compostos com grande tendência para a sorção ( $\log K_d > 3$ );
- Compostos com o  $K_{bio}$  entre  $0,1$  e  $10 \text{ L}\cdot\text{g}_{SS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  devem ser parcialmente biodegradados (eficiência entre  $20$  e  $90 \%$ );
- compostos com  $K_{bio} > 10$  espera-se uma boa remoção biológica (acima de  $90 \%$ ), sendo a eficiência dependente do regime hidráulico do reator (melhores remoções para reatores de fluxo em pistão). O impacto positivo da aproximação do reator ao regime hidráulico de fluxo em pistão foi menos significativo para compostos com grande tendência para a sorção.

Segundo a revisão da literatura realizada por Aquino *et al.* (2013), há uma ampla variação nas eficiências de remoção relatadas na literatura para diferentes micro-contaminantes e processos de tratamento, porém, há uma convergência para baixas eficiências de remoção de dos compostos com menores tendências de adsorção nos filtros biológicos percoladores (FBP) e eficiências intermediárias ou elevadas para maioria dos compostos em sistemas naturais de tratamento (lagoas de estabilização e alagados construídos). Os autores concluem que provavelmente os maiores valores de tempo de detenção hidráulica (TDH) e a maior exposição à luz solar verificadas nos processos naturais favorecem os mecanismos de biodegradação e fotodegradação dos micro-contaminantes. No caso dos FBP, que são sistemas de tratamento compactos com baixos valores de TDH, os autores observaram maiores eficiências de remoção apenas para os compostos que apresentam maior tendência de sorção e valores de  $K_{bio}$  elevados, uma vez que o tempo de contato dos contaminantes sorvidos na biomassa consiste em um fator determinante para a remoção dos contaminantes avaliados nos processos biológicos.

Kock-Schulmeyer *et al.* (2013) estudaram a ocorrência e comportamento de 22 pesticidas em estações de tratamento de esgoto de três ETEs localizadas no nordeste da Espanha que recebem efluentes domésticos e águas advindas do escoamento urbano. As ETEs avaliadas se diferenciavam nos graus de tratamento empregados, dimensão e tipologia de efluentes recebidos (industrial e doméstico). A ETE-A realizava os tratamentos primário, secundário (biológico aeróbio) e terciário (coagulação, floculação, filtração e micro-filtração), a ETE-B possuía apenas os tratamentos primário e secundário (biológico aeróbio) e finalmente a ETE-C realizava tratamentos primário e secundário (biológico aeróbio) com remoção de nutrientes. A remoção dos agrotóxicos avaliados nas três ETEs avaliadas foi considerada baixa e, dentre

elas, a ETE-A, que possuía o tratamento terciário, apresentou maiores eficiências. Os agrotóxicos que apresentaram resultados de remoção não satisfatórios foram a atrazina, malation, isoproturona e bentazona e no caso desses compostos, foram detectadas maiores concentrações ao final dos tratamentos, fato que os pesquisadores atribuem às transformações ocorridas e possível recombinação de intermediários formando novamente os compostos de origem, adsorção e posterior dessorção no material suspenso ou, possíveis problemas na amostragem ou oriundos da técnica analítica utilizada, uma vez que a matriz complexa pode interferir no sinal obtido na análises cromatográficas. Os autores encontraram ainda, concentrações relativamente altas de alguns pesticidas nas águas residuárias avaliadas (maior que 684 ng/L para o diazona) e constataram elevada persistência destes durante os tratamentos empregados. Com base no estudo, os autores concluem que a contaminação do ambiente aquático por agrotóxicos em áreas urbanas não deve ser negligenciada.

Singer *et al.* (2010), estudaram a remoção de 18 agrotóxicos dentre os quais: diazona, diurona, atrazina, isoproturona e mecopropo e 8 intermediários (ex: monometildiurona), em ETE após o tratamento secundário composto pelo sistema de lodos ativados com tratamento terciário (filtração em leito de areia) e obtiveram, para a maioria dos compostos, menos de 50% de remoção, sendo que o mecopropo apresentou remoção negativa. O estudo envolveu o também o monitoramento dos compostos nos corpo receptor a montante e a jusante do lançamento do efluente da referida ETE. Foi observado o aumento da concentração de alguns dos agrotóxicos avaliados a jusante do lançamento, o que evidencia a contaminação do corpo hídrico, mesmo após o tratamento biológico das águas residuárias.

Stamatis *et al.* (2010) estudaram a ocorrência e remoção de fungicidas em ETE municipal com tratamentos primário, secundário e terciário (filtração em filtro de areia e cloração) e, com exceção do triadimetona, todos os compostos avaliados apresentaram baixas remoções sendo: entre 31–49% após tratamento primário e secundário e, após tratamento terciário, entre 22–39%. No processo completo foram obtidas eficiências de remoção entre 46–68%.

No que se diz respeito ao estudo da degradação biológica de agrotóxicos em sistemas naturais, Mercurio *et al.* (2014) avaliaram a persistência do herbicida glifosato em água do mar através da simulação, em laboratório, das condições do meio com populações bacterianas nativas de água do mar litoral da Austrália. No estudo os autores determinaram que o tempo de meia vida do glifosato, a 25° C e em ambiente com pouca exposição à luz, é de 47 dias. No escuro, o tempo de meia vida foi de 267 dias, também a 25° C e, na temperatura de 31°C

esse tempo aumentou para 315 dias, também considerando o ensaio realizado na ausência de luz. O ácido aminometilfosfônico, produto da transformação microbiana do glifosato, foi detectado em todas as condições ensaiadas, o que confirmou que a degradação foi mediada pela comunidade microbiana nativa. Os autores concluem que o herbicida é moderadamente persistente em água do mar em presença de luz e, em ambientes escuros, o composto pode ser considerado persistente.

Galassi *et al.* (1996), estudaram a biodegradação do herbicida alaclor em meio aquoso através de ensaios de laboratório onde os reatores de teste foram inoculados com sólidos suspensos do rio Olona, localizado próximo a áreas agrícolas no nordeste da Itália. Os autores sugeriram que os micro-organismos, devido à comprovada contaminação por herbicidas no corpo hídrico em questão, estaria adaptada ao herbicida e concluíram também que a biodegradação do agrotóxico foi muito lenta nas condições ensaiadas e confirmaram a presença de vários metabolitos encontrados em outros estudos como, por exemplo, a 2,6-dietilanilina. Os autores ressaltaram a importância dos estudos de metabolitos dos agrotóxicos, uma vez que tais compostos podem causar mais danos do que seus precursores. Nesse estudo é citada a DEA (2,6-dietilanilina), que possui alta solubilidade em água e assim, maior mobilidade no ambiente, o que confere maiores riscos ambientais.

Santos *et al.* (2014), avaliaram o comportamento do antibiótico norfloxacino em processos de tratamento biológicos aeróbio e anaeróbio, simulados em laboratório. A porcentagem de remoção do contaminante no processo lodos ativados simulado foi de 12% e, na simulação do processo anaeróbio, a remoção foi de 18%, ambos ensaios realizados sem aclimação do lodo. Os autores atribuem a menor eficiência do sistema aerado à maior toxicidade do antibiótico aos micro-organismos aeróbios. No ensaio realizado com aclimação do lodo, houve incremento na concentração do antibiótico, o que os autores atribuíram à ocorrência da lise celular e consequente liberação do composto no meio.

Em estudos que objetivam a remoção dos micro-contaminantes em efluentes ou outras matrizes aquosas, são comuns os estudos de POAs combinados com sistemas biológicos (LAPERTOT *et al.*, 2006; BALLESTEROS MARTÍN *et al.*, 2009). Oller *et al.* (2011), em sua revisão da literatura sobre o tema, demonstra que muitos autores consideram o uso de POAs caro, quando se visa à completa mineralização dos contaminantes. Contudo, o uso do processo apenas como pré tratamento, em muitos casos, viabiliza sistemas biológicos, considerados de menor custo.



Não foram encontrados trabalhos sobre o comportamento de EBDCs em sistemas de tratamento biológicos, provavelmente devido à sua instabilidade e curto tempo de meia vida. Seus metabólitos considerados persistentes, como a ETU, também não foram avaliados, fato que justifica o presente estudo.

## **4.2 Objetivos geral e específicos**

Avaliar a oxidação biológica para a degradação e mineralização da ETU em meio aquoso.

Como objetivos específicos destacam-se:

- ✓ avaliar a cinética de oxidação biológica da ETU em um reator biológico aeróbio de bancada;
- ✓ avaliar a influência da ETU na remoção da matéria orgânica durante o processo de degradação biológica aeróbia;

### **4.3 Material e métodos**

#### **4.3.1 Metodologias analíticas**

##### **4.3.1.1 Medida de pH**

O pH foi medido potenciométricamente utilizando um eletrodo combinado de vidro e prata/cloreto de prata. O potenciômetro (Quimis 400A) foi calibrado com soluções tampão de pH 11,0; 7,0 e 4,0 conforme indicado pelo *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

##### **4.3.1.2 Carbono Orgânico Total (COT)**

As análises de COT foram realizadas no DESA/ UFMG no o equipamento TOC-V-CPN Total Organic Carbon Analyser da marca *Shimadzu*.

##### **4.3.1.3 Análise da ETU**

A quantificação da ETU nos ensaios de biodegradabilidade, foto Fenton solar e ozonização com radiação UV-C, reportadas nesse trabalho, foram realizadas no DESA/UFMG no cromatógrafo *UPLC Shimadzu Serie Prominencie* com detector UV acoplado ao espectrômetro de massas *MS Bruker micrOTOF – QII* com injeção via *eletrospray*. Sendo assim, a metodologia descrita no presente item será mencionada nos demais capítulos.

É válido ressaltar que muitos autores descrevem metodologias para análise de ETU via LC/MS, principalmente em amostras de alimentos (TRAN *et al.*; BLASCO *et al.*, 2004; BONNECHÈRE *et al.*, 2011; RIPOLLÉS *et al.*, 2012). A partir do estudo das metodologias instrumentais referenciadas, foi proposta, para fins de análise das amostras geradas nos ensaios realizado nesse trabalho, o método descrito a seguir. É importante mencionar que as amostras não foram previamente submetidas à procedimentos de extração e concentração.

A TAB 4.1 sumariza os principais aspectos metodológicos adotados:

**Tabela 4.1** Principais aspectos metodológicos para quantificação da ETU via UFLC/MS:

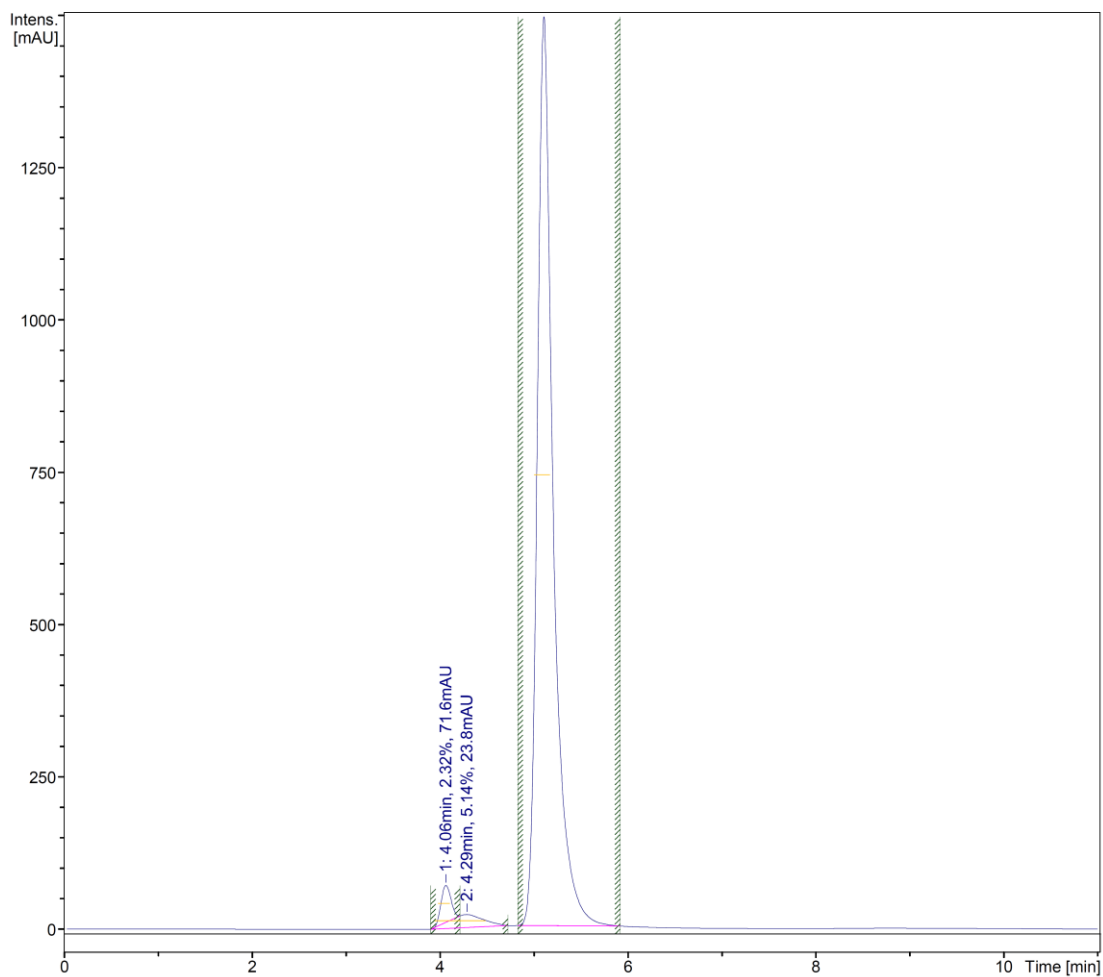
Coluna	HPLC ECLIPSE PLUS RRHD C18 2,1 X 100MM X 1,8UM. Marca Agilent HP®
Eluentes	A: metanol 10% B: água ultra pura Condições isocráticas: 10% de A e 90 %B
Temperatura da coluna	25° C
Fluxo	0,150 mL.min <sup>-1</sup>
Volume de injeção	20µL
Voltagem do capilar do <i>eletrospray</i>	5,5 kV
Gás de nebulização	N <sub>2</sub>
Temperatura do capilar	300° C

A quantificação da ETU foi realizada através dos cromatogramas obtidos no detector UV, em comprimento de onda 232 nm. O Limite de detecção foi de 0,1 mg.L<sup>-1</sup>, concentração na qual a relação sinal ruído se mantém maior que 3 (BRITO). Os dados foram processados no *software HyStar PP Version 3.2.44.0 (Bruker Daltonics®)*. A FIG. 4.1 apresenta, como exemplo, um cromatograma obtido através da análise do padrão na concentração de 20 mg.L<sup>-1</sup> e a FIG. 4.2 mostra a curva de calibração utilizada para determinação da concentração da ETU. No capítulo 7 serão detalhados os parâmetros relativos às detecções no *TOF/MS*.

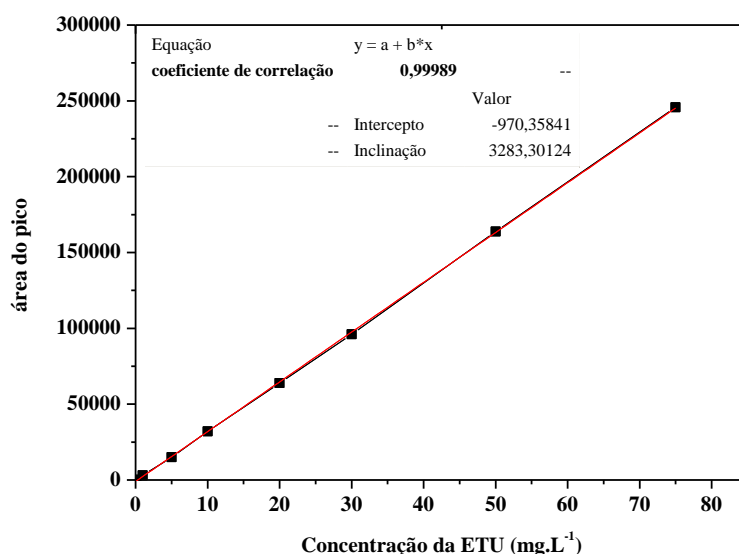
**Figura 4.1** Cromatograma obtido via UPLC-UV, na análise da solução de ETU na concentração de 20 mg.L<sup>-1</sup>.

Total Chromatogram Runtime: 11.12 min

Signal 1: UV (232.0nm)



**Figura 4.2** Curva de calibração obtida a partir das análises cromatográficas dos padrões via UPLC-UV.



### 4.3.2 Métodos experimentais

#### 4.3.2.1 Ensaios de oxidação biológica aeróbia da ETU

Os ensaios de oxidação biológica aeróbia da ETU foram realizados utilizando o método de *Zahn Wellens* (OECD, 1992) modificado. O objetivo desse ensaio não foi determinar a biodegradabilidade da solução de ETU, como propõe a metodologia referenciada, mas sim avaliar a influência da ETU na oxidação biológica da matéria orgânica em um reator aeróbio, conforme descrito por (SANTOS *et al.*, 2014).

No ensaio de *Zahn Wellens* modificado o lodo utilizado como fonte de biomassa foi coletado na etapa de recirculação do sistema de lodos ativados convencional da ETE Arrudas, localizada no município de Belo Horizonte-MG, Brasil. O lodo foi pré-condicionado por meio de sucessivas etapas de lavagem com a solução mineral descrita a seguir; seguidas por sedimentação, a fim de concentrar a biomassa. A concentração de biomassa do lodo foi estimada por metodologia gravimétrica (APHA, 2005) de medição de sólidos suspensos voláteis (SSV). O lodo foi utilizado em um período de 6 horas após coleta. Após a determinação do teor de SSV do lodo pré-condicionado, foi adicionada uma quantia suficiente para obtenção de cerca de  $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de biomassa em cada reator.

As soluções minerais de micro e macronutrientes (a, b, c e d) foram preparadas de acordo com a TAB 4.2, a partir de quatro soluções estoques de nutrientes (a, b, c, d). Para preparar cada litro de solução mineral, misturou-se 10 mL da solução (a) com 800 mL de água deionizada

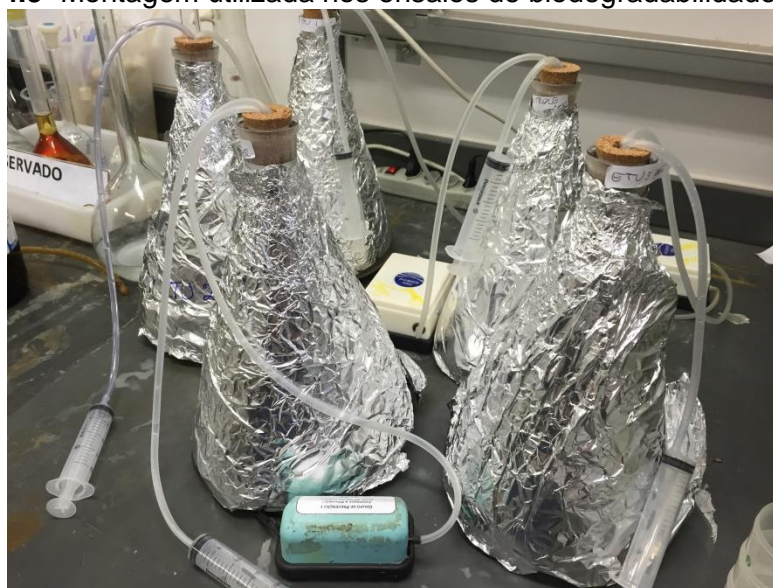
em balão volumétrico de 1L, adicionou-se posteriormente 1 mL de cada uma das demais soluções (b, c, d) e, por último, completou-se o volume para um litro com deionizada. A adição de uma gota de HCl concentrado a cada litro de solução estoque (a, b, c, d) garantiu a possibilidade do seu uso no dia seguinte ao preparo (OECD, 1992) .

**Tabela 4.2-** Composição de cada solução estoque de micro e macro nutrientes para a preparação da solução de meio mineral utilizada pela método de *Zahn Wellens* e especificação dos reagentes.

Solução estoque	Nutriente	Concentração (g·L <sup>-1</sup> )
(a)	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	8,5
	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	21,75
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	33,4
	NH <sub>4</sub> Cl	0,5
(b)	CaCl <sub>2</sub>	27,5
	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	36,4
(c)	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	22,5
(d)	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,25

Os ensaios foram realizados em Erlenmeyers de 2L mantidos ao abrigo da luz e utilizando bombas de aeração com difusores porosos para introdução de ar no sistema. As montagens utilizadas nos experimentos são mostradas na FIG 4.3 a seguir.

**Figura 4.3-** Montagem utilizada nos ensaios de biodegradabilidade aeróbia.



Amostras controles foram preparadas com solução de glicose PA (*Sigma-Adrich*) na concentração de COT de 200 mg.L<sup>-1</sup> como única fonte de carbono, além de um ensaio na

ausência de glicose (branco nutrientes) e finalmente, um ensaio em presença do contaminante onde foi feita uma mistura de ETU (Marca: Fluka, grau de Pureza:98%), na concentração de 50 mg/L com glicose adicionada em quantidade suficiente para se obter uma solução final (ETU + glicose) na concentração de COT 200 mg.L<sup>-1</sup>. Assim, foram montados os seguintes sistemas:

- Ensaio oxidação biológica na presença de ETU: foram realizados em triplicata e em cada Erlenmeyer foram adicionados 1 litro de solução glicose + ETU 50mg/L, 500 mL da solução de nutrientes, e o lodo pré-condicionado (0,5 g/L). Os reatores foram montados a fim de se obter uma solução final com um valor teórico de COT, referentes à mistura ETU + glicose, igual a 200 mg/L

- Experimentos controle: preparados com 1 L de solução de glicose 750 mg.L<sup>-1</sup>, o que corresponde a um COT teórico de 200 mg/L, como única fonte de MO, e em seguida foram adicionados 500 mL da solução de nutrientes e o lodo pré-condicionado (0,5 g/L).

- Ensaio branco nutrientes: a fim de investigar possível contaminação da solução de nutrientes brancos foram preparados com 1 L de água destilada e em seguida foram adicionados 500 mL da solução de nutrientes e o lodo pré-condicionado (0,5 g/L).

A remoção da matéria orgânica foi acompanhada por meio de análises periódicas de Carbono Orgânico Total (COT) e a degradação da ETU através de análises cromatográficas. Todas as alíquotas retiradas ao longo do tempo foram previamente filtradas com papel filtro quantitativo faixa branca e posteriormente em membrana de celulose regenerada 0,45µm. O pH dos sistemas foi monitorado e soluções de NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 1 mol.L<sup>-1</sup> foram utilizados para manter o pH nos reatores em uma faixa neutra (6,5 - 7,5).

### **4.3.3 Investigação do processo de dessorção da ETU**

Com o objetivo de compreender os processos que envolvem a remoção da ETU nos sistemas biológicos, após 28 dias de acompanhamento dos reatores biológicos aeróbios, as amostras de lodo foram separadas das soluções presentes nos reatores por centrifugação e, posteriormente, colocados em erlenmeyers em contato com a solução aquosa mineral, na ausência de matéria orgânica, a fim de permitir o déficit de alimento e promover mecanismos de dessorção e/ou lise celular. Os experimentos foram acompanhados durante 15 dias onde foram retiradas alíquotas a cada 24 horas para quantificação da concentração de ETU a fim de verificar a



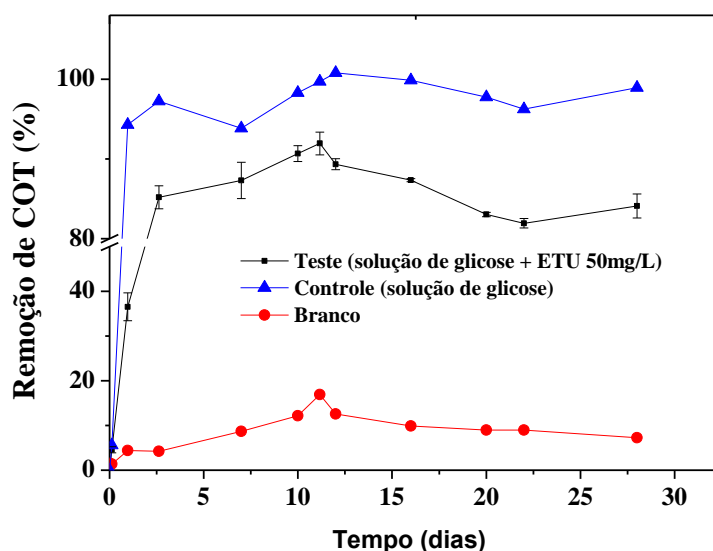
possibilidade de liberação desse composto pela biomassa presente nos reatores, caso o mesmo tenha sido adsorvido ou assimilado .

## 4.4 Resultados

### 4.4.1 Oxidação aeróbia da ETU

A FIG 4.4 mostra a porcentagem de remoção de COT nos testes de oxidação biológica da ETU e nos ensaios apenas com solução de glicose (controle)

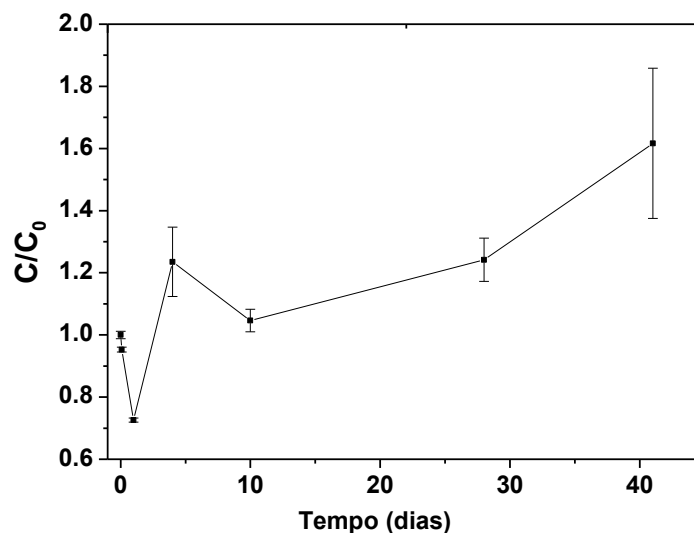
Figura 4.4- Remoção de COT nos ensaios de biodegradabilidade aeróbia.



Como pode ser observado na FIG 4.3, no ensaio realizado na presença de 50 mg/L de ETU, a velocidade de remoção de COT foi menor comparativamente ao ensaio controle (somente glicose). Ao final dos 28 dias as eficiências de remoção alcançadas foram de 99% e 84% para o teste controle e solução de ETU, respectivamente. Ressalta-se que o erro experimental foi relativamente baixo (< 3%), o que torna tal premissa mais confiável. Sendo assim, a presença da ETU, na concentração de 50 mg/L, interferiu negativamente na degradação da MO no sistema. Sendo assim, a presença do contaminantes em efluentes pode afetar sistemas de tratamento biológico aeróbios, bem como afetar processos de biodegradação natural em sistemas aeróbios aquáticos, em caso de contaminação de corpos hídricos próximos a áreas agrícolas.

A Fig 4.5 mostra os resultados das análises da concentração da ETU obtidas para os ensaios de oxidação deste contaminante em reatores biológicos aeróbios.

**Figura 4.5** – Monitoramento da concentração da ETU durante o ensaios de biodegradabilidade aeróbia



Através da análise do gráfico da FIG 4.5, observa-se o aumento da concentração do contaminante ao longo do tempo, fato que pode ser atribuído volatilização do solvente ao longo dos 40 dias, o que pode ter ocasionado a diminuição do volume do reator levando ao aumento da concentração da ETU em solução. A análise da amostra retirada com 2h e 24 h de ensaio evidencia um decaimento do analito (cerca de 30 %), o que pode estar relacionado à sorção do contaminante no lodo biológico, sendo posteriormente liberado no meio líquido. Observa-se também um maior desvio padrão da média nas triplicadas analisadas após 30 dias de ensaio, indicando que o método de análise pode ter sofrido interferência da matriz aquosa, o que poderia ter sido minimizado com a utilização da técnica de extração em fase sólida. Dessa forma, novos ensaios devem ser realizados a fim de se obter conclusões mais precisas acerca da degradação da molécula de ETU no sistema testado.

## 5 APLICAÇÃO DOS PROCESSOS O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> E O<sub>3</sub>/UV NA REMOÇÃO DA ETU EM MEIO AQUOSO

### 5.1 Introdução

A ozonização tem sido uma técnica bastante utilizada no tratamento de efluentes industriais (GOTTSCHALK *et al.*, 2009) e no tratamento de águas de abastecimento visando principalmente a remoção de compostos orgânicos que conferem sabor e odor à água, além de atuar e como agente desinfetante (VON GUNTEN, 2003). Uma das vantagens dessa técnica é a possibilidade de geração *in situ* do gás utilizado, entretanto pode estar associada a um elevado consumo energético e, dependendo das condições, a baixa eficiência na mineralização e formação de subprodutos desconhecidos.

Dessa forma, os POA baseados no uso do ozônio, muitas vezes acarretam maiores eficiências na remoção e mineralização dos poluentes. Dentre esses processos citam-se a ozonização catalítica que pode ser homogênea ou heterogênea, ozonização em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ozonização com radiação UV-C (O<sub>3</sub>/UV-C), e tem sido amplamente testados para degradação de micro-poluentes como sulfametoxazol (DANTAS *et al.*, 2008), atrazina (BELTRÁN *et al.*, 1993; BELTRÁN *et al.*, 1994; PEREIRA, 2011), ciprofloxacino (DE WITTE *et al.*, 2009), dietilftalato (WANG *et al.*, 2016), dentre outros.

A remoção de agrotóxicos por POAs baseados no ozônio é bastante difundida na literatura e alguns dos trabalhos envolvendo tais compostos são reportados na TAB 5.1, a seguir.

**Tabela 5.1-** Resumo de trabalhos que abordam o uso do processo de ozonização na remoção de agrotóxicos em meio aquoso

Agrotóxico/classe	Tratamento empregado	Principais aspectos metodológicos	Observações importantes	Referência
Trifluralina e bromoxinil (herbicidas)	O <sub>3</sub> O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Experimentos realizados em batelada. Concentração dos agrotóxicos: ~1mg.L <sup>-1</sup> Concentração de O <sub>3</sub> inicial: 1,0 -5,6 mg.L <sup>-1</sup> Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 0,43-17 mg.L <sup>-1</sup> .	Os resultados indicaram que os compostos testados não degradaram totalmente durante o processo. Os experimentos conduzidos na presença de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> apresentaram maiores taxas de degradação, Houve aumento da toxicidade da solução testada ao final da reação. Os autores recomendaram o uso de maiores concentração de O <sub>3</sub> para obtenção de melhores resultados.	(CHELME-AYALA <i>et al.</i> , 2011)
Alaclor e atrazina (herbicidas); clorfenvinfós (inseticida); diuron e isotroturon (herbicidas)	O <sub>3</sub>	Concentração dos reagentes testados em mistura aquoso sem ajuste de pH: 16.6 mg L <sup>-1</sup> de atrazina; 20.1 mg L <sup>-1</sup> de alaclor; 16.9 mg L <sup>-1</sup> de diuron; 18.1 mg L <sup>-1</sup> de isotroturon; 18.1mg L <sup>-1</sup> de clorfenvinfós Os ensaios foram realizados em escala piloto em reator de 180 cm de coluna água com capacidade máxima de 50,1L e sobfluxo contínuo de O <sub>3</sub> (12,8g.h <sup>-1</sup> )	A reatividade do ozônio para cada composto avaliado foi bastante diferentes e seguiu a seguinte ordem: isotroturon > diuron > atrazine > chlorfenvinphos > alachlor. Apesar dos pesticidas terem sido removidos completamente, a taxa de mineralização foi muito baixa nos 270 minutos de reação.	(MALDONADO <i>et al.</i> , 2006)
Diazona, parationa metílica e parationa (pesticida organofosforado)	O <sub>3</sub>	Os agrotóxicos foram testados separadamente em soluções de concentrações: 10 mg/L), 20 m.L <sup>-1</sup> e 30 mg.L <sup>-1</sup> . Faixa de pH avaliada: 2,0 a 8,0. Concentração de ozônio em solução durante os experimentos 1,4 mg.L <sup>-1</sup> com fluxo de 4 mg.L <sup>-1</sup> durante 30 minutos.	A degradação dos pesticidas seguiu um modelo cinético de pseudo primeira ordem através dos mecanismos direto e indireto. O diazon mostrou maior reatividade, com elevada constante de degradação, sendo que o acréscimo do pH do meio reacional acelera a sua degradação. Porém, pequenos efeitos foram obtidos para os outros compostos testados em pHs mais elevados. Os autores recomendam cautela no uso do processo em ETAs devido à formação de espécies tóxicas como subproduto do processo.	(WU <i>et al.</i> , 2009)

Agrotóxico/classe	Tratamento empregado	Principais aspectos metodológicos	Observações importantes	Referência
Monuron, diuron, monolinuron, linuron.	O <sub>3</sub>	Os ensaios de ozonização foram realizados em um reator onde foram adicionados 6L de soluções dos pesticidas na concentração 5 mg/L. As reações foram realizadas em duas condições diferentes sob fluxo de O <sub>3</sub> contínuo e adição fracionada de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : (a) fluxo de O <sub>3</sub> 2mg.min <sup>-1</sup> e fluxo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1mg.min <sup>-1</sup> , pH=7; (b) fluxo de O <sub>3</sub> 4mg/min e fluxo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2mg/min, pH=5,6	Os ensaios realizados no maior pH testado (pH=7) apresentaram constantes cinéticas de pseudo primeira ordem cerca de 10 vezes maiores do que aquelas obtidas em pH 5,6.	(AMIR TAHMASSEB <i>et al.</i> , 2002)
Isoproturon	O <sub>3</sub>	Testes realizados reator em semi batelada, sob fluxo de O <sub>3</sub> contínuo (0,9-9,0 mg O <sub>3</sub> /min), em temperatura ambiente. As reações foram realizadas em soluções aquosas tamponadas (pH=7) nas concentrações de isoproturon de 1,0, 0,11 e 0,001 mg/L.	Nas condições ensaiadas o Isoproturon foi completamente degradado nos 15 minutos de reação. Como subprodutos do processo foram detectados compostos de baixa massa molecular como aldeídos, ácidos orgânicos.	(MASCOLO <i>et al.</i> , 2001)
Fenvarelato (Inseticida Piretróide)	O <sub>3</sub> /UV	Volume do reator: 2L com lâmpada UV imersa no próprio reator. Fluxo de O <sub>3</sub> : 0,3 L/min Concentração de Fenvarelato: ~21 mg/L	O processo O <sub>3</sub> /UV é descrito por uma cinética de pseudo primeira ordem. A porcentagem de degradação na presença de O <sub>3</sub> é de 5% em 90 minutos de reação e no sistema O <sub>3</sub> /UV a degradação chega a 80%. Na presença de fotossensibilizadores, como a acetona, a degradação do agrotóxico é mais rápida. A elevação do pH favoreceu o processo de degradação do compost alvo.	(TRAN <i>et al.</i> , 2014)
Carbofuran (inseticida carbamato)	O <sub>3</sub> /UV	Reator cilíndrico de vidro com volume de 500 mL com lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão revestido por um tubo de quartzo. O reator foi mantido imerso em um banho termostático a fim de promover o resfriamento da solução. O ozônio foi gerado em introduzido na base do reator. Concentração do agrotóxico: ~100 mg/L	A elevação do pH não contribui de maneira expressiva para o aumento da eficiência do processo. O valor da constante cinética de pseudo primeira ordem obtido para o processo O <sub>3</sub> /UV foi três vezes maior do que o valor obtido na ausência de luz UV.	(JAVIER BENITEZ <i>et al.</i> , 2002)

Na literatura é possível encontrar vários artigos sobre o desenvolvimento de técnicas de análise da ETU (DOERGE e YEE, 1991; JONES *et al.*, 2010; ZHOU *et al.*, 2013), sua ocorrência em frutas (BONNECHÈRE *et al.*, 2011; LÓPEZ-FERNÁNDEZ *et al.*, 2014), plantas (BLASCO *et al.*, 2004) e urina (LEMES *et al.*, 2014) (APREA *et al.*, 1996; FUSTINONI *et al.*, 2005), (EKMAN *et al.*, 2013). Dong *et al.* (2011), avaliaram a degradação a ETU pelo ozônio em material particulado, simulando a presença do contaminante na atmosfera. Jacobsen e Bossi (1997) estudaram a degradação da ETU em aquíferos arenosos, Van Leeuwen (1986) pesquisaram a degradação do contaminante em solo. Porém, no que se refere à ocorrência do contaminante e sua remediação em água, os estudos são escassos e, dentre os trabalhos existentes, destacam-se o estudo de Saltmiras e Lemley (2000), que avaliou a remoção da ETU via 3 tipologias de processo Fenton: Fenton anódico, eletro Fenton e Fenton clássico e o trabalho de Hwang *et al.* (2003), no qual foi investigada a remoção da ETU e seu precursor, o Mancozebe, pelo ozônio e dióxido de cloro em água, porém não foram avaliados os parâmetros operacionais dos processos como pH, fluxo de O<sub>3</sub> e tanto a mineralização e cinética de degradação do contaminante não foram avaliadas no estudo referenciado.

### **5.1.1 Influência do pH na ozonização**

O pH do meio influencia de maneira significativa o processo de ozonização e, durante toda reação, devido à formação de ácidos orgânicos e consumo de HO<sup>-</sup>, o pH do meio tende a reduzir e resulta na alteração do mecanismo preferencial de degradação. Assim, para avaliação do efeito do pH durante ensaios de ozonização, a maioria dos autores realizam as reações em meio tamponado para manutenção das condições ao longo de todo ensaio (STOWELL e JENSEN, 1991; CHELME-AYALA *et al.*, 2011; GAGO-FERRERO *et al.*, 2013).

Barndök *et al.* (2014), com o objetivo de avaliar o efeito de carbonatos e bicarbonatos no processo de ozonização, realizaram os ensaios em meio tamponado através da adição de NaHCO<sub>3</sub> em concentrações suficientes para manutenção do pH reacional entre 9 e 10. Ressalta-se que os carbonatos e bicarbonatos são sabidamente sequestrantes de radicais hidroxila e era esperado um efeito negativo decorrente do seu uso durante o processo. Porém, comparativamente aos ensaios realizado em pH neutro (mantido constante através de adição fracionada de NaOH durante o ensaio), a ozonização na presença de bicarbonatos em pH básico foi consideravelmente mais eficiente e, além disso, os resultados foram similares àqueles obtidos quando a manutenção do pH próximo a 10 foi realizada através da adição fracionada de NaOH. Os autores concluem que o efeito positivo da adição de bicarbonato de

sódio e consequente tamponamento e manutenção do pH elevado, compensa a sua atuação como sequestrante de radicais hidroxila.

### **5.1.2 Transferência de massa do O<sub>3</sub> para fase líquida**

Outro importante parâmetro operacional a ser considerado em processos de ozonização é a transferência de massa do ozônio no reator da fase gasosa para fase líquida, que é um processo limitante do processo, uma vez que o gás é pouco solúvel em água. . Várias medidas, como uso de difusores de gás e favorecimento da geometria, devem ser adotadas ao conceber o projeto de um reator para tal fim com o objetivo de favorecer ao máximo a taxa de transferência do oxidante para a fase aquosa. Sendo assim, a determinação da constante de transferência de massa do O<sub>3</sub> em reatores é um parâmetro importante na caracterização desses sistemas.

Existem modelos que descrevem essa transferência considerando que a concentração do oxidantes nas duas fases, líquida e gasosa, é homogênea com exceção de uma delgada zona em torno da interface gás líquido. Assim, para determinar o coeficiente de transferência de massa (K<sub>L</sub>a) é necessário calcular o balanço de massa na fase líquida, que é a fase limitante. O balanço de massa pode ser descrito pela Equação 4.1 a seguir (MAHMOUD, 2006):

$$\frac{dC_L}{dt} = k_L a \times (C_t^{sat} - C_t) - K_d C_t \quad (4.1)$$

Sendo:

k<sub>L</sub>a = coeficiente de transferência de massa para fase líquida em min<sup>-1</sup>

C<sub>t</sub><sup>sat</sup> = concentração de saturação de ozônio no líquido em mg.L<sup>-1</sup>, nas condições de operação

C<sub>t</sub> = Concentração de ozônio na solução em mg.L<sup>-1</sup>

K<sub>d</sub> = constante de decomposição do ozônio (min<sup>-1</sup>)

t = tempo de ozonização em min

Em pH e temperatura constantes, o coeficiente K<sub>L</sub>a pode ser determinado pela Equação 4.2:

$$\frac{C_t^* - C_t}{C_t - C_{t0}} = e^{K_L a \times t} \quad (4.2)$$

Sendo,

$C_t$  = concentração de  $O_3$  no instante  $t$

$C_t^*$  = concentração de  $O_3$  de equilíbrio

$C_{t0}$  = concentração de  $O_3$  inicial

$t$  = tempo

A determinação do  $K_{La}$  é importante na caracterização de sistemas de ozonização, uma vez que a partir do seu valor pode-se estabelecer comparações entre diferentes sistemas.

Além da geometria do reator, alguns parâmetros de processo afetam a transferência de fase entre o  $O_3$  da fase gasosa para a fase líquida como fluxo de gás e a energia do sistema. Os parâmetros físicos que exercem influência no valor de  $K_{La}$  são mostrados na TAB 5. 2.



**Tabela 5.2** Principais parâmetros físicos que afetam a transferência de massa do ozônio em sistemas de ozonização

Parâmetro	Observações
Temperatura	Esse parametro afeta todas as propriedades físicas importantes na transferencia de massa: viscosidade, densidade, tensão superficial e difusividade. Sendo assim, a estabilidade do sistema está diretamente relacionada com a manutenção da temperatura constante
Efeitos da matriz da água	Alguns compostos são capazes de alterar a coalescencia das bolhas e a tensão superficial do líquido. No caso de constituintes que são capazes de reagir com o ozônio, a hidrodinâmica no sistema não dependerá apenas do tipo de reator, mas também da concentração dessas espécies reativas.
Alteração na coalescencia das bolhas	A hidrodinamica em cada tipo de reator é um fator importante, pois as bolhas coalescem se o tempo de contato entre elas é maior que o tempo de coalescencia, o que é afetado pelo tipo reator e de difusor utilizado. Algumas substâncias, como o proprio alcool tert butílico (ATB), muito utilizado como sequestrante de radicais hidroxila em esperimentos cinéticos, é capaz de alterar a coalescencia das bolhas e elevar a transferencia de massa do O <sub>3</sub> no sistema
Mudança na tensão superficial da solução	Os surfactantes são os melhores exemplos de compostos orgânicos que podem reduzir a tensão superficial de um liquido. A redução desse parâmetro pode causar o aumento ou redução no valor de K <sub>La</sub> , isto porque os surfactantes podem agir de duas maneiras, alterando a transferencia de massa do filme ou a area interfacial. Sendo assim, sua influencia deve ser avaliada para cada sistema.

Flores-Payán *et al.* (2015), reportou os valores para K<sub>La</sub>, mostrados na TAB 5.3, para diferentes pHs. O reator utilizado nos experimentos tinha capacidade de 4L e relação altura diâmetro 1:5. Os testes foram realizados na temperatura constante de 10oC, com concentração de O<sub>3</sub> na entrada do reator de 33,2 mg.L<sup>-1</sup>.

**Tabela 5.3** Valores de  $K_{La}$  reportados por Flores-Payán *et al.* (2015) em diferentes pHs.

pH	$K_{La}$ ( $s^{-1}$ )
1,5	$1,7 \times 10^{-3}$
4	$1,7 \times 10^{-3}$
7	$5,3 \times 10^{-3}$
9	$4,4 \times 10^{-3}$
11	$3,2 \times 10^{-3}$

Os resultados mostraram que o valor da constante de transferência de massa reduz com acréscimo do pH, uma vez que a auto destruição do ozônio aumenta devido às reações de formação de  $HO\bullet$ , que ocorre em pH alcalino. Sendo assim, menor quantidade de ozônio é detectado na fase líquida (FLORES-PAYÁN *et al.*, 2015).

## **5.2 Objetivos geral e específicos**

O objetivo geral do presente capítulo é avaliar a eficiência do processo de ozonização, ozonização na presença de peróxido de hidrogênio e ozonização na presença de luz UV na degradação e mineralização da ETU. Como objetivos específicos destacam-se:

- ✓ avaliar a influência do pH inicial no processo de ozonização para degradação da ETU;
- ✓ estudar a influência do fluxo de ozônio na mineralização e degradação da ETU em meio aquoso;
- ✓ avaliar a influência da adição de tampão para manter o pH fixo nos processos de ozonização e  $O_3/H_2O_2$  para a degradação da ETU em meio aquoso;
- ✓ avaliar a influência da adição de peróxido de hidrogênio ao processo de ozonização ( $O_3/H_2O_2$ ) para degradação da ETU e otimizar, através do planejamento fatorial dos experimentos, o processo  $O_3/H_2O_2$  em pH constante e em diferentes fluxos de  $O_2$  e concentrações de peróxido de hidrogênio;
- ✓ avaliar o processo de ozonização assistida por irradiação UV na degradação e mineralização da ETU em solução aquosa em diferentes pHs.

## 5.3 *Material e Métodos*

### 5.3.1 Reagentes

Para condução dos experimentos foi utilizada a ETU – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S – CAS number: 96-45-7: 2-imidazolidinethione, Imidazolono-2-tiol, marca: Fluka, grau de Pureza:98%. Os demais reagentes utilizados e suas respectivas especificações são mostrados na TAB. 5.4.

**Tabela 5.4** - Principais reagentes utilizados nos ensaios realizados

<b>Produto</b>	<b>Descrição</b>	<b>Função</b>
Peróxido de hidrogênio	Vetec	Ensaio POA
Hidróxido de sódio	Vetec	Ensaio POA
Sulfato férrico heptahidratado P.A	Merck	Actinometria
Molibdato de amônio P.A	Merck	Quantificação do ozônio
Iodeto de potássio P.A	Merck	Quantificação do ozônio
Amido solúvel	Merck	Quantificação do ozônio
Ácido sulfúrico	Quimex	Ensaio POA
Tiosulfato de sódio pentahidratado P.A	Reagen	Quantificação do ozônio
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
nitrito de sódio	Merck	Ensaio POA
Borato de sódio	Vetec	Tampão Borax
Nitrito de sódio	Vetec	Ensaio de ozonização
Padrão cromatográfico ETU	Sigma Aldrich	Análises no LC/MS e ESI/MS
Formato de amônio	JT Baker	Análises no LC/MS
Ácido fórmico	JT Baker	Análises no LC/MS
Ácido sulfúrico	Vetec	Correção de pH nos ensaios
DPD	Hach	Quantificação do O <sub>3</sub>
Oxalato de potássio decahidratado		Actinometria
Orto fenantrolina		Actinometria

### 5.3.2 Métodos de análise

#### 5.3.2.1 Peróxido de hidrogênio residual

A eficiência do processo foi avaliada também pela concentração de peróxido de hidrogênio residual. A concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao longo das reações foi acompanhado pelo método do metavanadato de acordo com a metodologia descrita por (NOGUEIRA *et al.*, 2005).

#### 5.3.2.2 Balanco de massa do ozônio

O balanço de massa do O<sub>3</sub> nos ensaios foi realizado através do método iodométrico descrito por Poole e Cord-Ruwisch (2004), onde foi feita a quantificação da massa de ozônio no gas-off de saída do reator, através de sua reação com uma solução de KI em um *trap*. Dessa forma, a massa de ozônio consumido nos ensaios de ozonização foi determinada a partir da diferença entre a concentração de entrada, previamente quantificada também através da titulação iodométrica, porém com todo ozônio direcionado apenas para a solução de KI (assim foi determinada a taxa de produção de O<sub>3</sub> nos diferentes fluxos); o residual de ozônio solubilizado no meio líquido, determinado pelo método do DPD (reagente N, N-dietil-p-fenilenodiamina DPD, código do fornecedor HACH CN-70) no espectrofotômetro DR/200 HACH, e a concentração de ozônio presente na corrente de gás de saída (*gas-off*) que foi direcionado aos frascos dois frascos lavadores (*traps*) com solução de KI a 1% e posteriormente alíquotas das soluções foram tituladas de acordo com o método previamente mencionados. Assim, o balanço de massa do ozônio pode ser descrito pela Equação 5.7:

$$[O_3]_{consumido} = [O_3]_{entrada} - [O_3]_{solubilizado} - [O_3]_{saída} \quad (5.7)$$

O balanço de massa foi também realizado em ensaios sem a presença de ETU com intuito de avaliar o consumo da o O<sub>3</sub> pela solução tampão utilizada nos ensaios da fase 2, com fluxo de 0,50 LO<sub>2</sub>.min<sup>-1</sup>, denominados “branco tampão”.

#### 5.3.2.3 Determinação do coeficiente de transferência de massa - k<sub>L</sub>a

Para melhor caracterização de cada sistema de ozonização, foi determinado o coeficiente de transferência de massa para cada reator, de acordo com a metodologia descrita por (MAHMOUD, 2006). Para tal, foi realizada a quantificação do ozônio em alíquotas da massa líquida composta por água deionizada acidificada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M em pH= 3, retiradas de

tempos em tempos, condição na qual o O<sub>3</sub> encontra-se mais estável. A determinação da concentração de O<sub>3</sub> foi realizada através do método iodométrico, descrito no item 5.3.3.2.

Posteriormente, os dados foram ajustados à função sigmodal de Swibull para obtenção das constantes presentes na Equação 4.2, apresentada na introdução deste capítulo.

#### 5.3.2.4 Análises de Carbono Orgânico Total (COT)

Para as análises de COT foi utilizado o equipamento TOC-V-CPN Total *Organic Carbon Analyser* da marca Shimadzu.

#### 5.3.2.5 Cromatografia Líquida de Alta Resolução com detector UV-Vis - Primeira fase dos experimentos de ozonização

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 degradação da ETU nos ensaios de ozonização. Adotou-se o método de injeção direta das amostras, sem etapas de extração ou concentração.

A TAB. 5.3 mostra as condições cromatográficas das análises.

**Tabela 5.5 - Condições cromatográficas para análise ETU em água**

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

A quantificação da ETU nos experimentos O<sub>3</sub>/UV foi realizada de acordo com a metodologia detalhada no item 4.3.1.3, do capítulo 4, no equipamento UPLC/TOF/MS, que encontrava-se em fase de instalação na ocasião em que os ensaios relativos à primeira fase dos ensaios desse capítulo foi realizada.

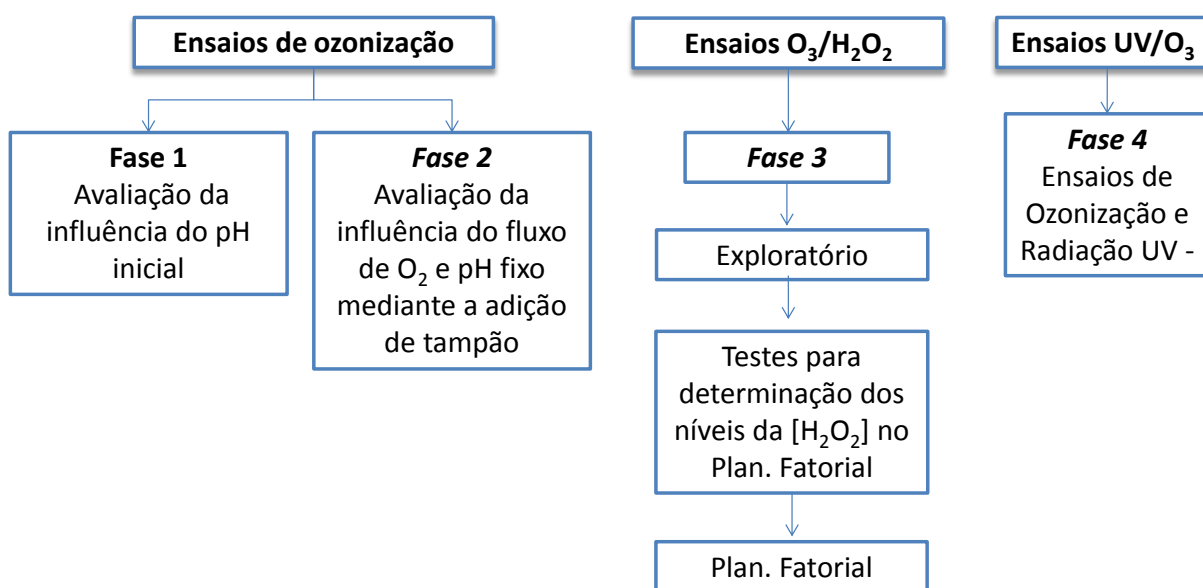
#### 5.3.2.6 Espectrometria UV-Vis

Foi realizada a varredura dos espectros das soluções testadas a fim de se acompanhar preliminarmente a evolução da degradação da ETU, que possui máximo de absorção em 232 nm, ao longo dos experimentos. A varredura foi realizada na região do UV, no espectrômetro UV-Vis *Perkin Elmer*.

### **5.3.3 Métodos Experimentais**

Os ensaios de ozonização foram divididos em quatro fases de acordo com a FIG 5.1, sendo a primeira exploratória, a segunda de aperfeiçoamento do sistema e investigação da influência das variáveis pH e fluxo de O<sub>3</sub> utilizando-se o planejamento fatorial, na terceira fase foram realizados os ensaios de ozonização assistida com peróxido de hidrogênio, utilizando-se o planejamento fatorial dos experimentos para investigação dos efeitos da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> no processo, e na quarta e última etapa, foram realizados os ensaios de ozonização e radiação UV.

**Figura 5.1** Fluxograma dos diferentes experimentos de ozonização realizados no presente capítulo



A TAB 5.6 mostra detalhes operacionais dos ensaios realizados nas etapas 1, 2, 3 e 4 dos ensaios de ozonização.

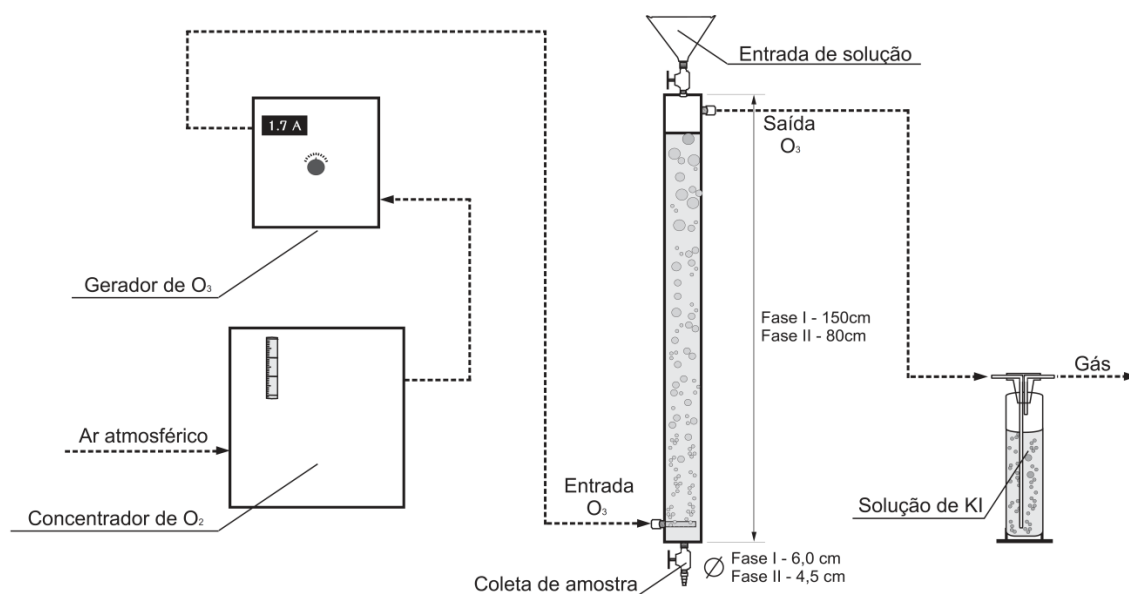


**Tabela 5.6-** Ensaios e resumo das condições experimentais dos testes de ozonização e suas variações

Processos	Fases	Parâmetros			
		Fluxo de O <sub>2</sub> L.min <sup>-1</sup>	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	Tempo de irradiação UV
O <sub>3</sub>	Fase 1	0,25	3,0*	-	-
		0,25	6,8*	-	-
		0,25	11,0*	-	-
	Fase 2	0,25	7,0/tampão	-	-
		0,25	9,0/tampão	-	-
		0,25	natural (6,8)	-	-
		0,50	7,0/tampão	-	-
		0,50	9,0/tampão	-	-
		0,50	natural (6,8)	-	-
	Fase 3 - Exploratório	0,25	6,8	400	-
0,25		6,8	800	-	
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fase 3 – Testes para determinação dos níveis do [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] no Plan. Fatorial	0,25	6,8	10	-
		0,25	6,8	50	-
		0,25	6,8	100	-
		0,25	6,8	100	-
	Fase 3- Plan. Fatorial	0,25	7,0/tampão	50	-
		0,25	7,0/tampão	100	-
O <sub>3</sub> /UV	Fase 4	1,00	7,0/tampão	50	-
		1,00	7,0/tampão	100	-
		0,25	7,0/tampão	100	-
UV	Fase 4	0,25	7,0/tampão	-	80
		0,25	9,0/tampão	-	80
		0,25	natural (6,8)	-	80
UV	Fase 4	0,25	7,0/ tampão	-	80

Utilizaram-se dois reatores, ambos do tipo *bubble column*, os quais foram conectados a um sistema de geração de ozônio com concentrador de O<sub>2</sub> (ID-10 gerador e concentrador O<sub>2</sub> 93% - O<sub>3</sub>R). A FIG 5.2 esquematiza a diferença entre os dois reatores utilizados, que se diferem nas dimensões e no material de fabricação. O reator 1 foi utilizado nos experimentos da Fase 1 e foi confeccionado em tubo de PVC, com 1,5m de comprimento, 6 cm de diâmetro e volume total de 2,0 L. O segundo reator foi utilizado nos experimentos das Fases 2 e 3, e foi construído em vidro borosilicato, com 0,8m de comprimento, 4,5 cm de diâmetro. Para os ensaios, o volume de solução de contaminante utilizado foi de 1L. O segundo reator possui algumas vantagens com relação ao primeiro, como a possibilidade de visualização do aspecto da solução, bem como do tamanho das bolhas formadas, além de evitar a possibilidade de adsorção das moléculas orgânicas na superfície do material de origem, como é o caso do PVC.

**Figura 5.2-** Esquema representativo dos ozonizadores utilizados nos ensaios de ozonização.



A FIG 5.3 mostra a imagem do sistema de ozonização utilizado nos ensaios.

**Figura 5.3-** Foto do sistema de ozonização utilizado nos ensaios. Os reatores 1 e 2 são destacados na imagem.



#### 5.3.3.1 Ensaio de Ozonização- Fase 1: Avaliação da influência do pH inicial

Os ensaios de ozonização foram realizados em soluções aquosas de ETU, feitas com água destilada na concentração de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  do contaminante. O fluxo de entrada de  $\text{O}_2$  concentrado na câmara de ozonização foi de  $0,25 \text{ LO}_2/\text{min}$ , que resultou numa taxa de produção de ozônio de  $17,4 \text{ mgO}_3.\text{min}^{-1}$ . Durante a condução dos ensaios, alíquotas de  $20 \text{ mL}$  da solução presente no ozonizador foram coletadas até o tempo 180 minutos de cada reação que foi realizada em condições específicas (pHs iniciais: natural, 3 e 11; ou pH natural na presença de peróxido de hidrogênio). O ozônio residual das alíquotas foi removido pela adição de  $0,5 \text{ mL}$  de nitrito de sódio  $0,1\text{M}$  (Merck) a fim de cessar a reação de oxidação. Foram acompanhadas a mineralização e remoção da ETU ao longo do tempo, através de análises de COT e espectrofotometria UV/Visível, respectivamente. A determinação do teor de ozônio na fase líquida do reator foi feita pelo método colorimétrico DPD e, a quantificação do ozônio que na saída do reator (*traps*), através do método iodométrico. Os produtos de degradação da ETU no tempo igual a 5 minutos foram determinados pela infusão direta das amostras no espectrômetro de massas, conforme descrito previamente.

Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente ( $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 6$ ) sem a adição de solução tampão no meio reacional. Os valores de pH iniciais testados foram 3 e 11, sendo que os ajustes foram realizados através da adição de soluções  $\text{NaOH } 1\text{M}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1\text{M}$ .

### 5.3.3.2 Ensaio de Ozonização - Fase 2: Avaliação da influência do fluxo de O<sub>2</sub> e pH fixo mediante a adição de tampão

Os ensaios foram conduzidos utilizando soluções de ETU em água destilada na concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup> com fluxos de entrada de oxigênio concentrado de 0,25 e 0,50 LO<sub>2</sub>.min<sup>-1</sup>, que resultou nas taxas de produção de ozônio iguais a 17,4 e 27,9 LO<sub>3</sub>.min<sup>-1</sup>, respectivamente. Nessa fase dos ensaios o pH foi mantido fixo, em 9 e 7 durante todo experimento, através da adição de soluções tampão de Borato de sódio 0,03M, para valores de pH=9, e uma solução de bifosfato de potássio e monofostato de potássio 0,03M, para valores de pH=7. Os ensaios conduzidos em pH inicial natural da solução de ETU (6,8) não tiveram a adição de tampão.

Foram retiradas, ao longo do tempo, alíquotas de 20 mL das soluções ensaiadas. Tais alíquotas foram submetidas à análises de COT, cromatografia líquida de ultra performance com detector UV, para quantificação da ETU e cromatografia líquida de alta performance acoplada ao espectrometro de massas com ionização por eletrospray, para identificação produtos de degradação formados ao longo do tempo. Foram determinados também o pH e o teor de ozônio pelo método colorimétrico DPD. Em todas as alíquotas o ozônio residual foi removido pela adição de 0,1 mL de nitrito de sódio 1 M.

### 5.3.3.3 Ensaio de Ozonização em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Fase 3:

Diante dos resultados das fases anteriores, foram realizados experimentos de ozonização, também em soluções aquosas de ETU 50 mg.L<sup>-1</sup> e adição de peróxido de hidrogênio, tais reações foram denominadas O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nestes experimentos, a adição de peróxido de hidrogênio de seu antes da entrada da corrente gasosa de ozônio no reator. Para tanto, após a adição da solução do oxidante em volume suficiente para se obter as concentrações a serem testadas, o ozônio foi inserido ao sistema e a reações passou a ser monitorada a partir da retirada de alíquotas da solução ensaiada.

Nos ensaios exploratórios realizados em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram adicionadas as quantidades da solução de peróxido de hidrogênio a fim de se obter concentrações finais de 400 mg.L<sup>-1</sup> e 800 mg.L<sup>-1</sup>. O peróxido de hidrogênio residual foi determinado de acordo com metodologia citada no item 5.2.1. O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual presente nas alíquotas retiradas ao longo do tempo foi removido através da adição da enzima catalase (*Sigma-Aldrich*), diluída em tampão de fosfato, de acordo com a metodologia descrita por Amorim *et al.* (2013b). O pH inicial do

meio foi 6,8 (pH natural) e o fluxo de O<sub>2</sub> submetido a descarga elétrica para produção de O<sub>3</sub> foi de 0,5 L.min<sup>-1</sup>, resultando em uma taxa de produção do O<sub>3</sub> gasoso de 17,4 LO<sub>3</sub>.min<sup>-1</sup>.

Após a realização dos ensaios exploratórios, foram realizados testes para determinação dos níveis, ou seja, as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (fatore) a serem investigados através do planejamento fatorial dos experimentos. Para tanto, foram realizadas reações nas concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> iguais a 10, 50 e 100 mg.L<sup>-1</sup> e fluxo de O<sub>2</sub> igual a 0,25 L.min<sup>-1</sup>. Ao final de 60 minutos de reação, alíquotas foram retiradas, a solução de catalase adicionada (para remoção de ozônio e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> remanescente) e determinaram-se as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual e a massa O<sub>3</sub> consumida nos ensaios. A partir das conclusões obtidas nesses testes, foram determinadas as condições dos ensaios posteriores (planejamento fatorial).

Para planejamento dos experimentos e determinação dos efeitos dos parâmetros fluxo de O<sub>2</sub> concentrado na entrada da câmara de ozonização e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> exerceram na mineralização da ETU, foi utilizado o software Minitab<sup>®</sup> 15, que gerou um planejamento fatorial com dois fatores e dois níveis (2<sup>2</sup>), em duplicata, com ponto central. A remoção de matéria orgânica (COT) foi a variável resposta investigada. Assim, os experimentos foram conduzidos em soluções 50 mg.L<sup>-1</sup> da ETU pH inicial igual a 6,8 (pH natural da solução de ETU). Para cada fator, foram definidas dois níveis, como mostra a TAB 5.7.

**Tabela 5.7-** Resumo do planejamento fatorial dos experimentos de ozonização.

Fatores	Níveis		Ponto Central	Número de Experimentos N= (n° de replicatas) x (níveis <sup>fatores</sup> ) + ponto central
	Alto (+1)	Baixo (-1)		
Fluxo de gás na entrada do reator LO <sub>2</sub> · min <sup>-1</sup>	1,0	0,25	0,50	9
Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	50	100	75	

A TAB 5.8, mostra a matriz de planejamento fatorial dos ensaios de ozonização da Fase 3, gerada com a ajuda do software *Minitab*<sup>®</sup> 15.

**Tabela 5.8-** Matriz de planejamento fatorial dos ensaios de ozonização.

Experimento	Fatores	
	Fluxo LO <sub>2</sub> .min <sup>-1</sup>	Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>
1	0,25	50
2	1,00	50
3	0,25	100
4	1,00	100
5	0,25	50
6	1,00	50
7	0,25	100
8	1,00	100
9	0,50	75

#### 5.3.3.4 Ensaio de Ozonização e Radiação UV - Fase 4

Os ensaios foram conduzidos utilizando soluções de ETU em água destilada na concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup>. As reações se processaram com o fluxo de entrada de oxigênio concentrado de 0,25 LO<sub>2</sub>.min<sup>-1</sup> e o processo avaliado nos pHs 7 e 9 e também em pH inicial natural da solução de ETU (6,8). No caso de ensaios com finalidade de se avaliar a degradação do contaminante nos pHs constantes, o meio líquido foi tamponado com uma solução Borax 0,03M, para valores de pH=9, e uma solução de bifosfato de potássio e monofostato de potássio 0,03M, para o pH=7.

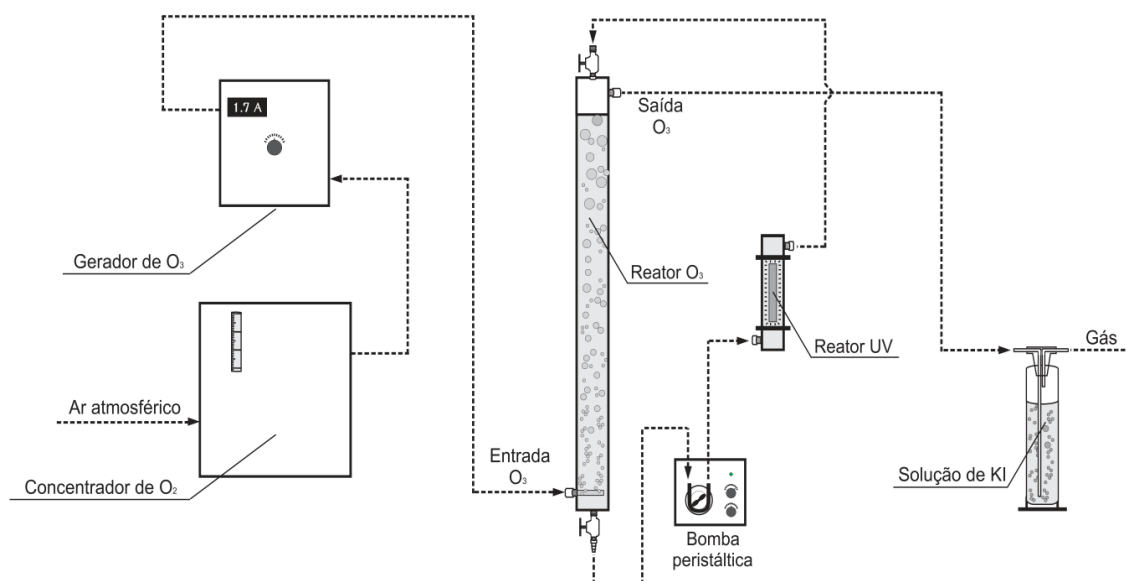
Os ensaios O<sub>3</sub>/UV foram realizados no mesmo reator utilizado nas fases 2 e 3 dos experimentos de ozonização. Porém foi incluído ao sistema um reator UV (UVC *Clarifying modelo* CUV111/ série CUV118), mostrado na FIG. 5.4, com lâmpada monocromática com emissão em 254 nm e volume útil de 0,135L. A intensidade luminosa da lâmpada nesse sistema foi determinada previamente por Gonçalves (2015), através de um ensaio actinométrico. O autor reportou o valor de 3,49x10<sup>-5</sup> Einsten.min<sup>-1</sup> e verificou que o tempo de estabilização da radiação emitida pela lâmpada é de aproximadamente 20 minutos.

**Figura 5.4** Foto reator comercial utilizado nos experimentos UV/O<sub>3</sub>



O foto reator foi acoplado ao sistema de ozonização, onde após a solução contaminante escoava por gravidade para o foto reator e a recirculação da solução que entrava no foto reator foi realizada continuamente por uma bomba peristáltica, como mostra a FIG 5.5. A vazão de recirculação utilizada nos ensaios foi de  $0,061\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , que resultou em um tempo de detenção hidráulica da solução do contaminante no foto reator de 2,21 minutos por ciclo.

**Figura 5.5-** Esquema representativo do sistema utilizado nos ensaios O<sub>3</sub>/UV.



Para avaliação do processo, foram retiradas alíquotas ao longo de todo o ensaio, inclusive nos vintes minutos que precederam a introdução de O<sub>3</sub> ao sistema, uma vez que a estabilização da intensidade da lâmpada era garantida somente após esse tempo. A eliminação do O<sub>3</sub> das alíquotas amostradas ao longo do tempo foi feita a partir do borbulhamento de gás N<sub>2</sub> durante 1 minuto, logo após a coleta. Ressalta-se que, diferentemente do procedimento de remoção do ozônio nos ensaios anteriores, nessa etapa, optou-se por não adicionar nitrito às alíquotas a

fim de se obter amostras com menos componentes que viessem a interferir nas análises cromatográficas.

A fotólise da ETU nas condições estudadas foi avaliada seguindo o mesmo procedimento descrito para os ensaios com ozônio, porém sem a introdução do gás oxidantes, ou seja, a lâmpada foi ligada, o oxigênio concentrado introduzido ao sistema sem produção de ozônio.



## 5.4 Resultados e discussão

### 5.4.1 Quantificação do ozônio gerado e consumido ao longo dos ensaios

Foram realizados testes de determinação da quantidade de ozônio gerada em cada fluxo de trabalho de oxigênio concentrado (0,25; 0,5 e 1  $\text{LO}_2\cdot\text{min}^{-1}$ ) pelo método iodométrico, após 60 minutos de operação do equipamento. Os resultados de taxa de produção de ozônio por minuto,  $\text{mg O}_3\cdot\text{min}^{-1}$ , são representados na Tabela 5.9 abaixo.

**Tabela 5.9-** Dados produção média de ozônio para cada reator de acordo com o fluxo de oxigênio concentrado aplicado

Reator	Taxa de produção de ozônio ( $\text{mg O}_3\cdot\text{min}^{-1}$ )		
	0,25 $\text{LO}_2\cdot\text{min}^{-1}$	0,50 $\text{LO}_2\cdot\text{min}^{-1}$	1,0 $\text{LO}_2\cdot\text{min}^{-1}$
1	12,1	-	-
2	17,4	27,8	27,9
Reator 2 – com taxa de produção 20%*	6,82	-	-

\*condição utilizada apenas nos ensaios cinético conduzidos em pH 9.

Para o cálculo dos dados apresentados na TAB 5.9, foi utilizada a taxa de produção de ozônio média para cada fluxo de oxigênio concentrado, calculada a partir da produção em 60 minutos. Ressalta-se que houve diferença na taxa de produção de ozônio nos reatores 1 e 2, o que se deve à uma nova calibração a qual o ozonizador foi submetido após a troca do reator. O aumento na taxa de produção do  $\text{O}_3$  observado a partir da instalação do reator 2, no fluxo de 0,25  $\text{LO}_2\cdot\text{min}^{-1}$ , pode ser um dos fatores que justificam o maior coeficiente de transferência de massa  $K_La$  obtido para esse sistema.

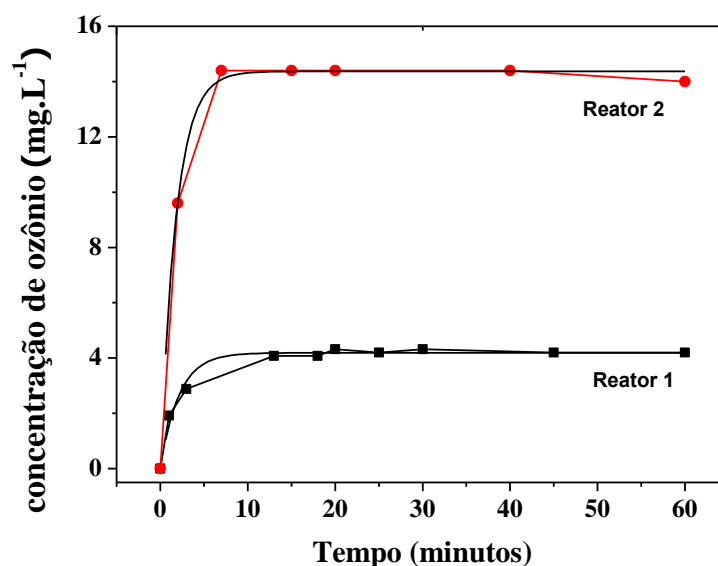
Marcelino (2014) utilizou o mesmo reator em seu estudo sobre o tratamento de efluentes da indústria farmacêutica através do processo de ozonização e, para avaliação dos parâmetros operacionais, constatou que a variação do fluxo de oxigênio de 0,5 a 1,0  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  não ocasionou uma variação na produção de  $\text{O}_3$ , assim como foi demonstrado nos resultados da Tabela 5.9.

### 5.4.2 Determinação do $K_La$ dos reatores

A fim de se estabelecer uma comparação entre os sistemas utilizados nas Fases 1 e 2 dos ensaios de ozonização, determinou-se os valor do coeficiente de transferência de massa do ozônio para a fase líquida no fluxo de oxigênio 0,25  $\text{LO}_2\cdot\text{min}^{-1}$ , que corresponde às taxas de produção de  $\text{O}_3$  para os reatores 1 e 2 de 12,1 e 17,4  $\text{mgO}_3\cdot\text{min}^{-1}$ , respectivamente.

A FIG 5.6 mostra os valores de concentração de ozônio dissolvido na água em função do tempo, nos reatores 1 e 2.

**Figura 5.6-** Ajuste de dados de concentração de ozônio dissolvido no meio reacional *versus* tempo à função sigmodal de Swibull para obtenção do  $K_{La}$  nos reatores 1 e 2. Fluxo de  $O_2$  concentrado:  $0,25\text{ LO}_2/\text{min}$ ,  $\text{pH}=3$ .



Os dados obtidos nos experimentos e representado pelo gráfico da FIG 5.6, foram ajustados pela função sigmodal de Swibull ( $y=A-(A-B)e^{-kt}$ ) (MAHMOUD, 2006), onde foram obtidos os valores de  $K_{La}=0,47$  e  $0,55\text{ min}^{-1}$ , com coeficientes de correlação  $0,9465$  e  $0,9835$ , para os reatores 1 e 2, respectivamente. A diferença entre os coeficientes foi pequena e pode ser explicada pelas diferentes dimensões nos reatores e particularidades de cada difusor de gás, que determina o tamanho das bolhas, parâmetros estes que influenciam diretamente a transferência do ozônio para a fase líquida. Foi feita a determinação do  $K_{La}$  apenas para o fluxo de oxigênio  $0,25\text{ LO}_2.\text{min}^{-1}$  por esse ser o único fluxo trabalhado nos dois reatores.

Os resultados vão ao encontro dos dados obtidos por Mahmoud (2006), que obteve para um reator similar ao utilizado nesse trabalho, com diâmetro e altura de 3 e 17 cm, respectivamente, e volume de solução testada de 500 mL, o valor de  $k_{La}0,39\text{ min}^{-1}$  com fluxo de  $0,71\text{ LO}_2.\text{min}^{-1}$  e taxa de produção de  $O_3$  próxima a  $18\text{ mgO}_3.\text{min}^{-1}$ .

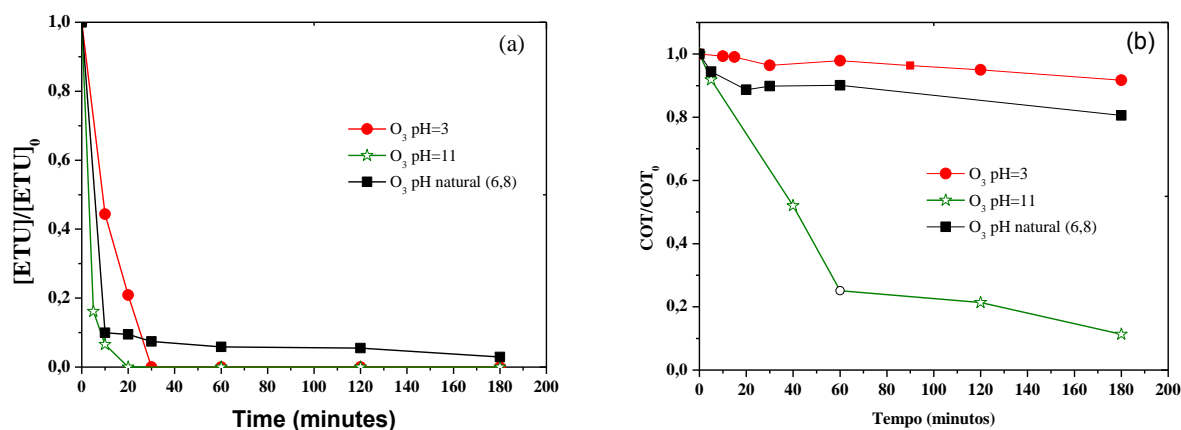
Gago-Ferrero *et al.* (2013), no estudo da ozonização da 3-benzofenona em uma reator do tipo *bubble column* com diâmetro interno de 10,3 cm, altura 41,8 e volume de solução teste de 2,4 L com fluxo de  $O_2$  de  $0,120\text{ LO}_3.\text{min}^{-1}$  e taxa de produção de  $O_3$  consideravelmente mais

baixa, no valor de  $3,6 \times 10^{-4} \text{ mgO}_3/\text{min}$ . Para tal sistema os autores reportaram um valor de  $k_{La}$  igual a  $0,09 \text{ min}^{-1}$ .

### 5.4.3 Ensaio de Ozonização- Fase 1: Avaliação da influência do pH inicial

As FIG 5.7(a) e 5.7(b) mostram, respectivamente, os resultados da remoção e mineralização da ETU nas soluções aquosas avaliadas em diferentes tipos de tratamento: ozonização ( $\text{O}_3$ ) em pH natural, ozonização em pHs iniciais 3 ( $\text{O}_3/\text{pH}3$ ) e 11 ( $\text{O}_3/\text{pH}11$ ).

**Figura 5.7** Degradação da ETU (a) e mineralização (b) através dos processos:  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$  em pH 11 e 3.0.  $[\text{ETU}]$ :  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ :  $400 \text{ mg.L}^{-1}$ ; fluxo de  $0,25 \text{ LO}_2.\text{min}^{-1}$  (taxa de produção e  $\text{O}_3$ ); temperatura:  $25^\circ\text{C}$ .



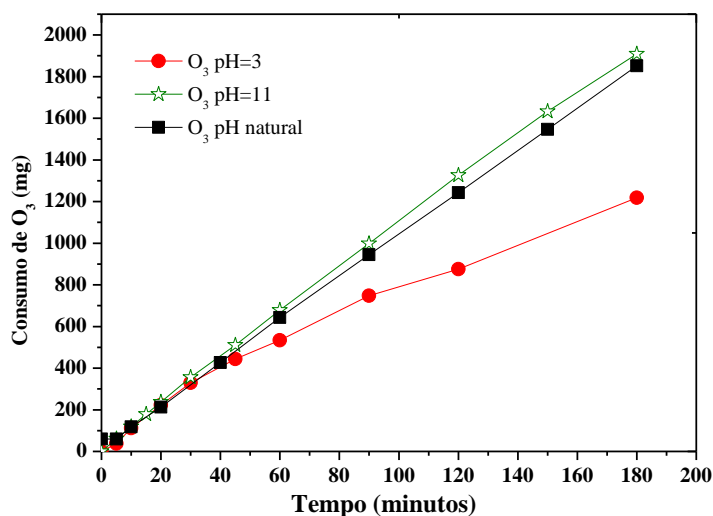
De acordo com os resultados mostrados na FIG 5.7 (a), todos os processos estudados se mostraram eficientes na decomposição da ETU em solução aquosa. Porém a ozonização em pH=11 apresentou os melhores resultados no que se diz respeito à mineralização do contaminante (~90%), seguida por  $\text{O}_3$  em pH natural (~20%) e por fim, ozonização em pH=3 (~8%) (FIG 5.7(b)). No que diz respeito ao resultado obtido em pH=11, boas eficiências de mineralização eram esperadas uma vez que para valores de pH elevados ocorre a formação de radicais hidroxila.

A análise dos resultados de degradação da ETU, demonstram que, mesmo nas condições que favorecem o mecanismo direto (somente e  $\text{O}_3$  em pH=3,0), ocorre a degradação da molécula de ETU, entretanto, pode-se inferir que há formação de outros subprodutos orgânicos, uma vez que a eficiência de mineralização é baixa nesses casos.

Foi realizada a avaliação do consumo de ozônio visando a melhor compreensão dos processos

em estudo. A FIG 5.8 mostra o consumo de ozônio ao longo do tempo nos diferentes ensaios.

**Figura 5.8** Consumo do ozônio nos diferentes POAs:  $O_3$ ,  $O_3 + H_2O_2$ , ozonização em pH 11 e pH 3.0. [ETU]:  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $[H_2O_2]$ :  $400 \text{ mg.L}^{-1}$ ; fluxo de  $0,25 \text{ LO}_2.\text{min}^{-1}$ ; temperatura:  $25^\circ\text{C}$ .



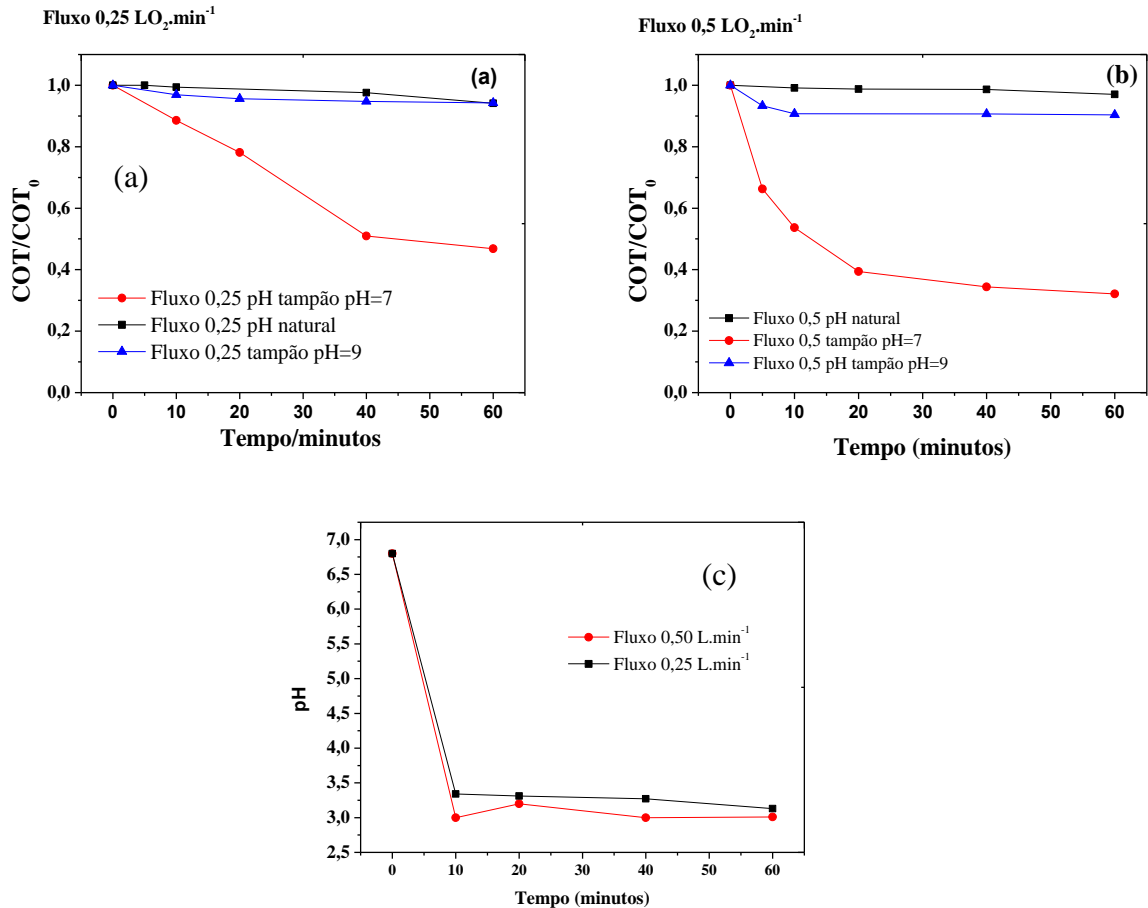
Através da análise dos resultados da Figura 5.8, nota-se claramente que há menor consumo de  $O_3$  na reação que teoricamente ocorre via mecanismo direto, ou seja, em  $\text{pH}=3$ . Isso era esperado uma vez que o ozônio, em pHs superiores, participará de reações para formação dos radicais e, ainda, deve-se considerar a possibilidade do seu consumo pelas próprias espécies radicalares de terminação, mostradas no capítulo 3. As curvas de consumo de ozônio em pHs iniciais iguais a 6,8 (pH natural) e  $\text{pH}=11$  pouco se diferem, uma vez que, como não houve adição de tampão na solução com pH elevado, seu valor pode ter decaído e as duas reações se processado em condições semelhantes.

#### 5.4.4 Ensaios de ozonização: Fase 2

Os ensaios da segunda fase dos experimentos de ozonização tiveram como objetivo a investigação dos parâmetros operacionais pH e fluxo de ozônio no processo. Para tanto, foram realizados ensaios nos fluxos de  $0,25$  e  $0,5 \text{ LO}_2.\text{min}^{-1}$  em meio tamponado, valores de pH de 7 e 9 e pH natural da solução (6,8).

A FIG 5.9 mostra a evolução da mineralização da ETU ao longo dos ensaios nos fluxos de  $0,25$  (FIG 5.9 (a)) e  $0,5 \text{ LO}_2.\text{min}^{-1}$  (FIG 5.9 (b)) nos valores de pH de 7, com adição do tampão de fosfato; 9, com adição do tampão Borax; e em pH natural (pH inicial 6,5), na ausência de tampão. A FIG 5.9 (c) apresenta a variação do pH ao longo da reação em pH inicial de 6,5 (pH natural) sem adição de tampão.

**Figura 5.9-** Mineralização ETU em soluções 50 mg.L<sup>-1</sup> em função do tempo nos ensaios em com tampão pH=7, pH natural e tampão pH=9 nos fluxos 0,25 LO<sub>2</sub>.min<sup>-1</sup> (a) 0,50 LO<sub>2</sub>.min<sup>-1</sup> (b) e o acompanhamento do pH em função do tempo nos ensaios em pH natural e nos dois fluxos ensaiados (c).

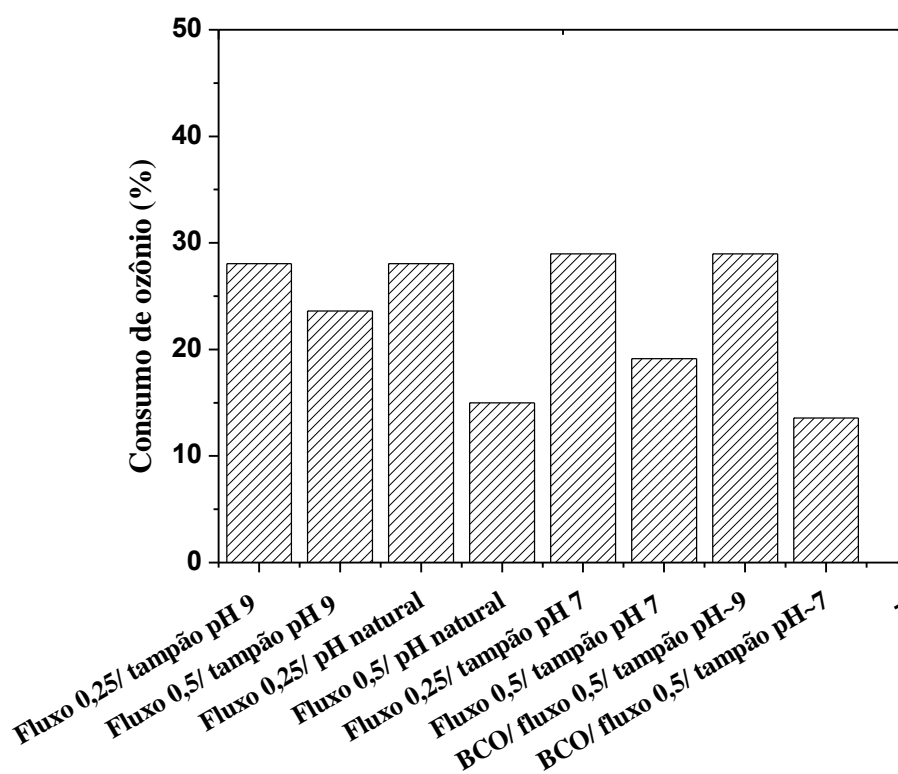


De acordo com os gráficos da FIG 5.9, verifica-se que os experimentos com adição de tampão para manutenção do pH=7 resultaram em uma eficiência de remoção de COT. A baixa taxa de mineralização da ETU no experimento conduzido em pH natural certamente está relacionada com não formação dos radicais hidroxila em pHs baixos, uma vez que logo nos primeiros minutos de reação o pH cai abruptamente, como mostra a FIG 5.9 (c).

No pH mais elevado, a taxa de mineralização foi inferior àquela obtida em pH=7, o que não era de se esperar uma vez que nesse pH ocorre a formação de radicais hidroxila. Um fato que pode justificar tal resultado é a interferência do tampão de borato de sódio que pode ter atuado como sequestrante de radicais hidroxila, inibindo a reação indireta. Maiores investigações devem ser realizadas, utilizando soluções de outros sais para manutenção do pH desejado.

A FIG 5.10 mostra a porcentagem de consumo de  $O_3$  nos diferentes ensaios da segunda etapa dos experimentos e nas reações conduzidas na ausência de ETU.

**Figura 5.10:** Consumo de ozônio nos ensaios de ozonização em soluções da ETU ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ), tamponadas em pH 9 e pH 7 e em pH natural nos fluxos  $0,25$  e  $0,5 \text{ LO}_2.\text{min}^{-1}$  e nos meios tamponados na ausência de ETU e fluxo  $0,5 \text{ LO}_2.\text{min}^{-1}$

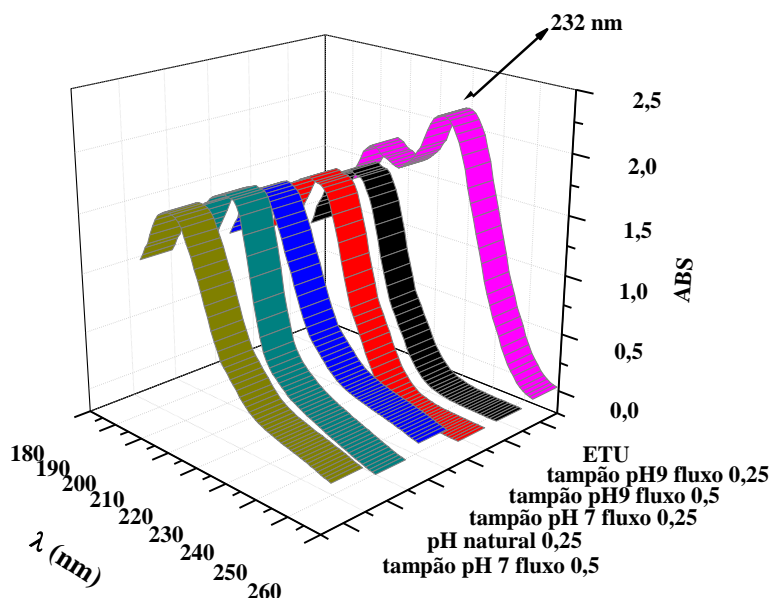


Através dos dados de porcentagem de consumo do ozônio, apresentados no gráfico da FIG 5.10, é possível observar que a maior parte do oxidante introduzido no reator não é consumido provavelmente pela limitação da transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a fase líquida.

Observa-se também que, embora a eficiência na mineralização da ETU tenha sido menor no ensaio em  $\text{pH}=9$ , o consumo de  $O_3$  foi maior, o que corrobora com a hipótese de que o  $O_3$  possivelmente foi consumido para promover a formação dos radicais hidroxila, que possivelmente foram consumidos pelo borato de sódio, utilizado como solução tampão no ensaio. Uma vez que a constante cinética da reação entre o ozônio e o borato é muito baixa ( $< 6 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) (HOIGNÉ *et al.*, 1985), o maior consumo do oxidante no ensaio branco com tampão  $\text{pH}=9$  pode evidenciar a produção dos radicais hidroxila no meio.

A FIG 5.11 mostra os espectros de absorbância na região do UV (200-300 nm) das amostras após 60 minutos de ozonização e da solução de ETU sem tratamento

**Figura 5.11:** Espectros de absorção da solução de ETU e das alíquotas retiradas ao final de 60 minutos de ozonização em soluções de ETU ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ) tamponadas em pH 9 e pH 7 e em pH natural nos fluxos  $0,25$  e  $0,5 \text{ LO}_2.\text{min}^{-1}$ .



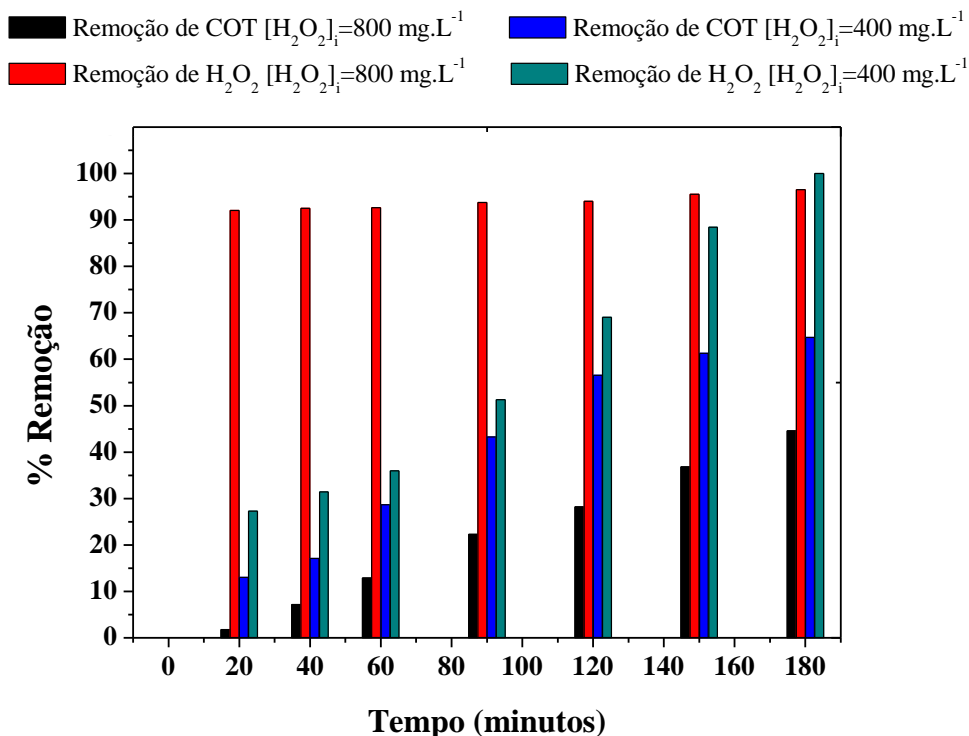
No gráfico da FIG 5.11, nota-se que ao final do ensaio, o espectro de absorção característico da solução pura de ETU é alterado e não se pôde mais notar a presença do máximo de absorção característico da molécula do contaminante em  $\lambda=232 \text{ nm}$ . Tal fato evidencia que, mesmo nos experimentos com baixa taxa de mineralização, a molécula alvo foi degradada parcialmente em outros compostos.

#### 5.4.5 Ensaios ozonização em presença de peróxido de hidrogênio – Fase 3 Exploratório

Foram realizados ensaios exploratórios em presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  previamente avaliadas em outro estudo sobre a remoção da ETU em solução aquosa, no qual foram avaliados os processos foto Fenton e de fotodegradação em presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) e obtidas eficiências de 70% e 77% de remoção de COT, respectivamente, após 120 minutos de reação (Bottrel et al., 2014).

A FIG 5.12 mostra a mineralização da ETU em reações de ozonização conduzidas em duas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o acompanhamento do consumo do reagente ao longo do tempo.

**Figura 5.12-** Mineralização e consumo do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em reações com peróxido de hidrogênio: 400 mg.L<sup>-1</sup> e 800 mg.L<sup>-1</sup>. [ETU]: 50 mg.L<sup>-1</sup>, fluxo de 0,25 LO<sub>2</sub>.min<sup>-1</sup>; temperatura: 25°C.



Na FIG 5.12 pode-se notar a maior velocidade no consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na reação com maior concentração do reagente. Entretanto, este ensaio apresentou menor eficiência na mineralização da ETU em solução (aproximadamente 45%). Assim, pode-se concluir que a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é um parâmetro a ser otimizado, uma vez que, em altas concentrações, o peróxido de hidrogênio pode reagir com os radicais hidroxila e comprometer a eficiência do processo (GAGO-FERRERO *et al.*, 2013). Assim, o rápido consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na reação com elevada concentração do oxidante (800 mg.L<sup>-1</sup>) pode ser explicado pela reação dos radicais hidroxila com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em excesso formando H<sub>2</sub>O e HO<sub>2</sub><sup>•</sup>. Ainda, a espécie radicalar HO<sub>2</sub><sup>•</sup> formada na reação mencionada também é capaz de reagir eficientemente com o peróxido de hidrogênio, levando à formação de H<sub>2</sub>O, HO<sup>•</sup> e O<sub>2</sub><sup>•</sup>. Apesar de a última reação mencionada formar radicais hidroxila, é válido lembrar que o radical hidroperoxil também participa das reações de sequestro de HO<sup>•</sup>, reação que têm como produtos H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub>. Assim, apesar de se esperar que essa reação contribua para a mineralização dos contaminantes no reator, uma vez que ocorre a formação de HO<sup>•</sup>, a etapa subsequente de sequestro dos radicais formados não permite que as reações avancem nesse sentido.

Conclui-se que a maior eficiência de remoção de COT ao final de 180 minutos de experimento, quando se utilizou a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 400 mg.L<sup>-1</sup> (aproximadamente 65%), foi inferior àquela obtida nos ensaios UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Porém, a avaliação do processo evidencia que foi utilizada elevada concentração do peróxido de hidrogênio e que esse

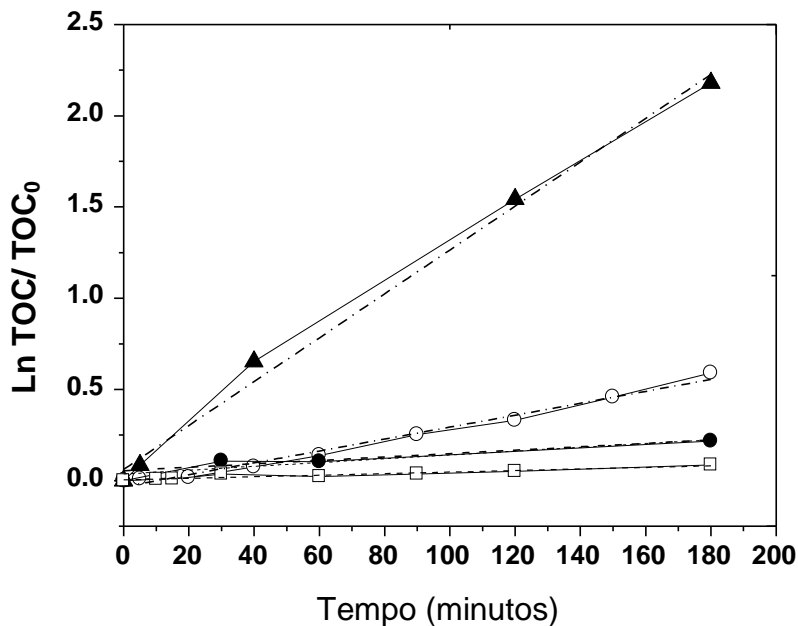


parâmetro deve ser otimizado.

#### 5.4.6 Avaliação da cinética de mineralização da ETU

Diante dos resultados apresentados, a FIG 5.13, que mostra os gráficos do tratamento cinético de pseudoprimeira ordem para a mineralização da ETU nos ensaios com  $\text{H}_2\text{O}_2 = 400 \text{ mg.L}^{-1}$ , concentração na qual os resultados em termos de remoção de COT foram superiores, pH natural, pH=11, pH=3 e  $\text{O}_3$  em pH natural. A TAB 5.10 mostra os valores das constantes cinéticas obtidos no tratamento dos dados e os coeficientes de correlação, que revelam o bom ajuste dos dados ao modelo de pseudoprimeira ordem, uma vez que esses coeficientes se apresentaram entre 0,80977 e 0,99218.

**Figura 5.13-** Ajuste de pseudo primeira ordem para a mineralização da ETU em diferentes POAs:  $\text{O}_3$  (●),  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  (○), ozonização em pH 11 (▲) e pH 3.0 (□). [ETU]:  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ :  $400 \text{ mg.L}^{-1}$ ; fluxo de  $0,25 \text{ LO}_2\text{.min}^{-1}$ ; temperatura:  $25^\circ\text{C}$ .



**Tabela 5.10-** Constantes cinéticas obtidas nos diferentes POAs para mineralização da ETU em soluções aquosas.

Experimentos	Modelo de primeira ordem		
	$K_{total}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Erro ( $\text{min}^{-1}$ )	coeficiente de correlação
[ETU]=50mg.L <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=400mg.L <sup>-1</sup>	$3,2 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-4}$	0,9838
[ETU]=50mg.L <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=0	$1,0 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-4}$	0,8097
[ETU]=50mg.L <sup>-1</sup> pH=3	$4,3 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-5}$	0,8876
[ETU]=50mg.L <sup>-1</sup> pH=11	$1,20 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-4}$	0,9922

### 5.4.7 Ensaios de ozonização- Fase 3: Planejamento Fatorial

#### 5.4.7.1 Determinação dos níveis dos fatores concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A fim de se otimizar a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no processo de ozonização da ETU e, levando em consideração as conclusões obtidas na avaliação desse processo em elevadas concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, referentes à fase 3 exploratória, quando pôde-se concluir que o reagente foi utilizado em excesso devido à evidências experimentais de sua ação como sequestrante de radicais hidroxila, foram realizados testes com menores concentrações do reagente. As reações foram avaliadas durante 60 minutos de ozonização, em pH natural das soluções (6,8) e na concentração de ETU 50 mg.L<sup>-1</sup>. Sendo assim, optou-se por reduzir a concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para o valor de 100, 50 e 15 mg.L<sup>-1</sup>. A TAB 5.11 mostra que bons resultados foram obtidos para essa configuração de experimento e, visando economia de reagente, concentrações ainda menores foram testadas.

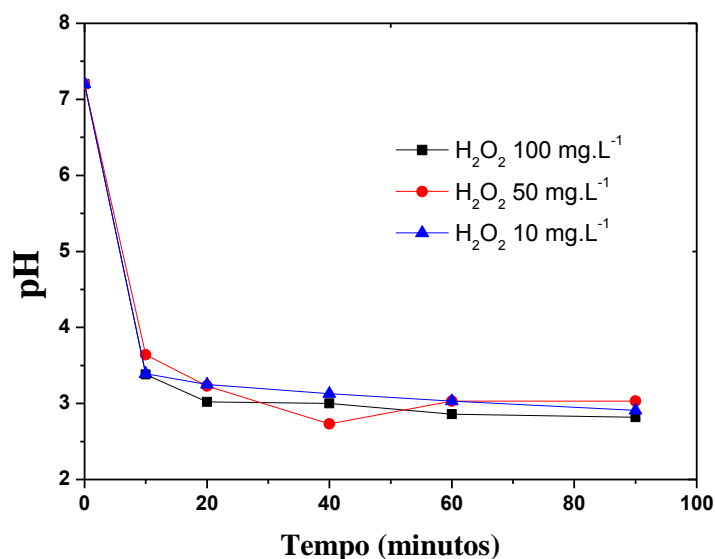
**Tabela 5.11** Configurações e resultados obtidos nos experimentos investigatórios para determinação dos fatores e níveis do planejamento fatorial. Reações realizadas em pH natural das soluções (6,8) e na concentração de ETU 50 mg.L<sup>-1</sup> e fluxo de O<sub>2</sub> 0,25 L.min<sup>-1</sup>

Experimento	Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> inicial (mg.L <sup>-1</sup> )	Fluxo de LO <sub>2</sub> /min	Remoção de COT (%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual mg/L	Consumo de O <sub>3</sub> (mg)
1	100	0,25 = 17,2 mg.min <sup>-1</sup>	65	48	393
2	50		70	37	288
3	10		15	0	315

Observa-se nos dados apresentados na TAB 5.11, que o melhor resultado em termos de remoção percentual de COT foi obtido no ensaio na concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , porém não houve consumo de todo  $\text{H}_2\text{O}_2$  nos 60 minutos de reação, assim como ocorreu no experimento conduzido na maior concentração do reagente ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ). O consumo total do peróxido de hidrogênio ocorreu apenas no experimento realizado na concentração mais baixa testada ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ), que apresentou o resultado menos satisfatório em termos de mineralização da ETU. A partir disso, pode-se inferir que a baixa quantidade do reagente na condição ensaiada foi limitante no processo. Ainda, pode-se questionar o fluxo de ozônio que, caso aumentado, pode favorecer a transferência do  $\text{O}_3$  para a fase líquida e aumentar a taxa de formação de radicais hidroxila que resultaria em uma maior eficiência do processo, como pôde ser verificado nos ensaios da fase 2, nos quais a maior fluxo do gás favoreceu a mineralização.

O pH das reações foi monitorado ao longo dos 60 minutos de experimento e seu comportamento é mostrado na FIG 5.14.

**Figura 5.14-** Comportamento do pH em função do tempo nos ensaios de peroxidação das soluções de ETU  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ .



Observa-se no gráfico da FIG 5.14 que o pH decai rapidamente nos primeiros minutos de reação que, como já investigado, pode comprometer a eficiência de geração de radicais hidroxila. Assim, a investigação da peroxidação em pH constante, próximo a 7, que apresentou-se mais eficiente nos ensaios da fase anterior, torna-se interessante. Deste modo, optou-se por investigar o processo utilizando o planejamento fatorial nas concentrações de

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 50 e 100 mg.L<sup>-1</sup>, devido às conclusões previamente mencionadas e nos fluxos de O<sub>2</sub> 0,25 e 0,5 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, uma vez que pouca diferença em termos de produção de O<sub>3</sub> pôde ser verificada em fluxo superior a 0,5 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>. O pH dos experimentos foi mantido fixo, próximo de 7, utilizando tampão de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

A TAB 5.12 mostra os resultados dos ensaios realizados segundo o planejamento fatorial 2<sup>2</sup>.

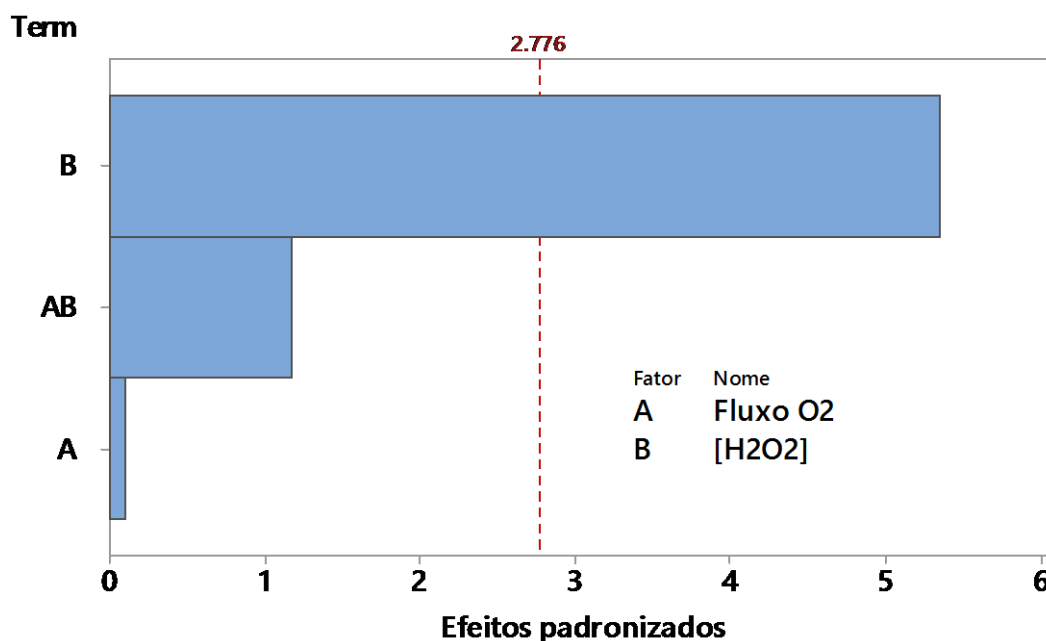
**Tabela 5.12-** Configurações e resultados obtidos nos experimento segundo a matriz planejamento fatorial.

Experimento	Fatores			Resultado	
	Fluxo LO <sub>2</sub> .min <sup>-1</sup>	Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	Remoção de COT (%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Residual (mg/L)	Consumo de O <sub>3</sub> (mg)
1	0,25	50	84	26	139
2	1,00	50	76	25	213
3	0,25	100	57	24	108
4	1,00	100	54	20	329
5	0,25	50	75	20	99
6	1,00	50	63	20	110
7	0,25	100	41	23	108
8	1,00	100	56	23	235
9	0,500	75	56	21	371

A TAB 5.12 mostra que a porcentagem de remoção de COT variou entre 84 e 41% nos ensaios realizados em diferentes condições. As concentrações de peróxido de hidrogênio residual ao final dos ensaios apresentaram-se muito próximas embora houvesse variação na concentração inicial do reagente, evidenciando que, em termos percentuais, o seu consumo foi maior nos ensaios onde se utilizou inicialmente 100 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A presença de desse reagente ao final dos 60 minutos de reação mostra que, melhores resultados poderiam ser obtidos caso o tempo de reação fosse aumentado.

Para melhor compreensão dos resultados obtidos, foram explorados os recursos do software Mintab 17<sup>®</sup> para geração de gráficos e tratamentos estatísticos. A FIG 5.15 mostra o gráfico de Pareto obtido (com α=0,1%) a partir do tratamento dos dados da TAB. 5.12, utilizando o software Mintab 17<sup>®</sup>.

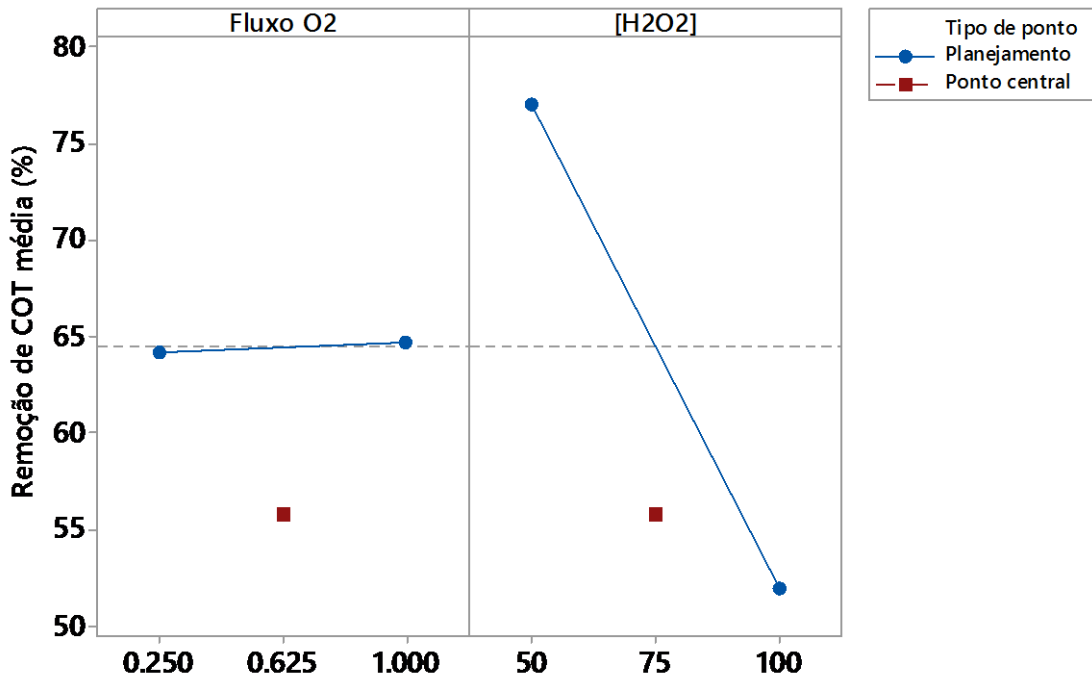
**Figura 5.15-** Gráfico de Pareto dos efeitos principais obtido a partir do tratamento dos dados obtidos nos ensaios de acordo com a matriz planejamento fatorial a um nível de significância de 5%.



No gráfico de Pareto, apresentado na FIG 5.15, observa-se que apenas a variável concentração de peróxido de hidrogênio apresentou influência significativa no processo ao nível de significância de 5%. O parâmetro fluxo de O<sub>2</sub> não se mostrou significativo na condição ensaiada, provavelmente devido à elevada concentração de utilizada nos experimentos, dessa forma, pode-se inferir que a concentração máxima de saturação da massa líquida foi alcançada já na menor fluxo de O<sub>3</sub> testado.

Para melhor avaliar os efeitos dos fatores no processo, foi plotado o gráfico de efeitos principais mostrado na FIG 5.16, a seguir:

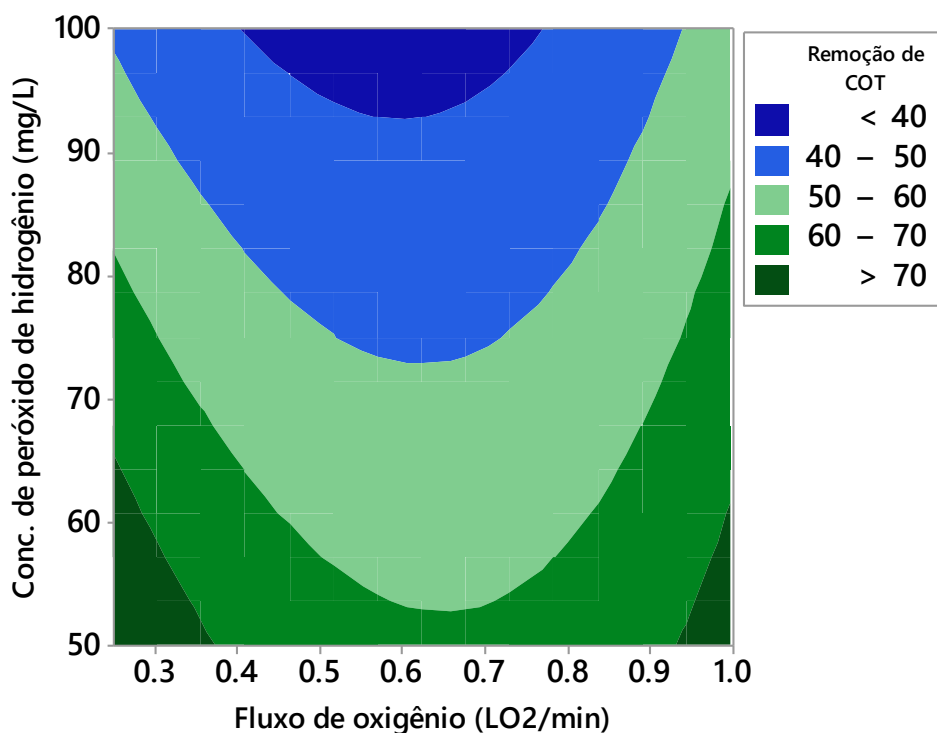
**Figura 5.16-** Gráfico de Efeitos principais para a remoção de COT, obtido a partir do tratamento dos dados obtidos nos ensaios de acordo com a matriz planejamento fatorial.



A diferença entre a inclinação das retas nos efeitos dos fatores concentração e  $H_2O_2$  e fluxo de  $O_2$ , mostrada no gráfico da FIG 5.16, evidencia claramente os distintos efeitos que cada fator exerce no processo testado. Observa-se que, os melhores resultados em termos de remoção de COT foram obtidos com menores concentrações de  $H_2O_2$ , o fluxo pouco interfere nas condições ensaiadas, porém ainda é possível observar melhores resultados com o menor fluxo de  $O_2$ .

A fim de ilustrar os resultados obtidos de forma mais clara, foi plotado o gráfico de contorno (FIG 5.17), que mostra claramente o comportamento dos resultados em função dos fatores avaliados.

**Figura 5.17-** Gráfico de superfície da porcentagem de remoção de COT *versus* fluxo de oxigênio concentrado e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



O gráfico da FIG 5.17 mostra as melhores condições de ensaios para alcançar elevadas taxas de remoção de COT. Conforme previamente mencionado, os melhores resultados são obtidos na menor concentração de peróxido de hidrogênio utilizada nos ensaios.

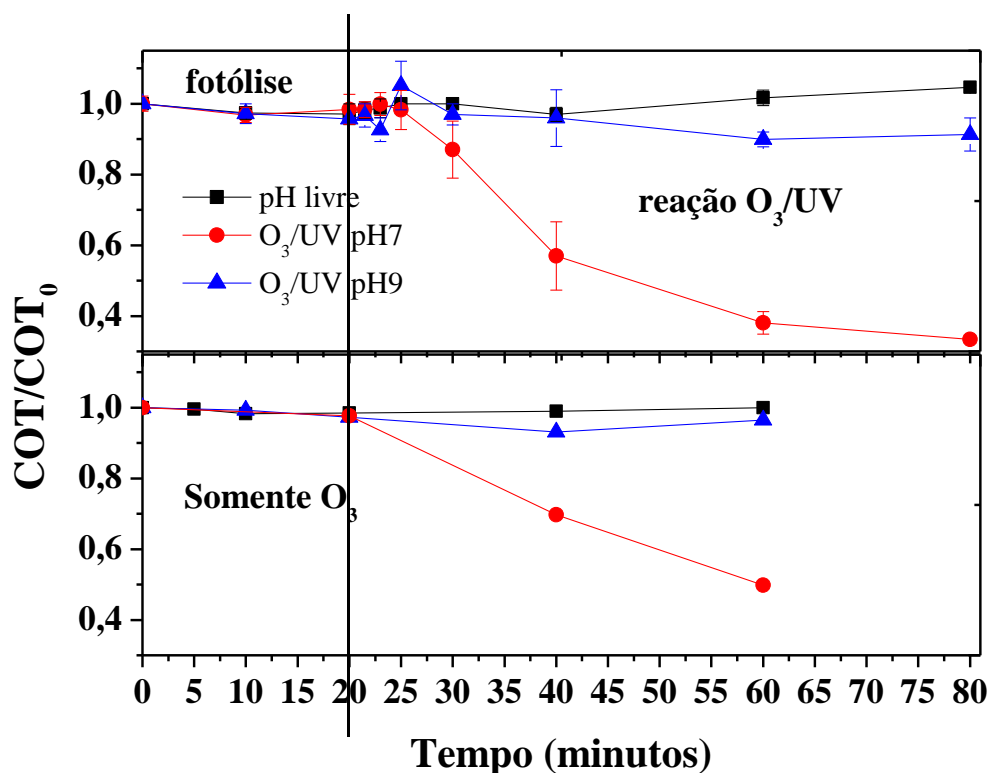
A análise dos resultados obtidos nessa fase dos experimentos mostram altas concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> desfavorecem o processo, uma vez que, como já mencionado, o reagente em excesso pode agir como sequestrante de radicais hidroxila. Ainda, fica evidente que, caso utilizado fluxo de O<sub>2</sub> concentrado ainda menor, melhores resultados poderiam ser obtidos, o que no sistema utilizado consiste em um limitante, uma vez que o ozonizador utilizado nos experimentos opera em altas taxas de produção e não comporta fluxos menores do gás O<sub>2</sub>.

Comparativamente aos resultados obtidos na Fase 3, onde obteve-se menos de 20% de mineralização em 60 minutos de reação utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na concentração de 400 mg.L<sup>-1</sup>, os resultados obtidos na presente fase mostram-se promissores e revelam a importância da otimização do processo para obtenção de resultados satisfatórios.

#### 5.4.8 Fase 4: Reações O<sub>3</sub>/UV

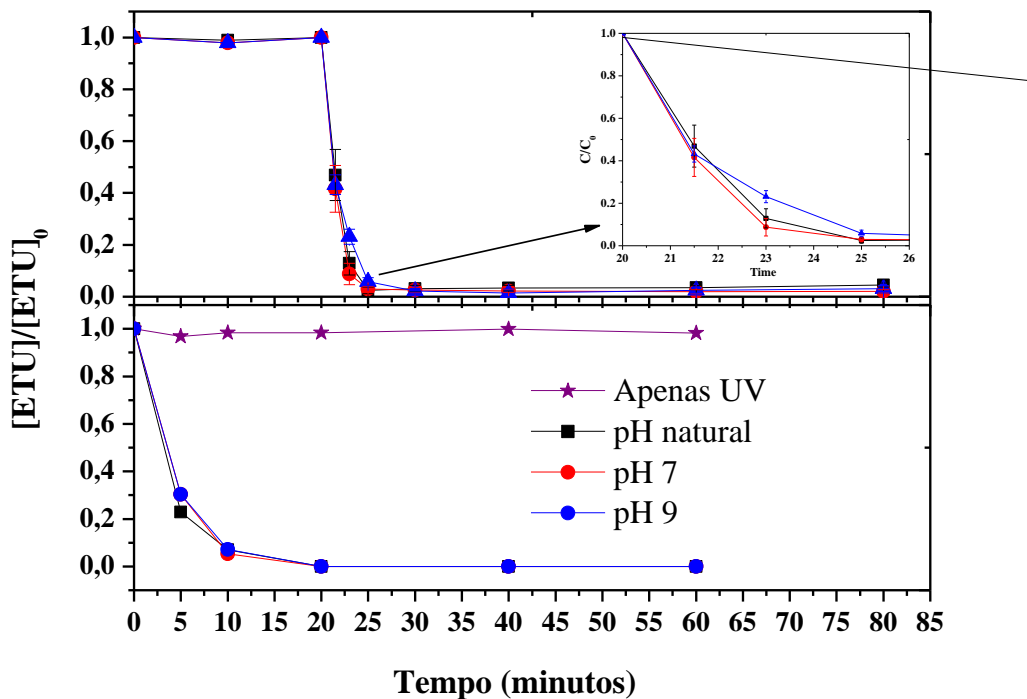
As FIGs 5.18 (a) e 5.18 (b) mostram os resultados de remoção de COT e degradação da ETU nos ensaios em pH natural (6,8), pH 7 e pH 9 durante 60 minutos de reação. As FIGs 5.19 (a) e 5.19 (b) mostram a degradação da ETU na solução aquosa em pH 7 (fixo) durante 60 minutos de radiação no sistema em estudo.

**Figura 5.18** Remoção de COT nos experimentos realizados em pH natural, pH7 e pH9 nos ensaios de O<sub>3</sub>/UV (a) e O<sub>3</sub> (b), ambos no mesmo sistema. Concentração inicial da ETU: 50 mg.L<sup>-1</sup>, temperatura ambiente, fluxo de ozônio 17,1 mg.L<sup>-1</sup>, fluxo de O<sub>2</sub> 0,25 L/min.





**Figura 5.19** Remoção da ETU nos experimentos realizados em pH natural, pH 7 e pH 9 nos ensaios de O<sub>3</sub>/UV (a) e O<sub>3</sub> (b), ambos no mesmo sistema. Concentração inicial da ETU: 50 mg.L<sup>-1</sup>, temperatura ambiente, fluxo de ozônio 17,1 mg.L<sup>-1</sup>, fluxo de O<sub>2</sub> 0,25 L.min<sup>-1</sup>.

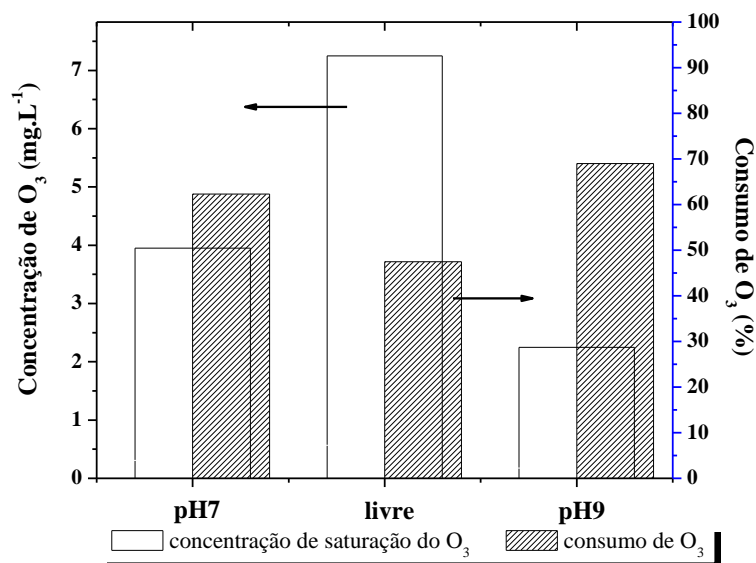


Na FIG. 5.19 (a) e (b) pôde-se observar que o ensaio realizado em pH 7 é mais eficiente para mineralização da ETU nos ensaios em presença e ausência de radiação UV. Na reação realizada em pH 9, em que esperava-se maior eficiência devido à formação de maiores concentrações de HO•, as taxas de mineralização pôde ser considerada nula, o que pode ter ocorrido devido à reação preferencial dos radicais formados com os componentes da solução tampão utilizada.

Os resultados de degradação da ETU evidenciam que a reação do contaminante com o O<sub>3</sub> processa-se rapidamente, tanto na presença como na ausência de radiação UV-C. Quando se comparam as eficiência de remoção obtidos na fase 2, relativas aos ensaios de ozonização em meio tamponado, onde foi utilizado o fluxo de O<sub>2</sub> de 0,25 L.min<sup>-1</sup> e pH constante igual a 7, a porcentagem máxima de mineralização obtida foi de aproximadamente 50%, resultado também alcançado no ensaio da presente etapa, realizado no sistema modificado sem radiação UV e pH=7 (FIG 5.19 (b)). Sendo assim, conclui-se que a inserção do foto reator ao sistema ocasionou o acréscimo de aproximadamente 20% de mineralização, resultado muito próximo daquele alcançado com o fluxo de O<sub>2</sub> de 0,50 mg.L<sup>-1</sup> e pH 7 (fase 2).

A fim de se compreender melhor o comportamento do ozônio nos sistemas estudados, foi determinada a concentração do oxidante ao final da reação e a porcentagem do seu consumo total. Os resultados são mostrados na FIG 5.20.

**Figura 5.20** Concentração de  $O_3$  no meio reacional e porcentagem do oxidante consumida nos ensaios UV/ $O_3$  no pH7, pH livre e pH9 após 60 minutos de ozonização. Concentração inicial da ETU:  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , temperatura ambiente, fluxo de ozônio  $17,1 \text{ mg.L}^{-1}$ , fluxo de  $O_2$   $0,25 \text{ L.min}^{-1}$ .



A FIG 5.20 mostra que a maior concentração de saturação do ozônio, mensurada ao final de 60 minutos de reação, ocorreu em pH 3, o que era esperado uma vez que o gás possui maior estabilidade nessas condições, onde a formação de radicais  $HO^\bullet$  não é favorecida. Nos demais pHs, os resultados se mostraram coerentes, uma vez que a menor concentração do oxidante no meio reacional ocorreu em pH=9, no qual ocorre o favorecimento do consumo de  $O_3$  devido à formação de  $HO^\bullet$ . Os resultados de consumo de  $O_3$  corroboram com os resultados de saturação de  $O_3$  no meio reacional, uma vez que apresentou a seguinte ordem:  $\text{pH } 9 < \text{pH } 7 < \text{pH livre}$ .

Contudo, a proposta de uso do foto reator acoplado ao sistema de ozonização ocasionou a elevação na eficiência do processo (em pH=7), porém a viabilidade do seu uso deve ser avaliada com critério, uma vez que a introdução da radiação UV resulta no maior consumo energético.

## 6 DEGRADAÇÃO DA ETU POR FOTO FENTON SOLAR

### 6.1 Introdução

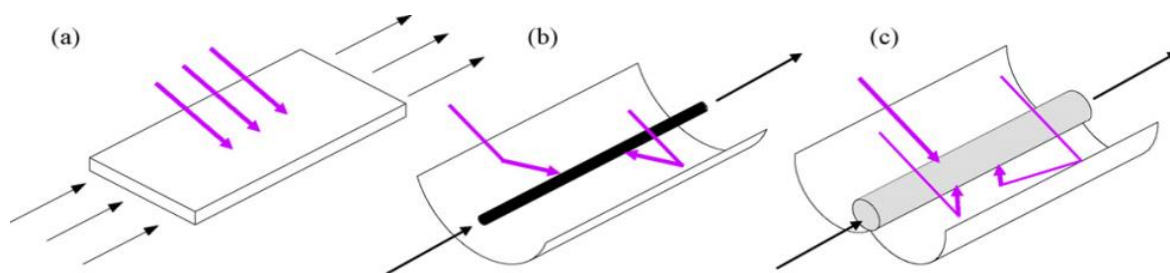
No processo foto Fenton ocorre, assim como reação Fenton, a formação de radicais hidroxila a partir da reação entre íons ferrosos e peróxido de hidrogênio (Equação 6.1) e, adicionalmente, através da incidência de luz, ocorre a conversão dos complexos férricos em novos radicais hidroxila e regeneração do  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , que é disponibilizado novamente ao sistema (Equação 6.2).



O a faixa do espectro luminoso que pode ser absorvida pelo ferro no processo foto Fenton varia de acordo com sua especiação, sendo alguns compostos ferrosos capazes de absorver energia em faixas do espectro da região do UV (280-400nm) ou até mesmo na região do visível (400-700nm) (CARRA *et al.*, 2013; CARRA *et al.*, 2014), o que torna viável o sistema foto Fenton utilizando luz proveniente do sol. A possibilidade de utilizar a energia solar é uma alternativa interessante no contexto econômico atual, pois consiste em uma fonte alternativa de energia.

Para otimizar os processos fotocatalíticos, tem-se desenvolvido reatores que permitam um melhor aproveitamento da luz solar incidente e para tal, a configuração dos reatores é de extrema importância. Entre os tipos de foto reatores utilizados, a superfície coletora é um dos principais parâmetros que os caracterizam. Segundo Malato *et al.* (2009), os reatores solares podem ser do tipo coletor não concentrador (CNC), coletor concentrador parabólico (CCP), e coletor parabólico composto (CPC), conforme FIG 6.1 a seguir.

**Figura 6.1-** (1a) Coletor não concentrador, (1b) coletor concentrador parabólico, (1c) coletor parabólico composto. Fonte: Malato *et al.* (2009)



Para cada tipo de coletor citado anteriormente, enumera-se as principais vantagens e desvantagem na TAB 6.1:

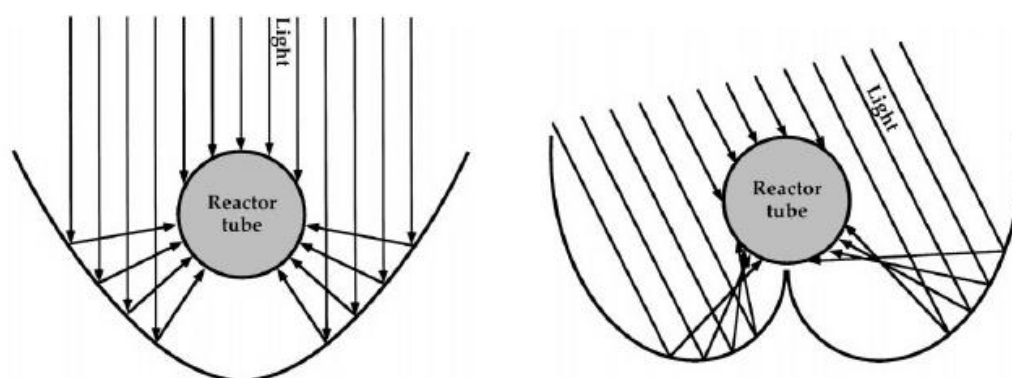
**Tabela 6.1- Características dos modelos de foto reatores solar**

Modelo	Vantagens	Desvantagens
Coletor não concentrador	<p>A não concentração da radiação diminui a densidade de fótons e a recombinação dos pares elétron buraco, possibilitando uma maior eficiência quântica;</p> <p>São capazes de utilizar a radiação direta e difusa.</p> <p>Não ocasionam o aumento excessivo da temperatura do efluente;</p> <p>Possui custos de produção mais baixos – componentes são mais simples, resultando em manutenção mais fácil.</p>	<p>Necessidade de maior área de exposição;</p> <p>Demanda maiores tempos de reação;</p> <p>Devido ao fluxo laminar da solução a ser tratada possui problemas de transferência de massa e de vaporização dos reagentes.</p>
Coletor concentrador parabólico	<p>O ângulo de inclinação é ajustável, que resulta no máximo de aproveitamento da radiação solar;</p> <p>A demanda de área útil é inferior ao CNC;</p> <p>O fluxo da solução a ser tratada é turbulento- aumenta a homogeneização de catalisadores dispersos;</p> <p>A energia térmica recolhida pode ser utilizada em outras aplicações.</p>	<p>Perda da radiação difusa;</p> <p>Custo elevado de implantação de manutenção;</p> <p>Menor eficiência quântica;</p> <p>Problemas de superaquecimento da amostra.</p>
Coletor parabólico composto	<p>Permite a concentração da radiação solar no receptor<sup>1</sup>;</p> <p>Recolhimento da radiação difusa - dentro de um ângulo de aceitação variável <math>60^\circ &lt; \theta_a &lt; 90^\circ</math>.</p>	<p>Nenhuma desvantagem significativa.</p>

Fonte: (MALATO *et al.*, 2002; MALATO *et al.*, 2007; MALATO *et al.*, 2009)

Em comparação ao CCP, nos reatores CPC toda a tubulação de reação sofre influência da radiação incidente – direta e difusa, não apresentando assim zonas escuras. A FIG 6.2 ilustra essa relação.

**Figura 6.2-** Radiação incidente direta e difusa – à esquerda reator CCP, à direita reator CPC. Fonte: Alfano *et al.* (2000)

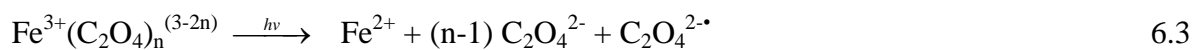


De acordo com Malato *et al.* (2009), as vantagens dos reatores coletores parabólicos compostos são as mesmas do CNC e CCP e eles não apresentam nenhuma desvantagem significativa. Logo, os CPCs apresentam-se como a melhor opção para processos de fotocatalise solar .

Outro fator a ser considerado é o pH do meio reacional, uma vez que, assim como no processo Fenton, a reação de foto Fenton apresenta a máxima produção de radicais hidroxilas em pH próximo a 3 (~2,8) (MALATO *et al.*, 2009). A correção do pH do meio reacional é um inconveniente, que pode ser contornado através do uso de agentes quelantes que forma complexos entre os íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , que tornam a utilização em valores de pH mais próximos a neutralidade viável (DE LUCA *et al.*, 2014; PEREIRA *et al.*, 2014).

A presença de complexos Fe (III)-L tem como vantagens: (i) elevação da eficiência da regeneração de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ , (ii) assegura a presença de ferro em solução nos valores de pH mais elevados e (iii) pode diminuir a formação de complexos indesejados como Fe (III)-sulfatos, Fe (III)-cloretos e complexos Fe (III)-matéria orgânica.

O complexo mais utilizado é o ferrioxalato, formado entre o  $Fe^{3+}$  e o íon oxalato (Equação 6.3). Citratos, tartaratos e malatos são outros íons carboxilatos utilizados com esse objetivo (SILVA *et al.*, 2007).



(BOTTREL *et al.*, 2014), estudaram a remoção da ETU via processos foto catalíticos, a saber: UV na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foto Fenton com radiação UV e apenas radiação UV. Foram determinados os valores das constantes cinéticas e influência da concentração de peróxido de hidrogênio durante 120 minutos de reação. Dentre os processos estudados, o sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentou melhor resultado, com 77% de mineralização na presença de 600 mg.L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio. O processo foto Fenton foi capaz de promover 70% de mineralização nas concentrações ferro ferroso e peróxido de hidrogênio iguais a 400 mg.L<sup>-1</sup> e 1000 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Diante das vantagens inerentes ao processo foto Fenton solar, diversos estudos sobre o tema têm sido reportados na literatura, como mostra a TAB 6.2.

**Tabela 6.2-** Resumo de trabalhos que utilizaram o processo foto Fenton visando à remoção de agrotóxicos em água segundo a literatura referenciada.

Agrotóxicos estudados	Processo (s)	Principais aspectos metodológicos	Observações importantes	Referência
Terbutiron (TBH)	Foto Fenton solar na presença de complexo de citrato férrico em pH próximo à neutralidade.	Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 340 mg/L (adicionado seu consumo total), TBH 114 mg/L, Fe:Cit 320 mg/L.	A oxidação do TBH e sua mineralização na presença de Fe:cit em pH 6.0 foi maior comparativamente à reação utilizando Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> em pH 2.5 (foto Fenton convencional)	(SILVA <i>et al.</i> , 2007)
Alachlor, Atrazine, Chlorfenvinphos, Diuron e Isoproturon	Foto Fenton solar	Os ensaios foram realizados em escala piloto em foto reator compostos por coletores parabólicos e capacidade volumétrica entre 70- 82L As concentrações de cada contaminante variaram entre 50 mg/L e 25 mg/L. A concentração de Fe <sup>2+</sup> inicial variou entre 10 e 20 mg/L.	O tratamento proposto foi capaz de mineralizar todos os compostos avaliados em soluções individuais ou em mistura em 100 minutos de reação e pH ~3. Os autores ainda comprovaram um aumento de 70% na biodegradabilidade das soluções dos agrotóxicos após serem submetidos de 12-25 minutos ao processo foto Fenton.	(LAPERTOT <i>et al.</i> , 2006)
Mistura de formulações de agrotóxicos comerciais Vydate1 (10% oxamil), Metomur1 (20% methomil), Couraze1 (20% imidacloprid), Ditimur- 401 (40% dimetoato) e Scalal (40% pirimetanil)	Foto Fenton solar	Os ensaios foram realizados em um foto reator em escala piloto. Concentração de cada agrotóxico comercial utilizada nos testes 40 mg/L. Os ensaios foram realizados na concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> entre 100 e 300 mg/L durante toda reação e a concentração de ferro mantida fixa (20 mg/L).	Os autores confirmaram que a eficiência do processo aumenta com o acréscimo da temperatura, porém o contrario ocorre a partir de 50,8° C. A eficiência máxima de mineralização obtida em 180 minutos de reação foi próxima a 80%	(ZAPATA <i>et al.</i> , 2009)
Lindano	Foto Fenton	Concentração do contaminante 1,010 mg/L. Ensaio realizado em pH = 3; razão molar [Fe <sup>2+</sup> ]:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 1:20-1:8; tempo de irradiação (λ = 240-500 nm) variando entre 1-4 horas. Melhor configuração do processo: ~1000 mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e 205 mg/L de Fe <sup>2+</sup> .	A degradação do lindano seguiu uma cinética de pseudo primeira ordem de acordo com a concentração do composto e mineralização do cloro orgânico. O sistema, em sua melhor configuração foi capaz de remover 95% de carbono orgânico em 2 h de reação.	(NITOI <i>et al.</i> , 2013)

## **6.2 Objetivo geral e específicos**

Avaliar a viabilidade do processo foto Fenton solar, utilizando um foto reator do tipo coletor parabólico composto em escala piloto, na degradação e mineralização da ETU. Como objetivos específicos destacam-se:

- ✓ Comparar a influência do tipo de ferro, Fe(II) e FeO<sub>x</sub>, utilizado no sistema foto Fenton solar para degradação e mineralização da ETU em soluções aquosas, utilizando ferrioxalato como fonte alternativa de ferro;
- ✓ Avaliar preliminarmente a toxicidade aguda durante a remoção da ETU em meio aquoso nos processos UV/Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e UV/FeO<sub>x</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;



## 6.3 Material e métodos

### 6.3.1 Reagentes e especificações

A TAB 6.1 mostra os principais reagentes utilizados na condução dos ensaios foto Fenton solar e suas respectivas especificações.

**Tabela 6.2** - 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
Ácido sulfúrico	Quimex	Correção de pH
Metavanadato	Sigma	Quantificação do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Catalase	Sigma	Inativação do peróxido residual
Ácido sulfúrico	Vetec	Correção de pH nos ensaios
Oxalato de potássio	Vetec	Ensaio POA

### 6.3.2 Métodos analíticos

#### 6.3.2.1 Peróxido residual

A eficiência do processo foi avaliada também pela concentração de peróxido de hidrogênio residual. A concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao longo das reações foram acompanhadas pelo método do metavanadato de acordo com a metodologia descrita por (NOGUEIRA *et al.*, 2005).

#### 6.3.2.2 Análises de Carbono Orgânico Total (COT)

Para as análises de COT foi utilizado o equipamento TOC-V-CPN Total Organic Carbon Analyser da marca Shimadzu. Todas as amostras foram filtradas em membrana de celulose regenerada 0,45 µm (Milipore®).

#### 6.3.2.3 Medida de pH

O pH foi medido potenciométricamente 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).

#### 6.3.2.4 Análise da ETU

O decaimento da concentração de ETU ao longo dos ensaios foi realizado na Escola de Engenharia da UFMG, via UPLC/MS/MS no cromatógrafo UFLC *Shimadzu Serie Prominencie* com detector UV, acoplado ao espectrômetro de massas MS Bruker micrOTOF – QII com injeção via eletrospray de acordo com metodologia adaptada de Lemes *et al.* (2014). A metodologia de análise, bem como a curva de calibração foram previamente mostradas no item 4.3.1.3, referente no capítulo 4.

#### 6.3.2.5 Determinação da toxicidade aguda

Os testes de toxicidade aguda utilizando *Aliivibrio fischeri* foram realizados no equipamento Microtox® Model 500 Analyser (SDI) no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG, segundo recomendações do fabricante.

### **6.3.3 Ensaios de foto Fenton solar**

#### 6.3.3.1 Métodos experimentais

O foto reator solar do tipo Concentrador Parabólico Composto (CPC) projetado de acordo com Malato *et al.* (2009), representado na FIG 6.3, que foi alocado na parte superior do prédio da Escola de Engenharia da UFMG. Para a escolha do local da sua instalação foram consideradas a incidência de radiação solar, acessibilidade e distância dos laboratórios do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental.

**Figura 6.3-** Instalação do reator solar CPC. À esquerda vista geral, à direita enfoque na superfície de reação.



O foto reator foi projetado pelo GruPOA (Grupo de Pesquisa sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados) de acordo com os parâmetros: ângulo de aceitação ( $\theta_a$ ), fator de concentração da radiação ( $R_c$ ), material e dimensões da superfície refletora, tubulação do reator – material, espessura e diâmetro, regime de escoamento e ângulo de inclinação proposto por Malato *et al.* (2009).

Os ensaios foram conduzidos em 20L de soluções aquosas de ETU na concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup>, com recirculação em vazão constante de 3,14 L.s<sup>-1</sup>, durante 5 horas. No processo em presença de Fe:Ox, os teores dos reagentes foram determinados de acordo com o estudos de Dias *et al.* (2014), que obteve sucesso na degradação de dois antibióticos em solução aquosa, nas concentrações de 20 mg.L<sup>-1</sup> dos contaminantes, utilizando Fe<sup>3+</sup> 5 mg/L e uma razão Fe:oxalato de 1:3, em pH próximo à neutralidade e concentrações estequiométricas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. No ensaio foto Fenton convencional, realizado a fim de se estabelecer uma comparação entre os processo, foi utilizado Fe<sup>2+</sup> e as concentrações de ferro e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizadas foram as mesmas do ensaio Fe:OX. As reações de fotólise, UV-vis solar/FeOx/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-vis solar foram conduzidas em pH inicial natural da solução de ETU (6,8) e na reação UV-vis solar/Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o pH inicial foi ajustado a 2,8. Os sais de ferro, bem como o ácido (no caso de ajuste do pH), foram adicionados às soluções de ETU, posteriormente introduzidas ao reator. Após iniciada a recirculação da solução teste, foi adicionado o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no volume necessário para se obter a concentração final almejada e, assim, as reações se iniciaram.

Os ensaios foram realizados entre os dias 23/06/2015 e 15/07/2015, durante o inverno no hemisfério sul. A TAB 6.3 mostra as datas, temperaturas médias do ar e resumo das condições experimentais previamente mencionadas.

**Tabela 6.3** Especificação de data e temperatura média do ar no dia de realização dos experimentos UV-Vis, UV-Vis/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV-Vis /Fe(II) /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e UV-Vis/FeOx/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Experimento	Data	Temperatura média do ar	Concentração de ferro (mg.L <sup>-1</sup> )	Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	pH
UV-Vis	01/07/2015	19	-	0	Natural (6,8)
UV-Vis/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	29/06/2015	17	-	100	Natural (6,8)
UV-Vis/FeOx/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	23/06/2015	19	5/ Fe <sup>2+</sup>	100	Natural (6,8)
UV-Vis /Fe(II)/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15/07/2015	20	5/ Fe <sup>2+</sup>	100	2,8

Ao longo de cada experimento foram retiradas alíquotas de tempos em tempos, que foram neutralizadas através da adição de solução de NaOH 0,1M e, posteriormente, adicionou-se solução de catalase para remover o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual. Por ultimo, as alíquotas foram filtradas em membrana de celulose regenerada 0,45 µm (Milipore®) e encaminhadas para análises de COT e concentração de ETU, através de UPLC/UV. Ao final de 5 horas de experimento foi determinado o teor de peróxido de hidrogênio residual no reator de acordo com método descrito no item 6.3.2.1.

A radiação solar incidente foi determinada por meio de um radiômetro (*CUV 5 Kipp & Zonen*) e um *datalogger* (METEON Kipp & Zonen), com intervalo de leitura da radiação incidente a cada cinco minutos. A Equação 6.4 permite obter a quantidade de energia UV acumulada (Q<sub>UV</sub>) recebida na superfície de reação por intervalo do volume de água no interior do reator, no intervalo de tempo t, segundo Vilar *et al.* (2011):

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t} \quad 6.4$$

Onde:

$\Delta t_n$  corresponde ao intervalo de tempo,

$V_t$  o total do volume do reator (L),

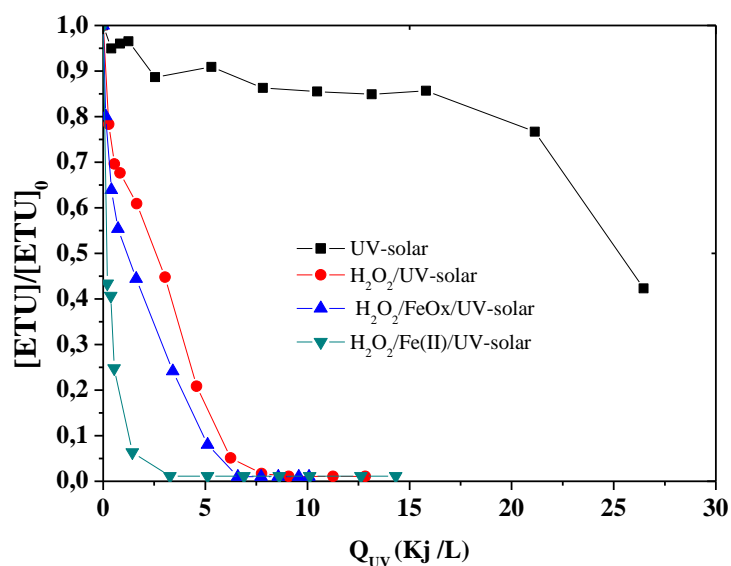
$A_r$  a área da superfície do coletor iluminado (m<sup>2</sup>) e

$\overline{UV}_{G,n}$  a radiação média solar

## 6.4 Resultados

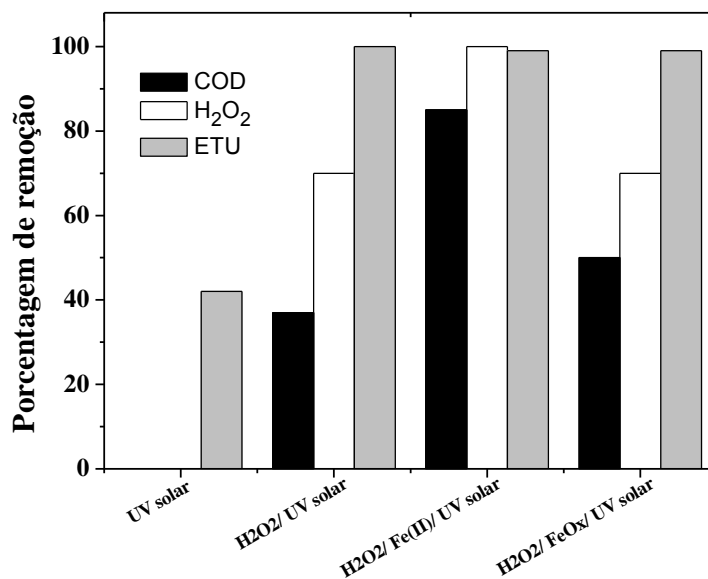
A FIG 6.4 apresenta o decaimento da concentração da ETU em função da radiação acumulada nos ensaios de fotólise, foto Fenton solar e foto Fenton solar em presença de FeOx, realizados no CPC ao longo dos 300 minutos. A FIG 6.5 mostra a comparação entre as porcentagens de remoção de COT e ETU e o consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> após 300 minutos de cada reação previamente mencionada.

**Figura 6.4** Remoção da ETU ao longo dos experimentos de fotólise solar, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-Vis e UV-Vis/Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e UV/FeOx/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em função da energia acumulada. Concentrações de ETU, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> iguais a 50, 100 e 5 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente.



Com mostra a FIG 6.4, em todos os ensaios realizados, observou-se a remoção da ETU a concentrações inferiores às detectáveis pela metodologia analítica utilizada (<0,1 mg.L<sup>-1</sup>). Os experimentos com apenas a radiação solar, apesar de contar com a maior quantidade de radiação acumulada, demonstrou-se menos eficiente comparativamente aos demais processos avaliados, de fato, Ross e Crosby (1973) mostraram que a ETU é degradada lentamente em água deionizada, porém o processo é acelerado na presença dos fotossensibilizadores acetona e riboflavina.

**Figura 6.5** Gráfico da remoção de COT, ETU e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido ao longo dos experimentos de fotólise solar, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e UV/Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e UV/FeO<sub>x</sub>/H após 300 minutos de cada reação. Concentrações de ETU, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> iguais a 50, 100 e 5 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente.



Na FIG 6.5 verifica-se que, apesar das elevadas eficiências de remoção da ETU alcançando praticamente 100% de remoção (valores abaixo do L.D.), a mineralização não apresentou a mesma eficiência, o que justifica a investigação de metodologias de tratamento eficientes para remoção da ETU em meio aquoso, bem como a investigação dos subprodutos da oxidação. O processo foto Fenton solar convencional (utilizando Fe<sup>2+</sup>) apresentou a maior velocidade de degradação da ETU e maior porcentagem de mineralização, atingindo aproximadamente 85%, seguido do sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/FeO<sub>x</sub>/UV-vis solar (50%) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-vis solar (37%). A reação em presença de FeO<sub>x</sub> apresentou menores eficiências comparativamente ao processo Fenton convencional, não obstante, deve-se considerar que tal reação se processou com Q<sub>UV 300</sub> 1,84 vezes menor do que a reação foto Fenton clássico, o que indica que maior quantidade de radiação UV solar poderia resultar em maior eficiência no processo, uma vez que, como mostra a FIG 6.5, ao final de 300 minutos de reação ainda havia mais de 20% da concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em solução ao passo que, no processo foto Fenton solar convencional ocorreu o consumo total do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Outro fator a se considerar é a não necessidade do ajuste de pH na reação realizada em presença de FeO<sub>x</sub>, o que pode indicar redução de custos de operação em escala real.

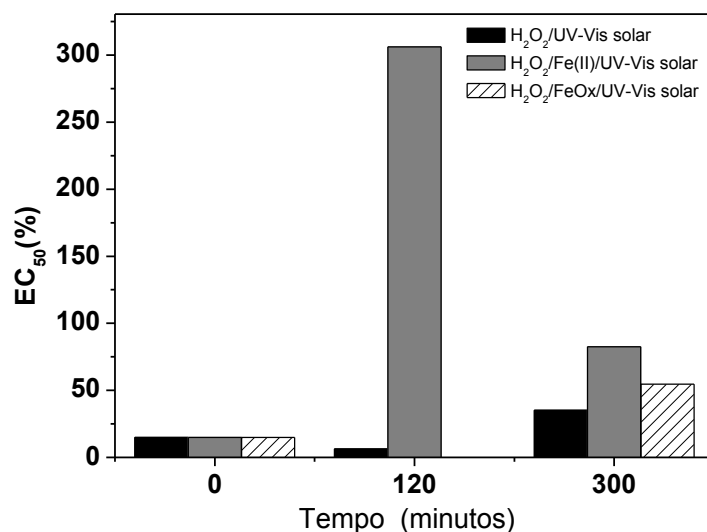
No que concerne a estudos que relatam o uso de sistemas semelhantes, cita-se (MOREIRA *et al.*, 2012), que estudou o processo foto Fenton solar convencional, também em reator do tipo CPC em escala piloto, visando descontaminação de efluente oriundo da lavagem de

embalagens utilizadas para formulação de agrotóxicos pós tratamento biológico, no qual a concentração dos ingredientes ativos permaneceu elevada e o TOC no valor de 303 mg.L<sup>-1</sup>. Os autores utilizaram a concentração de Fe<sup>2+</sup> de 140 mg sendo que, devido à precipitação com íons PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> presentes no efluente, apenas 14 mg.L<sup>-1</sup> permaneceu disponível em solução e, ao fim do experimento, obtiveram 86% de remoção de TOC. Para tanto, foram necessários um total de 5,6 g/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 21 kJ<sub>UV</sub>. L<sup>-1</sup>. A degradação total dos agrotóxicos a concentrações inferiores aos limites detectáveis pelo método analítico, se deu com 8 kJ<sub>UV</sub>. L<sup>-1</sup>. No presente trabalho, a ETU foi completamente degradada via processo foto Fenton convencional com energia acumulada de aproximadamente 3 kJ<sub>UV</sub>. L<sup>-1</sup> e menores quantidades de Fe<sup>2+</sup> (5 mg.L<sup>-1</sup>) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (100 mg.L<sup>-1</sup>). Embora a matriz aquosa e os teores de COT e agrotóxicos presentes no efluente testado por Moreira *et al.* (2012) tenha sido consideravelmente diferente das soluções de ETU testadas no presente trabalho, a comparação entre os resultados mostra que os valores obtidos no sistema ensaiado no presente trabalho são coerentes e apresentam-se de acordo com a literatura reportada.

Em estudo que precedeu este trabalho, Bottrel *et al.* (2014) avaliaram degradação da ETU via processo foto Fenton com radiação UV em escala de bancada em um fotorreator com lâmpada de vapor de mercúrio com potência de 80W. Foram utilizadas concentrações de Fe<sup>2+</sup> consideravelmente superiores às utilizadas no experimento com radiação solar, contudo os teores de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> testados variaram entre 400 e 1200 mg.L<sup>-1</sup>. Os autores constataram a rápida degradação da ETU no processo foto Fenton e a degradação mais lenta no sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como também observado no presente estudo. Entretanto, ressalta-se que a porcentagem de mineralização nesse último processo foi de 77% e, no processo foto Fenton convencional, 70%, após 120 minutos de reação. A partir da comparação dos resultados, pode-se concluir que o sistema em presença de radiação solar é vantajoso uma vez que, resultados semelhantes foram obtidos utilizando menores concentrações de reagentes e sem o gasto energético necessário para irradiação artificial, porém deve-se considerar o maior tempo de reação caso o objetivo do tratamento seja promover a mineralização do contaminante.

A FIG. 6.6 mostra dos resultados obtidos nos ensaios de toxicidade aguda nos tempos de exposição solar iguais a 0, 120 e 300 minutos.

**Figura 6.6** Gráfico da evolução da toxicidade aguda determinada através dos ensaios Microtox<sup>®</sup>, nos experimentos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e UV/Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e UV/FeO<sub>x</sub>/H, em alíquotas retiradas nos tempos 120 e 300 minutos. Concentrações de ETU, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> iguais a 50, 100 e 5 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente.



Observa-se que apenas a amostra de 120 minutos, proveniente do ensaio UV-vis/Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentou toxicidade superior ao do seu precursor, o que pode estar associado à formação de subprodutos de degradação tóxicos presentes nesse estágio do processo. Observa-se, porém, que ao final do processo a toxicidade reduz. O resultado obtido evidencia a importância da avaliação de subprodutos e do nível de toxicidades ao longo dos experimentos.

Contudo, o complexo Fe:Ox se mostrou interessante alternativa ao uso do Fe<sup>2+</sup>, no sistema foto Fenton convencional no que se diz respeito à degradação e mineralização da ETU em soluções aquosas.

O estudo realizado neste capítulo não contempla a avaliação dos intermediários da ETU devido à possível presença de traços de ferro que impossibilitou a infusão direta das amostras no TOF-MS. É de conhecimento que a presença do metal pode ocasionar o entupimento do capilar da ESI e, para realizar tal análise seria necessária a purificação da amostra utilizando cartuchos de extração em fase sólida específicos. A inviabilidade de execução de tal procedimento com os recursos disponíveis na ocasião impossibilitaram tal estudo.



## 7 AVALIAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS DE DEGRADAÇÃO DA ETU VIA OZONIZAÇÃO

### 7.1 Introdução

A determinação dos intermediários formados durante as reações é um aspecto de extrema importância a ser considerado nos estudos de ozonização, uma vez que os subprodutos podem causar maiores danos à saúde humana e ao ambiente do que seu precursor. Geralmente, produtos da oxidação química e biológica podem gerar intermediários mais solúveis e, conseqüentemente, com maior mobilidade no ambiente.

Nesse contexto, as técnicas espectroscópicas são ferramentas essenciais no que se diz respeito à elucidação de compostos presentes em soluções de composição desconhecida, como ocorre durante os processos de oxidação de contaminantes orgânicos. Dentre as técnicas existentes para esse fim citam-se: (i) espectrometria de massas (EM), (ii) ressonância magnética nuclear (RMN), e (iii) espectroscopia nas regiões do UV-Vis. A RMN, embora frequentemente utilizada na elucidação da estrutura de moléculas, para a finalidade em questão, pode se tornar onerosa, pois os constituintes das soluções necessitam ser isolados previamente devido à ausência de especificidade do método. A espectroscopia UV-Vis deve ser considerada quando se objetiva a confirmação de subprodutos previamente conhecidos, uma vez que a identificação dos analitos se dá através da comparação com seus padrões analíticos. Já a EM é capaz de fornecer dados que permitem determinar a fórmula e contribuir na elucidação estrutural através dos padrões de fragmentação inerente às diferentes funções orgânicas. Além disso, quando acoplada a processos de separação cromatográfica, permite a avaliação dos intermediários orgânicos com elevadas especificidade e seletividade, além de se tratar de uma técnica sensível, o que viabiliza a análise de soluções diluídas. Sendo assim, vários são os estudos relatados na literatura sobre a determinação de intermediários dos processos de degradação de micro-contaminantes utilizando a espectrometria de massas.

Gago-Ferrero *et al.* (2013) estudaram os produtos intermediários da oxidação da 3-benzofenona, substância amplamente utilizada em produtos de higiene pessoal e cosméticos, através dos processos de ozonização ( $O_3$ ) e ozonização em presença de  $H_2O_2$  ( $O_3/H_2O_2$ ). Os intermediários foram identificados através da cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas com quadrupolo *time of flight* (LC-QqTOF-MS/MS). Os autores propuseram o mecanismo de degradação do contaminante e concluíram que o ataque não

seletivo dos radicais hidroxila favorecem a decomposição do contaminante. A desmetilação da molécula conduz à formação da 1-benzofenona que é um dos principais intermediários nos processos avaliados.

No que se diz respeito à investigação de intermediários da ETU, encontram-se na literatura estudos envolvendo sua transformação em sistemas biológicos (APREA *et al.*, 1996; BLASCO *et al.*, 2004), durante o processamento de alimentos (HWANG *et al.*, 2002), em aquíferos arenosos (JACOBSEN e BOSSI, 1997), no solo (JOHANNESSEN *et al.*, 1996) e em sílica gel e água (CRUICKSHANK e JARROW, 1973). Porém, no que concerne à investigação de intermediários da ETU diante de processos oxidativos em meio aquoso, poucos são os estudos presentes na literatura.

Hwang *et al.* (2003), estudaram os produtos da degradação do mancozeb e da ETU em solução aquosa nos processos de oxidação por ozônio e na presença de  $\text{Cl}_2\text{O}$  a 20 ppm. Os ensaios foram realizados em soluções dos contaminantes na concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  e, no caso da ozonização, a concentração do oxidante foi mantida constante a 3 ppm. O processo de cloração foi menos eficiente que a ozonização na remoção da ETU. Os produtos de degradação foram determinados via GC-QqTOF-MS e, ao final de 60 minutos de ozonização, alíquotas das soluções ensaiadas foram analisadas, sendo reportada pelos autores a presença de etilenotiamina (EDA) e vários outros produtos de degradação. A EU não foi detectada nesse ensaio, porém, no ensaio de cloração esse composto foi o principal subproduto encontrado. Os íons moleculares obtidos na análise das amostras submetidas a 60 minutos de ozonização foram:  $\text{M}^+$  60,  $\text{M}^+$  84,  $\text{M}^+$  163,  $\text{M}^+$  117 e  $\text{M}^+$  267. Os ensaios de oxidação com o mancozebe resultaram na ETU como principal produto de degradação. Vale ressaltar que, as amostras avaliadas no estudo em questão foram analisadas em fase gasosa (via GC) e, conseqüentemente, foram submetidas a processos de extração líquido-líquido e posterior concentração do extrato, o que pode resultar em perdas oriundas do processo além de haver a possibilidade de discriminação de analitos não recuperados durante essa etapa.

No presente capítulo são realizados os estudos cinéticos da remoção da ETU durante a ozonização em diferentes pHs, bem como a avaliação dos principais intermediários formados ao longo das reações de ozonização com radiação UV-C, e durante as reações que tiveram como objetivo os estudos cinéticos de ozonização em diferentes pHs.

## **7.2 Objetivos geral e específicos**

Determinar as constantes cinéticas de degradação da ETU nos ensaios de ozonização e os produtos da degradação da ETU nos processos de ozonização e O<sub>3</sub>/UV. Dentre os objetivos específicos destacam-se:

- ✓ Determinar os intermediários da degradação da ETU nos ensaios preliminares de ozonização;
- ✓ Determinar os intermediários de degradação da ETU nos ensaios O<sub>3</sub>/UV;
- ✓ Determinar e monitorar os produtos da degradação da ETU formados ao longo ensaios O<sub>3</sub>/UV;
- ✓ Propor o mecanismo de degradação da ETU no processo de ozonização.

## 7.3 Materiais e métodos

### 7.3.1 Reagentes

A TAB 7.1 mostra os reagentes utilizados nas análises e suas respectivas especificações:

**Tabela 7.1-** Reagentes utilizados nas análises de ETU e especificações

Reagente	Marca	Ensaio
Acetonitrila grau pesticida	JT Baker	Análises no LC/MS
Metanol grau LC/MS	JT Baker	Análises no LC/MS e ESI/MS
Padrão cromatográfico ETU	Sigma Aldrich	Análises no LC/MS e ESI/MS
Ácido fórmico PA	JT Baker	Análises no LC/MS
Hidroxido de sódio PA	Vetec	Análise do LC/MS

A metodologia analítica apresentada nesse capítulo se divide em dois itens: a primeira (item 7.3.2) descreve os ensaios preliminares de identificação de intermediários de experimentos referentes à primeira etapa dos ensaios de ozonização e foi realizada no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (DQ/UFMG).

### 7.3.2 Espectrometria de Massas com injeção direta no modo Eletrospray (ESI/MS)- Primeira fase dos experimentos de ozonização

A identificação dos subprodutos foi realizada no espectrômetro de massas LCQ *Advantage* (*ThermoElectron*) alocado no Departamento de Química da UFMG. O equipamento foi operado no modo positivo com fonte de ionização por *eletrospray* (ESI). As amostras diluídas em metanol foram injetadas diretamente (infusão direta), sem pré tratamento, e os espectros de massas foram obtidos com 50 *scans*, cada aquisição realizada em 0,02s, com um fluxo de injeção de 0.5 mL.min<sup>-1</sup>. As condições da fonte de ionização foram: temperatura do capilar de 200 °C; gás de nebulização (N<sub>2</sub>) com fluxo de 0.30 L.min<sup>-1</sup>; voltagem do *spray* de 4.5 kV; voltagem do capilar de 25 V.

### **7.3.3 Cromatografia líquida ultra rápida acoplada ao Espectrômetro de Massas – Experimentos O<sub>3</sub>/UV e O<sub>3</sub>**

A quantificação da ETU nos ensaios de ozonização, assim como nos ensaios de biodegradabilidade e foto Fenton solar, foram realizadas no DESA/UFMG no cromatógrafo *UFLC Shimadzu Serie Prominencie* com detector UV acoplado ao espectrômetro de massas *MS Bruker micrOTOF – QII* com injeção via *eletrospray*.

O detalhamento do procedimento de análise da ETU via UPLC-MS foram reportados no item 4.3.1.3.

Os subprodutos de degradação foram investigados através do acompanhamento do perfil dos cromatogramas e espectros de massas, em modo de ionização positivo, obtidos nas análises das alíquotas retiradas ao longo dos ensaios. Foram considerados os picos de intermediários com relação sinal/ ruído superiores a 3. Para tratamento dos dados obtidos, bem como investigação da fórmula molecular dos compostos, foi utilizado o *software Bruker Compass DataAnalysis 4.2, Bruker Compass QuantAnalysis 4.2*.

As condições do MS foram: voltagem do capilar 4000V; pressão do gás de nebulização (N<sub>2</sub>), 40 psi; vazão do gás de secagem, 9,0 mL.min<sup>-1</sup>; temperatura do gás de secagem, 300°C, voltagem das lentes, 60 V. A calibração das massas foi realizada constantemente com solução de formiato de sódio, no modo positivo.

### **7.3.4 Análise de Sulfato**

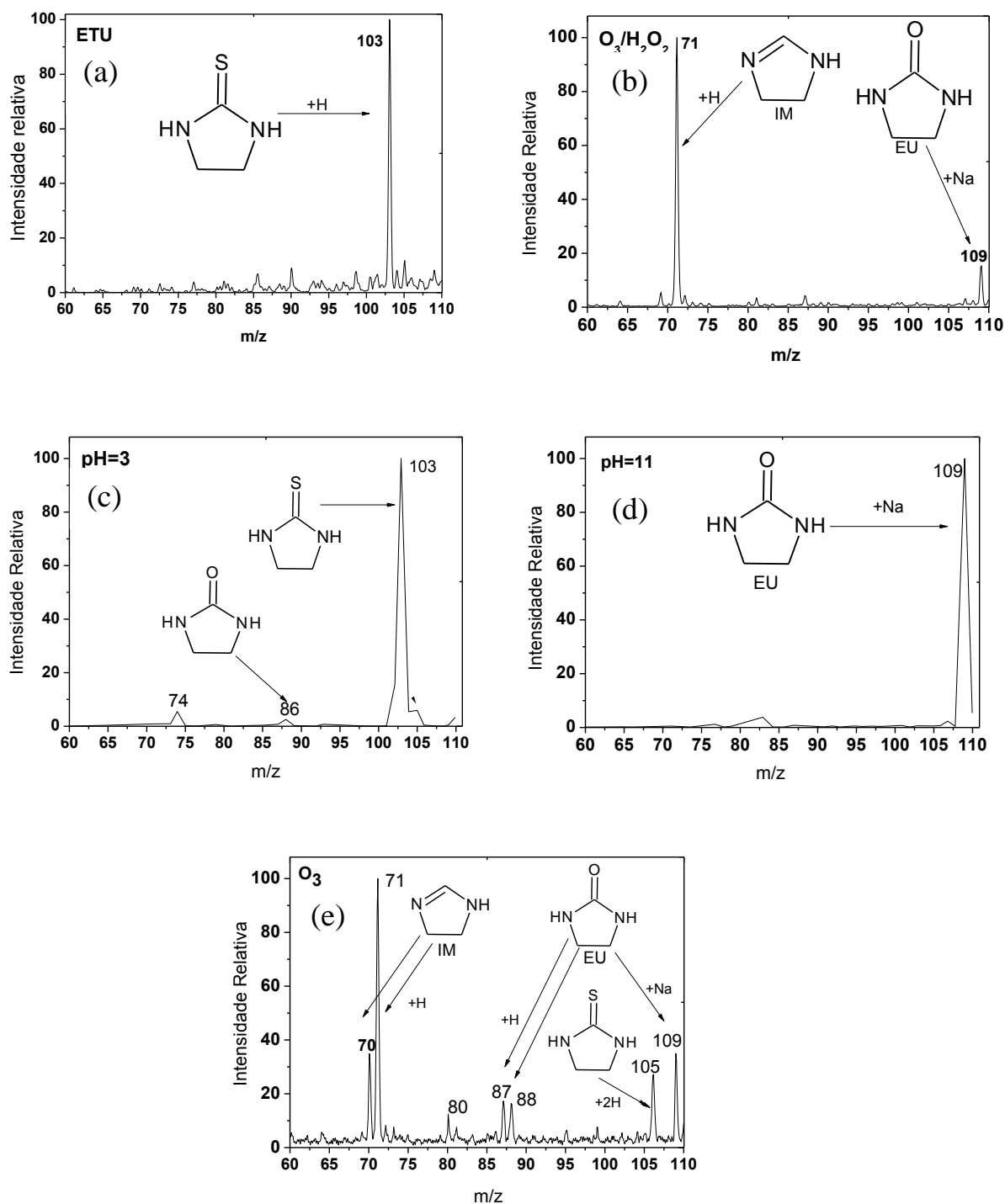
As análises de sulfato foram realizadas utilizando *SulfaVer 4 Reagent Powder Pillows*, da marca *Hach*<sup>®</sup> de acordo com os procedimentos do fabricante (método 8051). O procedimento é equivalente ao método USEPA 375.4 e envolve análises espectrofotométricas realizadas no espectrofotômetro *Hach DR2000*. O teor de sulfato foi mensurado nas amostras dos ensaios

## **7.4 Resultados**

### **7.4.1 Identificação preliminar dos intermediários- ensaios de ozonização com diferentes pHs**

Os espectros de massas obtidos nos diferentes sistemas estudados são mostrados na Fig. 7.1. As alíquotas analisadas foram amostradas no tempo de reação 10 minutos a fim de se viabilizar a investigação preliminar dos subprodutos. Esse tempo foi escolhido pois a ETU não havia sofrido completa mineralização em nenhum dos processos. Todos os espectros mostrados na FIG. 7.3 foram normalizados de acordo com a intensidade do pico base.

**Figura 7.1-** Espectro de massas com injeção por eletrosray em modo positivo, *full scan* a 50eV para a solução de ETU (a) e após 10 minutos das diferentes reações: O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com 400 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (b), pH=3 (c), pH=11 (d) e O<sub>3</sub> em pH inicial natural da solução de ETU (e).



O espectro de massas característico da ETU, obtido através da análise da solução pura do contaminante (FIG. 7.1a) mostra o pico com  $m/z=103$ , correspondente ao íon molecular  $[M+H]^+$  da molécula em estudo. Os diferentes espectros de massas obtidos para cada sistema

confirmam que as reações ocorrem via mecanismos distintos. Como pode ser observado através da análise de todos os espectros obtidos, o fragmento  $m/z=103$ , que indica a presença de ETU, é observado apenas na reação conduzida em  $\text{pH}=3$ , o que indica que o sistema onde predominam reações via mecanismo direto, é menos eficiente comparativamente aos demais na degradação do contaminante. O sinal em  $m/z=71$  (FIG 7.1b), onde utilizou-se 400 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , é atribuído à imidazolina (IM) (DONG *et al.*, 2011), sendo o principal produto das reações de oxidação da ETU (MARSHALL e SINGH, 1977; HWANG *et al.*, 2003). O pico em  $m/z=70$  é atribuído ao isótopo da IM. Assim, os picos em  $m/z=70$  e 71 confirmam a presença da IM e estão presentes nas reações realizadas na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ozonização em  $\text{pH}$  natural da solução de ETU (FIG 7.1b e 7.3e).

Sendo assim, pôde-se confirmar a presença da IM nas reações em  $\text{pH}$ s natural, condição na qual o  $\text{pH}$  decai rapidamente, FIG 7.1b e 7.1e. O átomo de enxofre (S) presente na molécula de ETU, possui caráter nucleofílico e é altamente reativo com o  $\text{O}_3$  (HOIGNÉ e BADER, 1983) e de acordo com Dong *et al.* (2011), a oxidação da ETU pelo ataque direto à molécula, leva à oxidação do átomo de S nela presente. Ainda de acordo com os autores citados previamente, a oxidação é iniciada pela inserção do ozônio na dupla ligação  $\text{C}=\text{S}$ , formando imidazolina-2-al, que é posteriormente oxidada pelo ozônio e posteriormente hidrolisada para formar a IM.

A presença da etilenourea (EU) com subproduto de degradação é determinada pela presença do íon molecular do composto em  $m/z = 87$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ) (HWANG *et al.*, 2003) e seu íon irmão em  $m/z=88$ . O pico em  $m/z=109$  pode ser atribuído ao aduto de sódio da EU ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ). A presença de EU é predominante no espectro obtido na reação conduzida em  $\text{pH}=11$  (FIG 7.1d)

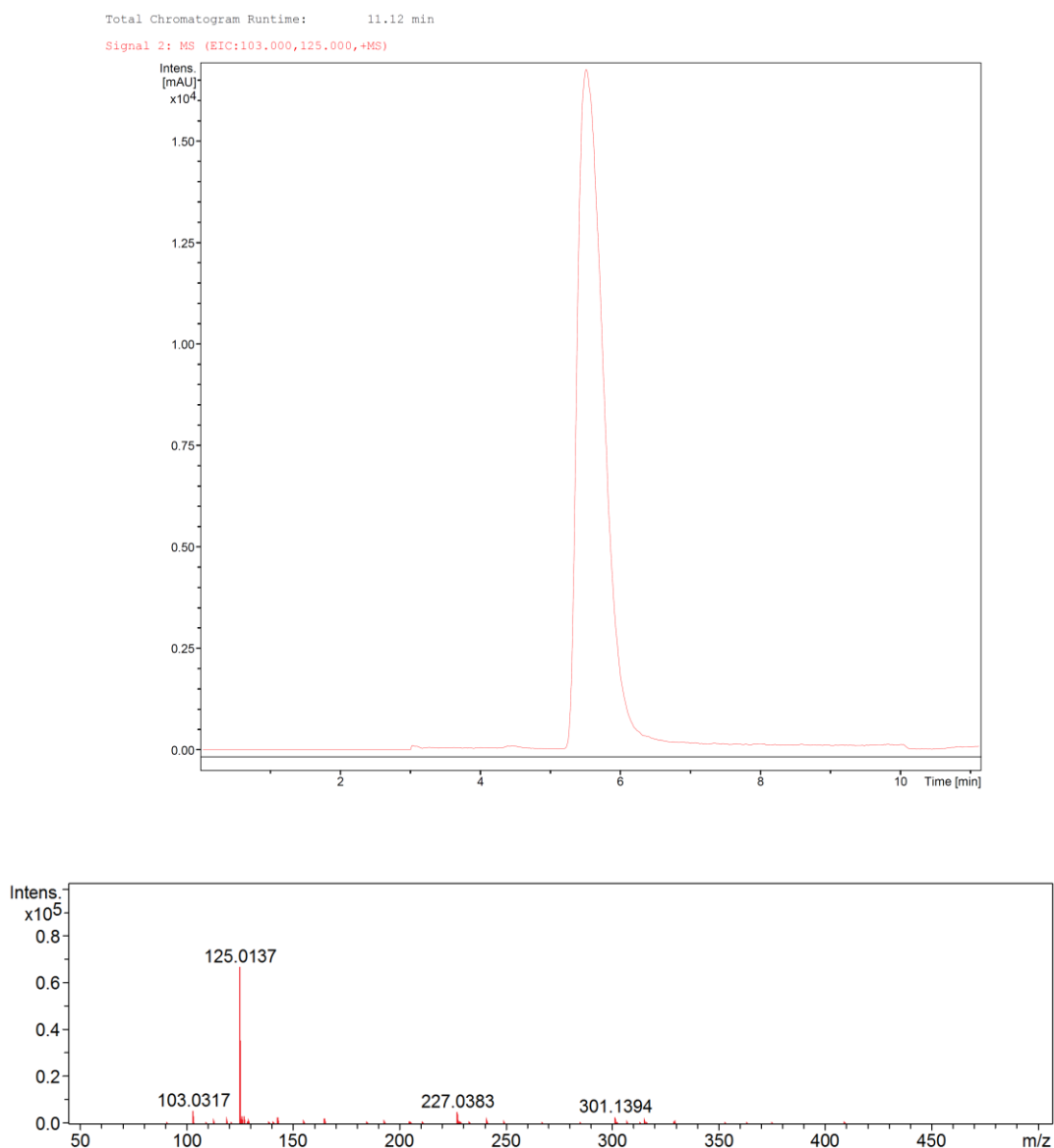
Os espectros de massas sugerem que a EU é composto preferencial formado como intermediário na reação conduzida  $\text{pH}=11$ , de onde pode-se inferir que tal composto é formado preferencialmente via mecanismo indireto. Como foi possível observar, na reação em presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ambos os subprodutos estão presentes (EU e IM), o que leva a crer que no sistema  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  a reação se processa por ambos os mecanismos, uma vez que o  $\text{pH}$  inicial da reação é 6,8 e decai rapidamente nos primeiros minutos.



## 7.4.2 Identificação de intermediários referentes aos ensaios de ozonização com radiação UV-C

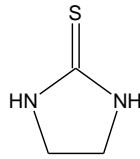
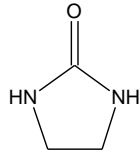
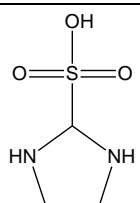
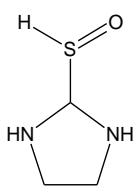
A FIG 7.2 (a) mostra o cromatograma de íon extraído obtido para o padrão da ETU na concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup> e seu espectro de massas correspondente (FIG 7.4 (b)).

**Figura 7.2** Cromatograma de íon extraído obtido a partir da análise da solução de ETU 20 mg.L<sup>-1</sup> via UPLC-MS (a) e seu respectivo espectro de massa (b).



A TAB 7.2 mostra as estruturas químicas, as fórmulas moleculares da ETU e dos subprodutos de degradação elucidados a partir do tratamento dos dados de análise das amostras obtidos via UPLC/ESI-TOF-MS conforme descrito no item 7.3.3 da metodologia.

**Tabela 7.2** Estrutura química, fórmula molecular da ETU e subprodutos elucidados com respectivos erros experimentais obtidos a partir do *software Bruker Compass DataAnalysis 4.2 (Bruker Daltonics®)*.

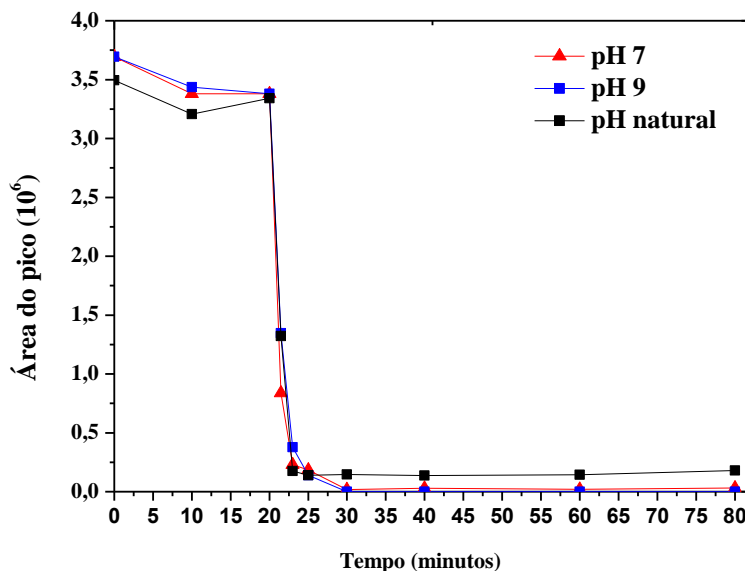
Composto	Ion	Fórmula molecular	Error mass		Error ppm	DBE*
			Experimental	Theoretical		
 <b>ETU</b>	[M+H] <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> S	103,0327	103,0324	-2,7	1,5
	[M+Na] <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> SNa	125,0141	125,0134	2,4	1,5
 <b>EU</b>	[M+H] <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O	87,0553	87,0553	-0,1	1,5
	[M+Na] <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> ONa	109,0394	109,0396	2,6	1,5
 <b>IM-SO<sub>3</sub>H</b>	[M+H] <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	151,0170	151,0172	0,9	1,5
 <b>IM-SOH</b>	[M+H] <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> SOH	119,0277	119,0274	-3,0	1,5

ETU= Etilenotioureia, EU= Etilenoureia, IM-SOH=2-imidazolina-2il-ácido sulfênico e IM-SO<sub>3</sub>H=2-imidazolina-2il-ácido sulfônico.

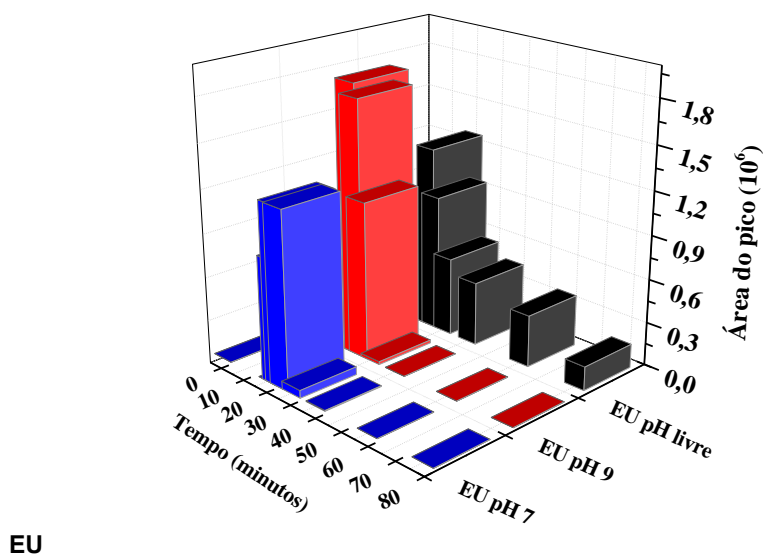
Observa-se que todos os compostos presentes na TAB 7.2 apresentaram erro da massa inferior a 5 ppm, o que torna os resultados obtidos bastante confiáveis. Ressalta-se ainda que os intermediários mostrados na TAB 7.2 já foram previamente reportados por outros autores (CRUICKSHANK e JARROW, 1973; JAMES *et al.*, 1995; HWANG *et al.*, 2002; HWANG *et al.*, 2003; DONG *et al.*, 2011), em processos de oxidação distintos mencionados item de revisão bibliográfica do presente capítulo.

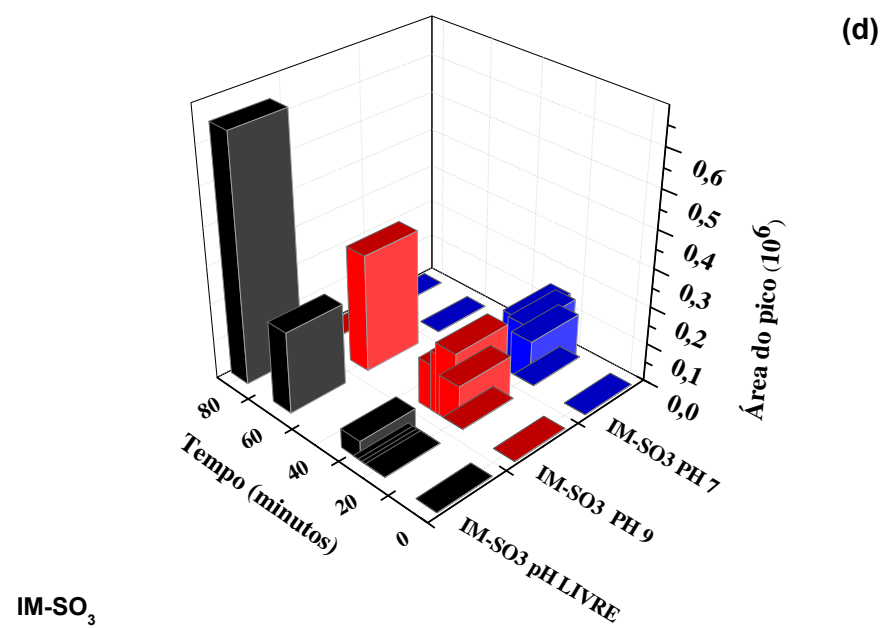
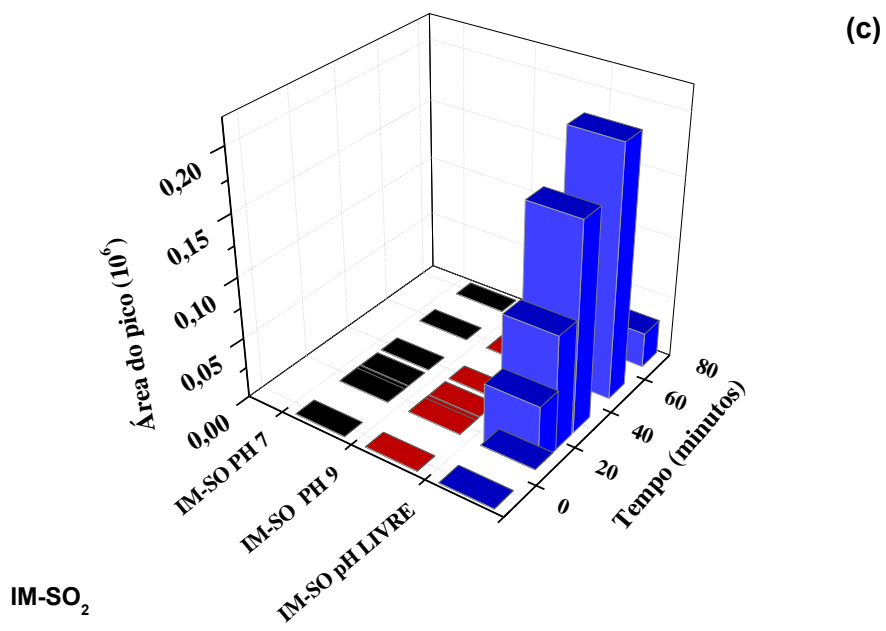
**Figura 7.3** Acompanhamento da área dos picos da ETU (a) e dos intermediários EU (b), IM-SOH (c) e IM-SO<sub>3</sub>H (d) nos cromatogramas de íon extraído do respectivos aos íons precursores obtidos e (e) concentração de sulfato ao longo do tempo. Resultados obtidos a partir da análise das alíquotas retiradas ao longo dos ensaios O<sub>3</sub>/UV em pH inicial natural, pH 7 e pH 9 (exceto para sulfato). Concentração inicial da ETU 50 mg.L<sup>-1</sup>, taxa de produção de O<sub>3</sub>: 17,1 mg.min<sup>-1</sup>, fluxo de O<sub>2</sub> 0,25 L.min<sup>-1</sup> e temperatura ambiente.

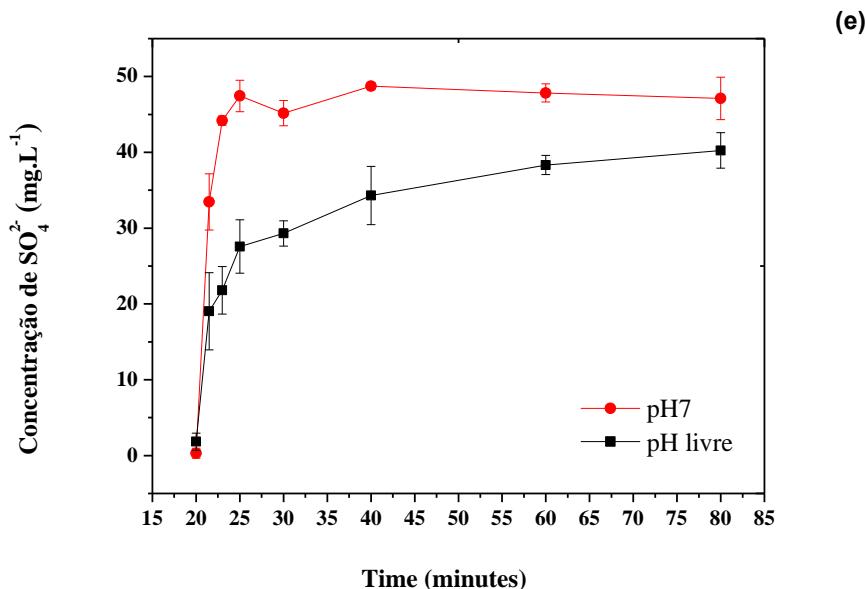
(a)



(b)







O acompanhamento das áreas dos picos referentes aos intermediários identificados (FIG 7.3 (a), (b), (c) e (d)), bem como a concentração de sulfato (FIG 7.3 (e)), ao longo do tempo nos experimento UV/O<sub>3</sub>, mostram que a degradação da ETU nos sistemas avaliados ocorre rapidamente, nos primeiros 5 minutos de reação. Na FIG 7.3 (b) é possível notar que o sinal referente à EU é consideravelmente mais intenso em pH 9, ou seja, sua formação é favorecida nesse pH, em que os sinais relativos aos outros subprodutos detectados em outros pHs foram menos intensos. Como previamente mencionado, não foi possível o acompanhamento da concentração do sulfato na reação conduzida em pH 9.

No pH 7, condição na qual maiores eficiências de remoção de COT e maior velocidade de degradação foram obtidas, a formação da EU do outro intermediário detectado, a IM-SO<sub>3</sub> se dá nos primeiros minutos de reação. É importante ressaltar também que, quase todo o sulfato passível de ser formado estequiometricamente na reação em questão, é obtido nos primeiros 5 minutos (FIG 7.3 (e)).

Em pH inicial natural, condição na qual é importante mencionar o rápido decaimento do pH do sistema para próximo a 3, ao final dos 60 minutos de ozonização ou 80 minutos de ozonização com radiação UV-C, ainda foram detectados sinais referentes à EU e IM-SO<sub>3</sub>, sendo o tempo de permanência do IM-SO menor e, sua destruição, parece se correlacionar com a produção da IM-SO<sub>3</sub> nessas condições, sendo assim, pode-se inferir que o IM-SO seja um intermediário na formação do IM-SO<sub>3</sub>, como previamente observado no estudo de James *et al.* (1995). Ainda, a presença de IM-SO<sub>3</sub> ao final da reação em pH 3, vai ao encontro do

resultado obtido para as análises de sulfato, uma vez que o balanço de massa para este ânion não fechou nessas condições.

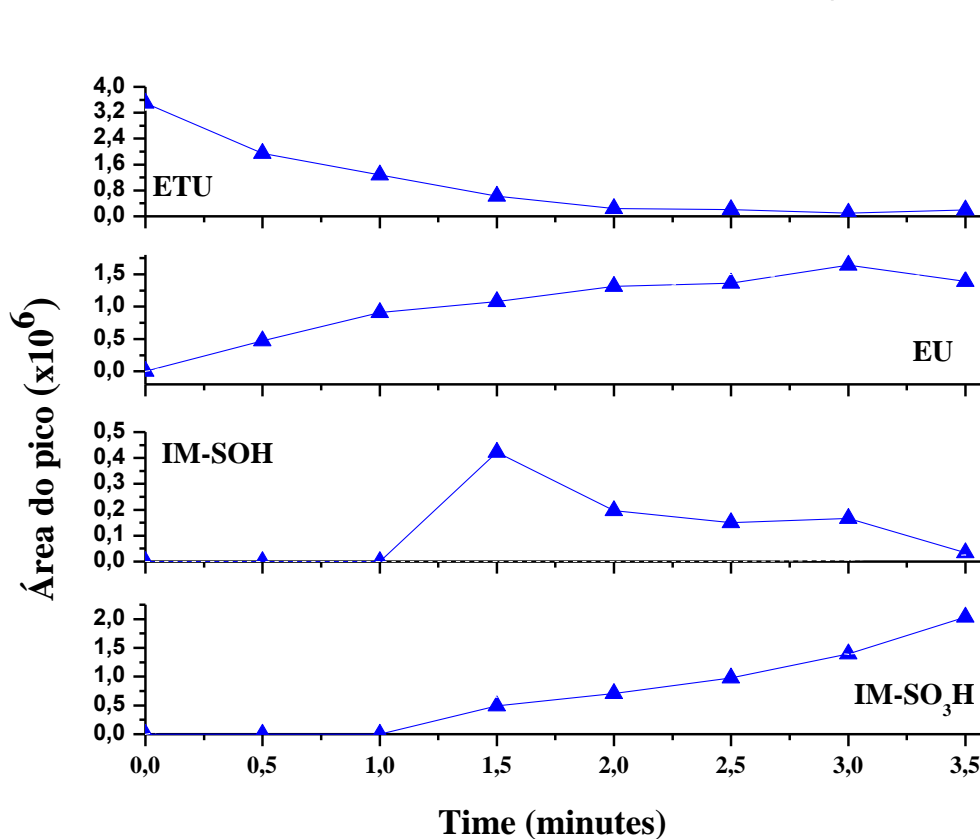
De acordo com as observações feitas acerca do monitoramento do sulfato e demais intermediários nas reações realizadas em pH 7 e pH livre, pode-se inferir que o sulfato pode ter sido formado a partir da oxidação do átomo de enxofre na molécula de ETU, sendo o IM-SO<sub>3</sub> intermediário dessa reação.

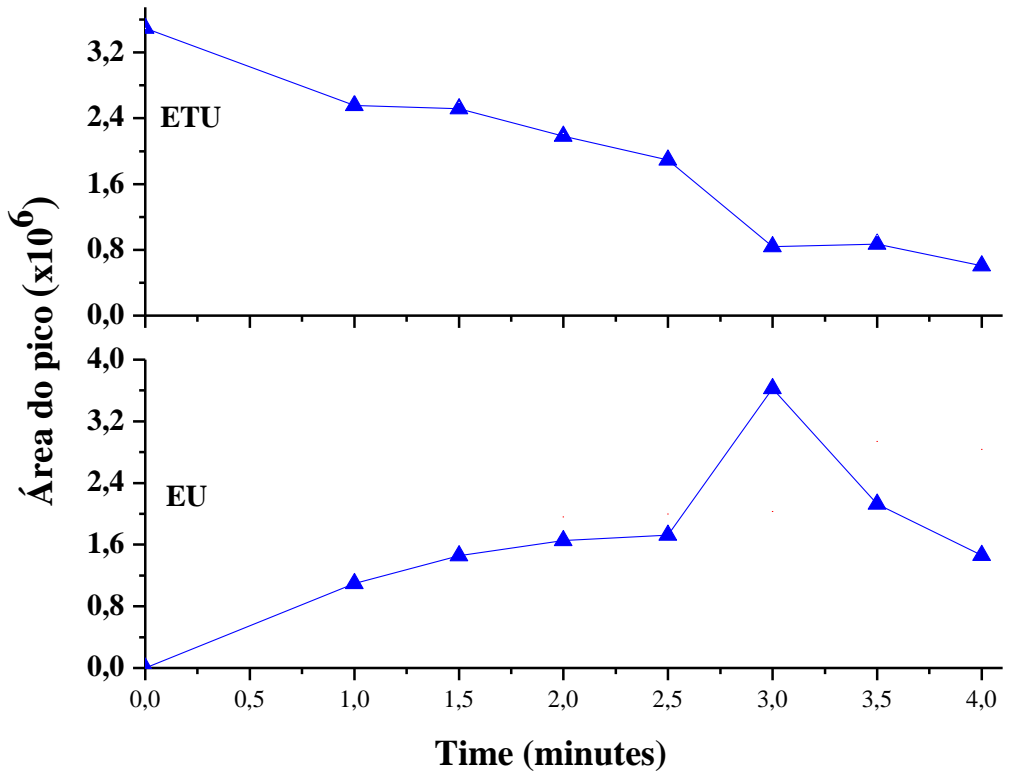
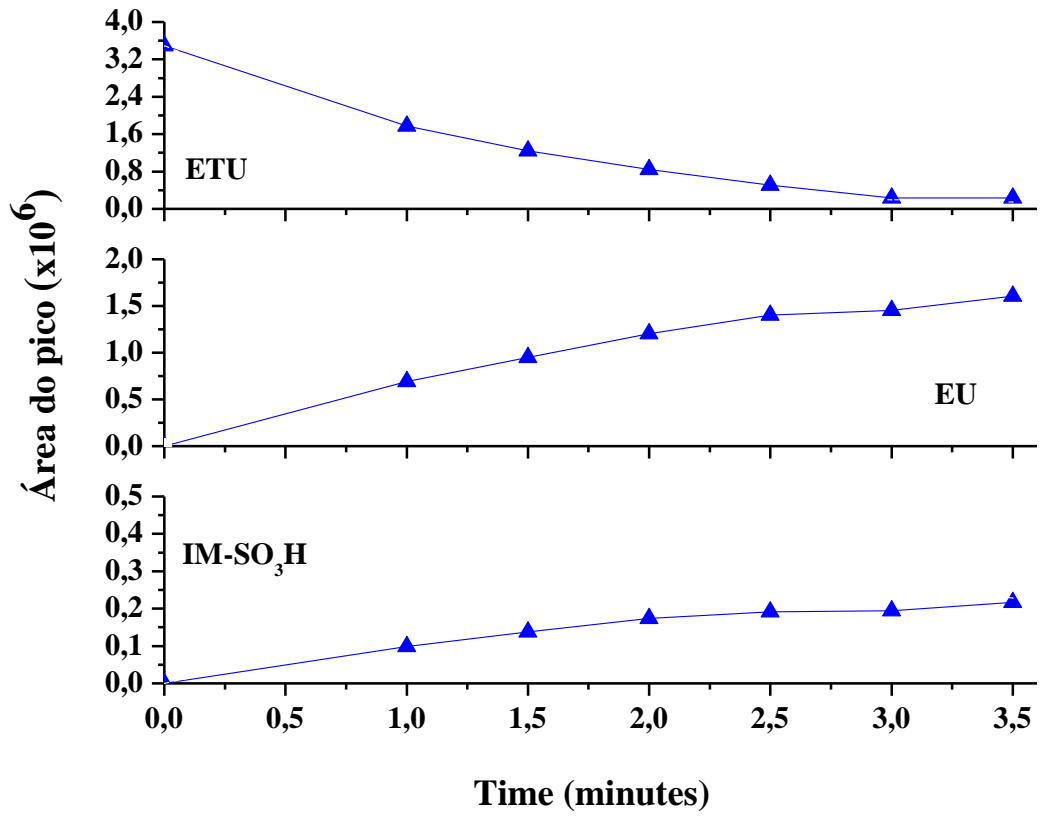
No próximo item os intermediários obtidos nessa etapa do trabalho serão avaliados em intervalos de tempos menores, nas reações de ozonização sem radiação UV, e maiores conclusões acerca dos mecanismos serão apontadas.

### **7.4.3 Identificação de intermediários nos ensaios de ozonização**

Os gráficos das FIG 7.4(a), 7.4 (b) e 7.4 (c) mostram o perfil de evolução das áreas dos picos dos cromatogramas de íon extraído, referentes aos intermediários identificados no processo de ozonização sem radiação UV, obtidos ao longo dos ensaios cinéticos em pH livre, pH=7 e pH=9, respectivamente.

**Figura 7.4** Acompanhamento da área dos picos da ETU (a) e dos intermediários EU (b), IM-SOH (c) e IM-SO<sub>3</sub>H (d) nos cromatogramas de íon extraído do respectivos aos íons precursores obtidos a partir da análise das amostras retiradas ao longo dos ensaios O<sub>3</sub>/UV em pH livre, pH 7 e pH 9. Concentração inicial da ETU 50 mg.L<sup>-1</sup>, taxa de produção de O<sub>3</sub>: 17 mg.min<sup>-1</sup> para os ensaios em pH livre e pH 7 e 7 mg.min<sup>-1</sup> para o ensaio em pH 9, fluxo de O<sub>2</sub> 0,25 L/min e temperatura ambiente.







Através da análise dos gráficos das FIG 7.4 (a), 7.4 (b) e 7.4 (c), nota-se que, apenas nas amostras referentes ao ensaio realizado em pH livre, foi possível detectar todos os subprodutos previamente mencionados sendo que, na reação conduzida em pH 9, apenas a EU foi encontrada. Isso evidencia que as reações ocorrem com diferentes rotas dependentes do pH no qual o ensaio foi realizado.

James *et al.* (1995), no estudo da degradação da ETU em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em diferentes pHs, observou comportamento semelhante. Em pH elevado, a EU foi o principal subproduto obtido, ao passo que em pH=5 e pH=7 foram detectados os compostos IM-SOH e IM-SO<sub>3</sub>H que posteriormente se converte a IM.

Ainda no estudo de James *et al.* (1995), comportamento semelhante na avaliação os produtos da degradação da ETU em solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e em diferentes pHs foi observado. Os autores utilizaram técnicas de RMN de <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H RMN e cromatografia e reportaram os seguintes subprodutos da degradação: EU, IM-SOH, IM-SO<sub>2</sub>H, IM-SO<sub>3</sub>H e IM. Em pH baixo, a seguinte sequência de formação/ degradação pôde ser confirmada: IM-SOH → IM-SO<sub>2</sub>H → IM-SO<sub>3</sub>H → EU. Em pH 7 e pH 9, a EU foi produto principal terminal sendo que, nesse último, a IM-SO<sub>3</sub> também não foi observada.

A IM, relatada por James et al. (1995) como o produto principal terminal de oxidação ETU em pH=3 não foi detectada neste estudo, mas na análise dos ensaios de ozonização referentes à fase 1, quando foi utilizado um espectrômetro de massa com capacidade de detecção em massas mais baixas, o IM foi encontrado como intermediário na reação conduzida a pH livre e na reação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduzida em pH 3.

A FIG 7.4 (a), (b) e (c), mostra que os intermediários advindos da oxidação do átomo de enxofre na molécula de ETU, IMSO<sub>n</sub>H, são menos evidentes em pH=7 e não foram observados em pH=9. A sequência em que os compostos são formados parece não se correlacionar, pois a relação entre a formação e que o consumo das espécies avaliadas não é evidente, que leva a inferência de que as reações de formação dos intermediários em pH 7 e pH livre ocorrem simultaneamente e conseqüentemente em diferentes rotas.

EU é o principal intermediário formado nos primeiros 5 minutos de todas as reações. Em pH 9 sua formação é mais intensa, uma vez que os outros intermediários não foram detectados nas amostras referentes à esse ensaio. É possível também observar a correlação entre a

formação da EU e a remoção da ETU, o que reforça a hipótese de que a EU é o único intermediário formado a partir da degradação da ETU em pH elevado.

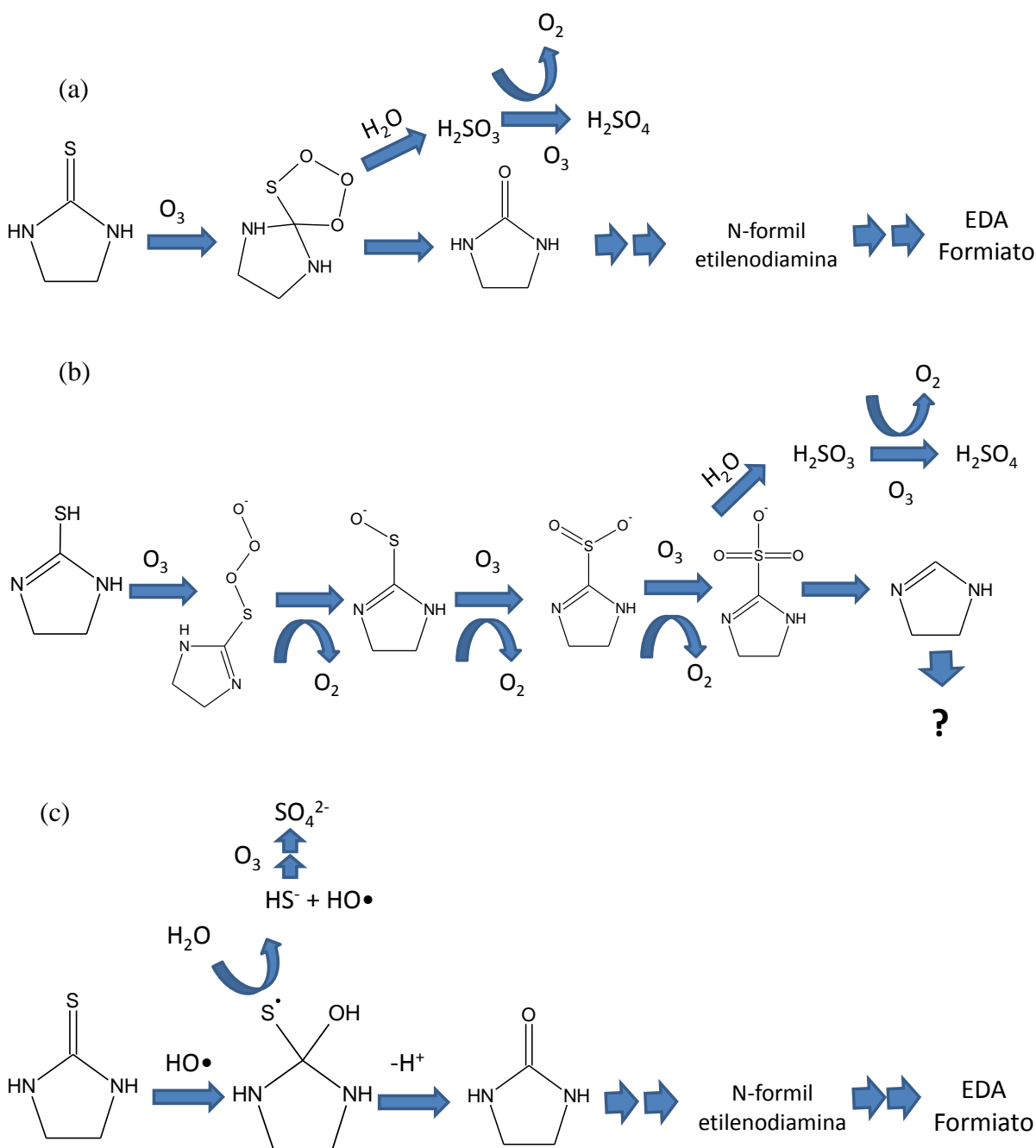
Em pH inicial natural, observou-se o aumento de IM-SO<sub>3</sub>H e IM-SO<sub>2</sub>H após 1 minutos de reação, sendo que esse último persiste por menos tempo no meio reacional. A quantidade de EU aumenta ao longo do tempo e, assim como IM-SO<sub>3</sub>, se mostra presente até os últimos 3,5 minutos avaliados. O IM-SO<sub>3</sub> e a EU apresentam semelhante curva de evolução de suas áreas ao longo do tempo, na reação em pH 7 e o IM-SO não foi detectado nas amostra referentes a esse ensaio.

Saltniras e Lemley (2000) também relataram a etilenourea (EU) e a 2-imidazolin-2-il ácido sulfônico (Im-SO<sub>3</sub>H) como principais subprodutos da degradação da ETU em três processos Fenton distintos, Fenton convencional, eltro Fenton e Fenton anódico. Para cada tratamento avaliado, foram identificados diferentes proporções dos subprodutos. Os autores concluem que, no processo Fenton clássico a via de degradação preferencial da ETU é de Im-SO<sub>3</sub>H para a EU, uma vez que o aumento da concentração da EU se deu qualitativamente correlacionado com a diminuição de concentração Im-SO<sub>3</sub>H. Nos demais processos, entretanto, tal correlação não foi observada, sendo inferido que a formação de ambos intermediários se deu independentemente.

Alguns autores confirmaram em seus estudos que a IM-SO<sub>3</sub>H podem ser convertida a EU e N-formil etilenodiamina, que por sua vez é ser convertida em formiato e etilenodiamina (Marshall, 1979; James et al., 1995). A conversão de IM-SO<sub>3</sub>, provavelmente a IM, possivelmente é uma das etapas de formação do ânion sulfato, verificada nos ensaios O<sub>3</sub>/UV (item 5.4.6).

Considerando os resultados obtidos nesse estudo e constatações pertinentes de outros autores, a seguinte tentativa de elucidação do mecanismo de degradação da ETU no processo de ozonização e diferentes pHs, foi proposta de acordo com a FIG 7.6 .

**Figura 7.5** Tentativa de elucidação do mecanismo de degradação da ETU via mecanismos direto (a) e (b) e mecanismo indireto (c)



A FIG 7.5 (a) mostra a tentativa de se compreender a formação da EU a partir do intermediário formado pela adição eletrofílica do  $O_3$  ao átomo de enxofre. James *et al.* (1995), propõe a conversão da ETU a EU, através da reação com  $H_2O_2$  em meio aquoso, porém não fornece maiores detalhes do mecanismo pelo qual a etapa ocorre. A formação do

intermediário ozonídio seria uma alternativa plausível para explicar a conversão relatada pelos autores.

O mecanismo apresentado na FIG 7.5 (b), ocorreria preferencialmente em pH baixo e em pequena extensão em pH 7, uma vez que intermediários apresentados nesse processo foram detectados apenas nesses pHs. James *et al.* (1995) observou a sequência da reação apresentada durante a oxidação da ETU em solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em pH baixo. Como mencionado anteriormente, embora a IM não tenha sido detectada nas amostras referentes aos estudos cinéticos e reações UV/O<sub>3</sub>, as análises referentes às amostras obtidas na fase 1 dos experimento mostraram a presença do íon molecular [M+H]<sup>+</sup> 71, atribuído à IM.

Estudos dos intermediários realizados em POAs como Fenton, evidenciam a formação da EU a partir da reação da ETU com HO<sup>•</sup> (SALTMIRAS e LEMLEY, 2000). A FIG 7.5 (c) mostra uma alternativa plausível para o mecanismo dessa reação, ainda não relatado na literatura. Observa-se na FIG 7.5 (c), que a reação apresenta patamares tanto da redução do sinal referente à ETU quanto na formação da EU. Isso pode ser explicado pela ocorrência de reações paralelas, por exemplo, de oxidação do HS<sup>-</sup>, que sairia da molécula na sua forma reduzida. Essa oxidação poderia ocorrer em detrimento da reação dos oxidantes, O<sub>3</sub> e HO<sup>•</sup>, o que explica os patamares.

No que diz respeito aos aspectos nocivos da EU, principal intermediário da degradação da ETU reportado nesse estudo, pode-se citar os resultados apresentados por Van Leeuwen (1986), que comparou a toxicidade de vários produtos de degradação dos ditiocarbamatos, dentre eles ETU e EU. Os resultados com a *Daphia Magna*, *Chlorella Pyrenoidosa*, *Photobacterium Phosphoreum* e *Nitrossomas Nitrobacter*, em testes realizados em 48, 96, 15 minutos e 3 horas, respectivamente, mostraram que a LC<sub>50</sub> para EU é no mínimo 1000 vezes superior para todos os organismos testados, com exceção para a *Photobacterium phosphoreum*, cujos valores se encontraram na mesma ordem de grandeza.

Sendo assim, o processo de ozonização pode contribuir para remoção da toxidez das soluções testadas, porém tal premissa só pode ser confirmada a partir de ensaios de toxicidade adequados.

## 8 CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados, pode-se concluir que:

- ✓ O ensaio de biodegradabilidade realizado na presença de ETU demonstrou que houve inibição parcial da atividade dos micro-organismos em presença da ETU.
- ✓ O processo de ozonização, independente das condições é eficiente na remoção da ETU, porém não se pode dizer o mesmo quanto à taxa de mineralização, que se mostrou eficiente apenas na presença de  $H_2O_2$ , em pH=7 constante e em pH inicial igual a 11;
- ✓ O processo foto Fenton solar com  $Fe^{2+}$  e em presença de complexo Fe:Ox se mostraram alternativas promissoras para degradação e mineralização da ETU meio aquoso, com remoção de 85% de COT para o sistema com  $Fe^{2+}$  e remoção total do contaminante.
- ✓ Os intermediários do processo identificados no presente estudo foram a EU, IM, IM-SO e IM-SO<sub>3</sub>, formados e consumidos em diferentes extensões nos diferentes pHs avaliados.
- ✓ A degradação da ETU ocorre em diferentes rotas que dependem essencialmente do pH do meio, sendo que a reação direta exerce maior influencia no processo em todos nos pHs avaliados.

## 9 RECOMENDAÇÕES

As próximas etapas a serem trabalhadas para consolidação do presente trabalho são:

- ✓ Investigar o processo de degradação da ETU em diferentes sistemas biológicos com lodo aclimatizado e sem etapa de aclimatização, a fim de se obter melhores informações sobre a interferência da ETU em processos de degradação biológicos;
- ✓ Realizar ensaios de toxicidade aguda em amostras submetidas aos ensaios de ozonização avaliados, a fim de se confirmar a redução da toxicidade da água submetida ao tratamento proposto;
- ✓ Determinar os intermediários do processo de degradação da ETU nos processos foto Fenton solar e confrontar os resultados com os dados obtidos ensaios de toxicidade obtidos nessa etapa do presente estudo;
- ✓ Avaliar a remoção da ETU em pH 9 utilizando soluções tampão diferentes a fim de confirmar a interferência do tampão de borato de sódio na degradação e mineralização da ETU.
- ✓ Determinar as constantes cinética de degradação da ETU no processo de ozonização segundo o modelo de segunda ordem;
- ✓ Avaliar os intermediários voláteis e de baixa massa molecular, formados a partir POAs avaliados, através da técnica de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas, a fim de determinar os produtos finais da degradação da ETU, não elucidados nesse trabalho por limitações analíticas.

## 10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFANO, O. M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A. E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catalysis Today*, v. 58, n. 2-3, p. 199-230, 2000.

AMIR TAHMASSEB, L.; NÉLIEU, S.; KERHOAS, L.; EINHORN, J. Ozonation of chlorophenylurea pesticides in water: reaction monitoring and degradation pathways. *Science of The Total Environment*, v. 291, n. 1-3, p. 33-44, 2002.

AMORIM, C. C.; BOTTREL, S. E.; COSTA, E. P.; TEIXEIRA, A. P.; LEÃO, M. M. Removal of ethylthiourea and 1,2,4-triazole pesticide metabolites from water by adsorption in commercial activated carbons. *J Environ Sci Health B*, v. 48, n. 3, p. 183-190, 2013a.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M.; FABRIS, J. D.; HENRIQUES, A. B. Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 224, n. 0, p. 59-66, 2013b.

APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*: secondary title. Washington, D.C, 2005.

APREA, C.; BETTA, A.; CATENACCI, G.; LOTTI, A.; MINOIA, C.; PASSINI, W.; PAVAN, I.; ROBUSTELLI DELLA CUNA, F. S.; ROGGI, C.; RUGGERI, R.; SOAVE, C.; SCIARRA, G.; VANNINI, P.; VITALONE, V. Reference values of urinary ethylenethiourea in four regions of Italy (multicentric study). *Science of The Total Environment*, v. 192, n. 1, p. 83-93, 1996.

AQUINO, S. F. D.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. D. L. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupters in sewage treatment plants: literature review. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013.

AYRANCI, E.; HODA, N. Studies on removal of metribuzin, bromacil, 2, 4-D and atrazine from water by adsorption on high area carbon cloth. *Journal of Hazardous Materials*, v. 112, n. 1, p. 163-168, 2004a.

AYRANCI, E.; HODA, N. Adsorption of bentazon and propanil from aqueous solutions at the high area activated carbon-cloth. *Chemosphere*, v. 57, n. 8, p. 755-762, 2004b.

BAIRD, C.; CANN, M. *Environmental chemistry*. ed. Macmillan, 2005. p.

BALLESTEROS MARTÍN, M.; SÁNCHEZ PÉREZ, J.; CASAS LÓPEZ, J.; OLLER, I.; MALATO RODRÍGUEZ, S. Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. *Water Research*, v. 43, n. 3, p. 653-660, 2009.

BARCELÓ, D.; HENNION, M.-C. Chapter 1 - Pesticides their Degradation Products: Characteristics Usage Environmental Behaviour. In: Damia, B. e Marie-Claire, H. (Ed.). *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*. Elsevier, 1997. p. 1-94.

BARNDÖK, H.; CORTIJO, L.; HERMOSILLA, D.; NEGRO, C.; BLANCO, Á. Removal of 1,4-dioxane from industrial wastewaters: Routes of decomposition under different operational

conditions to determine the ozone oxidation capacity. *Journal of Hazardous Materials*, v. 280, n. 0, p. 340-347, 2014.

BELTRÁN, F. J.; OVEJERO, G.; ACEDO, B. Oxidation of atrazine in water by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide. *Water Research*, v. 27, n. 6, p. 1013-1021, 1993.

BELTRÁN, F. J.; GARCÍA-ARAYA, J. F.; ACEDO, B. Advanced oxidation of atrazine in water—II. Ozonation combined with ultraviolet radiation. *Water Research*, v. 28, n. 10, p. 2165-2174, 1994.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química nova*, v. 30, n. 3, p. 651, 2007.

BLASCO, C.; FONT, G.; PICÓ, Y. Determination of dithiocarbamates and metabolites in plants by liquid chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1028, n. 2, p. 267-276, 2004.

BONNECHÈRE, A.; HANOT, V.; VAN LOCO, J. A rapid and environmental friendly determination of the dithiocarbamate metabolites ethylenethiourea and propylenethiourea in fruit and vegetables by ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1218, n. 29, p. 4627-4631, 2011.

BOTTREL, S.; AMORIM, C.; RAMOS, V.; ROMAO, G.; LEAO, M. Ozonation and peroxone oxidation of ethylenethiourea in water: operational parameter optimization and by-product identification. *Environ Sci Pollut Res Int*, v. 22, n. 2, p. 903-908, 2015.

BOTTREL, S. E.; AMORIM, C. C.; LEAO, M. M.; COSTA, E. P.; LACERDA, I. A. Degradation of ethylenethiourea pesticide metabolite from water by photocatalytic processes. *J Environ Sci Health B*, v. 49, n. 4, p. 263-270, 2014.

BRASIL. Decreto nº 4.074, de 8 de Janeiro de 2002. 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, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção ea fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências: secondary title: Diário Oficial da União, 2002.

BRASIL. Portaria MS Nº 2914 DE 12/12/2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasil, 2011.

BRITO, N. Resíduos de pesticidas organoclorados (OC) e organofosforados (OF) em matriz de coco: metodologia e aplicação. São Paulo, 2001. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Estadual Paulista.

CALZA, P.; MASSOLINO, C.; PELIZZETTI, E. Light induced transformations of selected organophosphorus pesticides on titanium dioxide: Pathways and by-products evaluation using LC–MS technique. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 199, n. 1, p. 42-49, 2008.



CARRA, I.; LÓPEZ, J. C.; SANTOS-JUANES, L.; MALATO, S.; PÉREZ, J. S. Iron dosage as a strategy to operate the photo-Fenton process at initial neutral pH. *Chemical Engineering Journal*, v. 224, n., p. 67-74, 2013.

CARRA, I.; SÁNCHEZ, J. L. G.; LÓPEZ, J. L. C.; MALATO, S.; PÉREZ, J. A. S. Phenomenological study and application of the combined influence of iron concentration and irradiance on the photo-Fenton process to remove micropollutants. *Science of The Total Environment*, v. 478, n., p. 123-132, 2014.

CHANDRASEKARA PILLAI, K.; KWON, T. O.; MOON, I. S. Degradation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process by ozonation catalyzed with Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV light: Direct versus indirect ozonation reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 91, n. 1–2, p. 319-328, 2009.

CHELME-AYALA, P.; EL-DIN, M. G.; SMITH, D. W. Kinetics and mechanism of the degradation of two pesticides in aqueous solutions by ozonation. *Chemosphere*, v. 78, n. 5, p. 557-562, 2010a.

CHELME-AYALA, P.; EL-DIN, M. G.; SMITH, D. W. Degradation of bromoxynil and trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process. *Water Research*, v. 44, n. 7, p. 2221-2228, 2010b.

CHELME-AYALA, P.; EL-DIN, M. G.; SMITH, D. W.; ADAMS, C. D. Oxidation kinetics of two pesticides in natural waters by ozonation and ozone combined with hydrogen peroxide. *Water Research*, v. 45, n. 8, p. 2517-2526, 2011.

COLOSIO, C.; VISENTIN, S.; BIRINDELLI, S.; CAMPO, L.; FUSTINONI, S.; MARIANI, F.; TIRAMANI, M.; TOMMASINI, M.; BRAMBILLA, G.; MARONI, M. Reference values for ethylenethiourea in urine in Northern Italy: Results of a pilot study. *Toxicology Letters*, v. 162, n. 2-3, p. 153-157, 2006.

CRUICKSHANK, P. A.; JARROW, H. C. Ethylenethiourea degradation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 21, n. 3, p. 333-335, 1973.

DA ANVISA, G.-G. D. M. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. v., n., p., 2006.

DANTAS, R. F.; CANTERINO, M.; MAROTTA, R.; SANS, C.; ESPLUGAS, S.; ANDREOZZI, R. Bezafibrate removal by means of ozonation: Primary intermediates, kinetics, and toxicity assessment. *Water Research*, v. 41, n. 12, p. 2525-2532, 2007.

DANTAS, R. F.; CONTRERAS, S.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, n. 3, p. 790-794, 2008.

DANTAS, R. F.; ROSSITER, O.; TEIXEIRA, A. K. R.; SIMÕES, A. S. M.; DA SILVA, V. L. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 158, n. 2, p. 143-147, 2010.

DE LUCA, A.; DANTAS, R. F.; ESPLUGAS, S. Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH. *Water Res*, v. 61, n., p. 232-242, 2014.

DE WITTE, B.; DEWULF, J.; DEMEESTERE, K.; VAN LANGENHOVE, H. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. *J Hazard Mater*, v. 161, n. 2-3, p. 701-708, 2009.

DIAS, I. N.; SOUZA, B. S.; PEREIRA, J. H. O. S.; MOREIRA, F. C.; DEZOTTI, M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 247, n., p. 302-313, 2014.

DOERGE, D. R.; YEE, A. B. K. Liquid chromatographic determination of ethylenethiourea using pulsed amperometric detection. *Journal of Chromatography A*, v. 586, n. 1, p. 158-160, 1991.

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.

EKMAN, E.; MAXE, M.; LITTORIN, M.; JÖNSSON, B. A. G.; LINDH, C. H. High-throughput method for the analysis of ethylenethiourea with direct injection of hydrolysed urine using online on-column extraction liquid chromatography and triple quadrupole mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, v. 934, n. 0, p. 53-59, 2013.

FLORES-PAYÁN, V.; HERRERA-LÓPEZ, E. J.; NAVARRO-LABOULAIS, J.; LÓPEZ-LÓPEZ, A. Parametric sensitivity analysis and ozone mass transfer modeling in a gas-liquid reactor for advanced water treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, n., p. 1270-1276, 2015.

FOO, K.; HAMEED, B. Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, n. 1, p. 1-11, 2010.

FORNI, L.; BAHNEMANN, D.; HART, E. J. Mechanism of the hydroxide ion-initiated decomposition of ozone in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 86, n. 2, p. 255-259, 1982.

FUSTINONI, S.; CAMPO, L.; COLOSIO, C.; BIRINDELLI, S.; FOÀ, V. Application of gas chromatography-mass spectrometry for the determination of urinary ethylenethiourea in humans. *Journal of Chromatography B*, v. 814, n. 2, p. 251-258, 2005.

GAGO-FERRERO, P.; DEMEESTERE, K.; SILVIA DÍAZ-CRUZ, M.; BARCELÓ, D. Ozonation and peroxone oxidation of benzophenone-3 in water: Effect of operational parameters and identification of intermediate products. *Science of The Total Environment*, v. 443, n. 0, p. 209-217, 2013.

GALASSI, S.; PROVINI, A.; MANGIAPAN, S.; BENFENATI, E. Alachlor and its metabolites in surface water. *Chemosphere*, v. 32, n. 2, p. 229-237, 1996.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. *Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications*. ed. John Wiley & Sons, 2009. p.

HOIGNÉ, J.; BADER, H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I: Non-dissociating organic compounds. *Water Research*, v. 17, n. 2, p. 173-183, 1983.

HOIGNÉ, J.; BADER, H.; HAAG, W.; STAEHELIN, J. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—III. Inorganic compounds and radicals. *Water Research*, v. 19, n. 8, p. 993-1004, 1985.

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, n. 5, p. 1341-1346, 2003.

HWANG, E. S.; CASH, J.; ZABIK, M. Degradation of mancozeb and ethylenethiourea in apples due to postharvest treatments and processing. *Journal of food science*, v. 67, n. 9, p. 3295-3300, 2002.

IARC. *INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER- MONOGRAPHS ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS*: secondary title, 2001. 79.

IUPAC. *Ethylenethiourea*: secondary title: Pure & Applied Chemistry, 1977. 49, 675-689 p.

JACOBSEN, O. S.; BOSSI, R. Degradation of ethylenethiourea (ETU) in oxic and anoxic sandy aquifers. *FEMS Microbiology Reviews*, v. 20, n. 3-4, p. 539-544, 1997.

JAMES, J. P.; QUISTAD, G. B.; CASIDA, J. E. Ethylenethiourea S-oxidation products: preparation, degradation, and reaction with proteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 43, n. 9, p. 2530-2535, 1995.

JAVIER BENITEZ, F.; ACERO, J. L.; REAL, F. J. Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 89, n. 1, p. 51-65, 2002.

JOHANNESSEN, H.; NIELSEN, A. B.; HELWEG, A.; FOMSGAARD, I. S. Degradation of [14C]ethylenethiourea in surface and subsurface soil. *Science of The Total Environment*, v. 191, n. 3, p. 271-276, 1996.

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, n. 27, p. 2563-2566, 2010.

JOSS, A.; ANDERSEN, H.; TERNES, T.; RICHLE, P. R.; SIEGRIST, H. Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: consequences for plant optimization. *Environmental science & technology*, v. 38, n. 11, p. 3047-3055, 2004.

JOSS, A.; ZABCZYNSKI, S.; GÖBEL, A.; HOFFMANN, B.; LÖFFLER, D.; MCARDELL, C. S.; TERNES, T. A.; THOMSEN, A.; SIEGRIST, H. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. *Water Research*, v. 40, n. 8, p. 1686-1696, 2006.

- KANG, S.-F.; LIAO, C.-H.; CHEN, M.-C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, v. 46, n. 6, p. 923-928, 2002.
- KISS, A.; RAPI, S.; CSUTORÁS, C. GC/MS studies on revealing products and reaction mechanism of photodegradation of pesticides. *Microchemical Journal*, v. 85, n. 1, p. 13-20, 2007.
- KOCK-SCHULMEYER, M.; VILLAGRASA, M.; LOPEZ DE ALDA, M.; CESPEDES-SANCHEZ, R.; VENTURA, F.; BARCELO, D. Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. *Sci Total Environ*, v. 458-460, n., p. 466-476, 2013.
- LAPERTOT, M.; PULGARIN, C.; FERNANDEZ-IBANEZ, P.; MALDONADO, M. I.; PEREZ-ESTRADA, L.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; MALATO, S. Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. *Water Res*, v. 40, n. 5, p. 1086-1094, 2006.
- LAPERTOT, M.; EBRAHIMI, S.; DAZIO, S.; RUBINELLI, A.; PULGARIN, C. Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 186, n. 1, p. 34-40, 2007.
- LEMES, V. R. R.; MARTINS-JÚNIOR, H. A.; DE SOUZA, S. V. C.; COLACIOPPO, S. Ethylenethiourea in fruits: Optimization and in-house validation of a method by liquid chromatography tandem mass spectrometry, occurrence and dietary exposure assessment. *Food Control*, v. 42, n. 0, p. 321-328, 2014.
- LI, R.; YANG, C.; CHEN, H.; ZENG, G.; YU, G.; GUO, J. Removal of triazophos pesticide from wastewater with Fenton reagent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, n. 1-3, 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, n. 9, p. 2229-2234, 2011.
- LÓPEZ-FERNÁNDEZ, O.; RIAL-OTERO, R.; CID, A.; SIMAL-GÁNDARA, J. Combined determination and confirmation of ethylenethiourea and propylenethiourea residues in fruits at low levels of detection. *Food Chemistry*, v. 145, n. 0, p. 1002-1010, 2014.
- LOVATO, M. E.; MARTÍN, C. A.; CASSANO, A. E. A reaction kinetic model for ozone decomposition in aqueous media valid for neutral and acidic pH. *Chemical Engineering Journal*, v. 146, n. 3, p. 486-497, 2009.
- MAHMOUD, A. *Avaliação de métodos emergentes visando aumentar a eficiência do ozônio na mineralização do azocorante Preto Remazol B*. 2006. 91 f. Dissertação de Mestrado em Química Analítica (Mestrado). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- MALATO, S.; BLANCO, J.; CÁCERES, J.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; AGÜERA, A.; RODRÍGUEZ, A. Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO<sub>2</sub> using solar energy. *Catalysis Today*, v. 76, n. 2-4, p. 209-220, 2002.

MALATO, S.; BLANCO, J.; ALARCÓN, D. C.; MALDONADO, M. I.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; GERNJAK, W. Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catalysis Today*, v. 122, n. 1–2, p. 137-149, 2007.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009.

MALDONADO, M. I.; MALATO, S.; PEREZ-ESTRADA, L. A.; GERNJAK, W.; OLLER, I.; DOMENECH, X.; PERAL, J. Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor. *J Hazard Mater*, v. 138, n. 2, p. 363-369, 2006.

MARANGHI, F.; DE ANGELIS, S.; TASSINARI, R.; CHIAROTTI, F.; LORENZETTI, S.; MORACCI, G.; MARCOCCIA, D.; GILARDI, E.; DI VIRGILIO, A.; EUSEPI, A.; MANTOVANI, A.; OLIVIERI, A. Reproductive toxicity and thyroid effects in Sprague Dawley rats exposed to low doses of ethylenethiourea. *Food and Chemical Toxicology*, v. 59, n., p. 261-271, 2013.

MARCELINO, R. B. P. *APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE ANTIBIÓTICOS*. 2014(DISSERTAÇÃO DE MESTRADO). DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, 2014.

MARSHALL, W. D.; SINGH, J. Oxidative inactivation of ethylenethiourea by hypochlorite in alkaline medium. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 25, n. 6, p. 1316-1320, 1977.

MASCOLO, G.; LOPEZ, A.; JAMES, H.; FIELDING, M. By-products formation during degradation of isoproturon in aqueous solution. I: ozonation. *Water Research*, v. 35, n. 7, p. 1695-1704, 2001.

MERCURIO, P.; FLORES, F.; MUELLER, J. F.; CARTER, S.; NEGRI, A. P. Glyphosate persistence in seawater. *Mar Pollut Bull*, v. 85, n. 2, p. 385-390, 2014.

MONTEAGUDO, J. M.; CARMONA, M.; DURÁN, A. Photo-Fenton-assisted ozonation of p-Coumaric acid in aqueous solution. *Chemosphere*, v. 60, n. 8, p. 1103-1110, 2005.

MOREIRA, F. C.; VILAR, V. J. P.; FERREIRA, A. C. C.; DOS SANTOS, F. R. A.; DEZOTTI, M.; SOUSA, M. A.; GONÇALVES, C.; BOAVENTURA, R. A. R.; ALPENDURADA, M. F. Treatment of a pesticide-containing wastewater using combined biological and solar-driven AOPs at pilot scale. *Chemical Engineering Journal*, v. 209, n., p. 429-441, 2012.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, v. 98, n. 1–3, p. 33-50, 2003.

NITOI, I.; ONCESCU, T.; OANCEA, P. Mechanism and kinetic study for the degradation of lindane by photo-Fenton process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, n. 1, p. 305-309, 2013.

NOGUEIRA, R. F.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.

OECD. *Test No. 302B: Inherent Biodegradability: Zahn-Wellens/ EVPA Test*: secondary title. Paris: OECD Publishing, 1992.

OLIVEIRA, C.; ALVES, A.; MADEIRA, L. M. Treatment of water networks (waters and deposits) contaminated with chlorfenvinphos by oxidation with Fenton's reagent. *Chemical Engineering Journal*, v. 241, n., p. 190-199, 2014.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; MALDONADO, M. I.; GASSÓ, R. Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs–biological coupled system. *Catalysis Today*, v. 129, n. 1–2, p. 69-78, 2007.

OLLER, I.; MALATO, S.; SANCHEZ-PEREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination--a review. *Sci Total Environ*, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011.

ORMAD, M.; MIGUEL, N.; CLAVER, A.; MATESANZ, J.; OVELLEIRO, J. Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*, v. 71, n. 1, p. 97-106, 2008.

PARÉ, J. J.; YAYLAYAN, V. Mass spectrometry: Principles and applications. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, v. 18, n., p. 239-266, 1997.

PEREIRA, J. H.; REIS, A. C.; NUNES, O. C.; BORGES, M. T.; VILAR, V. J.; BOAVENTURA, R. A. Assessment of solar driven TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalysis efficiency on amoxicillin degradation. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, n. 2, p. 1292-1303, 2014.

PEREIRA, S. V. *DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA PELO PROCESSO UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> E OZÔNIO, IDENTIFICAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ESTROGÊNICA*. 2011, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

PILLAI, K. C.; KWON, T. O.; MOON, I. S. Degradation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process by ozonation catalyzed with Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV light: direct versus indirect ozonation reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 91, n. 1, p. 319-328, 2009.

PIONKE, H.; GLOTFELTY, D. Nature and extent of groundwater contamination by pesticides in an agricultural watershed. *Water Research*, v. 23, n. 8, p. 1031-1037, 1989.

POOLE, A. J.; CORD-RUWISCH, R. Treatment of strongflow wool scouring effluent by biological emulsion destabilisation. *Water Research*, v. 38, n. 6, p. 1419-1426, 2004.

RIPOLLÉS, C.; SANCHO, J. V.; LÓPEZ, F. J.; HERNÁNDEZ, F. Liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry for the residue determination of ethylenethiourea (ETU) and propylenethiourea (PTU) in water. *Journal of Chromatography A*, v. 1243, n. 0, p. 53-61, 2012.

RISSATO, S. R.; GALHIANE, M. S.; XIMENES, V. F.; DE ANDRADE, R. M.; TALAMONI, J. L.; LIBÂNIO, M.; DE ALMEIDA, M. V.; APON, B. M.; CAVALARI, A. A. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soil and water samples in the Northeastern part of São Paulo State, Brazil. *Chemosphere*, v. 65, n. 11, p. 1949-1958, 2006.

ROSS, R. D.; CROSBY, D. G. Photolysis of ethylenethiourea. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 21, n. 3, p. 335-337, 1973.

SALTMIRAS, D. A.; LEMLEY, A. T. Degradation of ethylene thiourea (ETU) with three Fenton treatment processes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 48, n. 12, p. 6149-6157, 2000.

SANTOS, L. V. D. S.; TEIXEIRA, D. C.; JACOB, R. S.; AMARAL, M. C. S. D.; LANGE, L. C. Evaluation of the aerobic and anaerobic biodegradability of the antibiotic norfloxacin. *Water Science & Technology*, v. 70, n. 2, p. 265-271, 2014.

SANTOS, M. S.; ALVES, A.; MADEIRA, L. M. Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent. *Chemical Engineering Journal*, v. 175, n., p. 279-290, 2011.

SARAIVA SOARES, A. F.; LEÃO, M. M. D.; FARIA, V. H. F. D.; COSTA, M. C. M. D.; MOURA, A. C. M.; RAMOS, V. D. V.; VIANNA NETO, M. R.; COSTA, E. P. D. Occurrence of pesticides from coffee crops in surface water (doi: 10.4136/ambi-agua. 1053). *Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 8, n. 1, p. 62-72, 2013.

SHUKLA, A.; ZHANG, Y.-H.; DUBEY, P.; MARGRAVE, J.; SHUKLA, S. S. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 95, n. 1, p. 137-152, 2002.

SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 191, n. 2-3, p. 187-192, 2007.

SINGER, H.; JAUS, S.; HANKE, I.; LUCK, A.; HOLLENDER, J.; ALDER, A. C. Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behaviour in wastewater and surface water. *Environ Pollut*, v. 158, n. 10, p. 3054-3064, 2010.

SOARES, A. S.; LEÃO, M.; NETO, M. V.; DA COSTA, E.; DE OLIVEIRA, M.; AMARAL, N. Efficiency of conventional drinking water treatment process in the removal of endosulfan, ethylenethiourea, and 1, 2, 4-triazole. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, v. 62, n. 6, p. 367-376, 2013.

SOLÍS, R. R.; RIVAS, F. J.; MARTÍNEZ-PIERNAS, A.; AGÜERA, A. Ozonation, photocatalysis and photocatalytic ozonation of diuron. Intermediates identification. *Chemical Engineering Journal*, v. 292, n., p. 72-81, 2016.

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, n. 1-3, p. 99-113, 2004.

- STAMATIS, N.; HELA, D.; KONSTANTINO, I. Occurrence and removal of fungicides in municipal sewage treatment plant. *J Hazard Mater*, v. 175, n. 1-3, p. 829-835, 2010.
- STOPPELLI, I. M. D. B. S.; MAGALHÃES, C. P. Saúde e segurança alimentar: a questão dos agrotóxicos. *Ciênc. saúde coletiva*, v. 10, n. supl, p. 91-100, 2005.
- STOWELL, J. P.; JENSEN, J. N. Dechlorination of chlorendic acid with ozone. *Water Research*, v. 25, n. 1, p. 83-90, 1991.
- SUÁREZ, S.; CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 7, n. 2, p. 125-138, 2008.
- TARIQ, M. I.; AFZAL, S.; HUSSAIN, I. Pesticides in shallow groundwater of Bahawalnagar, Muzafargarh, DG Khan and Rajan Pur districts of Punjab, Pakistan. *Environment International*, v. 30, n. 4, p. 471-479, 2004.
- TARR, M. A. *Chemical degradation methods for wastes and pollutants: environmental and industrial applications*. ed. CRC Press, 2003. p.
- TRAN, K.; MACTAL, L. P.; CROMER, M. R.; VOCQUE, R. H.; SMITH, R. E. Development and validation of ethylenethiourea determination in foods using methanol-based extraction, solid-phase extraction cleanup and LC-MS/MS. *Food Chemistry*, v. 140, n. 1-2, p. 340-342.
- TRAN, N. T. T.; TRINH, T. H.; HOANG, N. M.; NGO, T. M. UV/ozone Treatment of the Pyrethroid Insecticide Fenvalerate in Aqueous Solutions. *APCBEE Procedia*, v. 8, n. 0, p. 151-155, 2014.
- VAN LEEUWEN, C. J. *Ecotoxicological aspects of dithiocarbamates*. Rijkswaterstaat
- VILAR, V. J. P.; PINHO, L. X.; PINTOR, A. M. A.; BOAVENTURA, R. A. R. Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes. *Solar Energy*, v. 85, n. 9, p. 1927-1934, 2011.
- VILAR, V. J. P.; MOREIRA, F. C.; FERREIRA, A. C. C.; SOUSA, M. A.; GONÇALVES, C.; ALPENDURADA, M. F.; BOAVENTURA, R. A. R. Biodegradability enhancement of a pesticide-containing bio-treated wastewater using a solar photo-Fenton treatment step followed by a biological oxidation process. *Water Research*, v. 46, n. 15, p. 4599-4613, 2012.
- VIRKUTYTE, J.; VARMA, R. S.; JEGATHEESAN, V. *Treatment of micropollutants in water and wastewater*. ed. IWA Publishing, 2010. p.
- VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, v. 37, n. 7, p. 1443-1467, 2003.
- WALLING, C.; KATO, S. Oxidation of alcohols by Fenton's reagent. Effect of copper ion. *Journal of the American Chemical Society*, v. 93, n. 17, p. 4275-4281, 1971.
- WANG, J.; LOU, Y.; XU, C.; SONG, S.; LIU, W. Magnetic lanthanide oxide catalysts: An application and comparison in the heterogeneous catalytic ozonation of diethyl phthalate in aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, v. 159, n., p. 57-67, 2016.



- WU, J.; LAN, C.; CHAN, G. Y. Organophosphorus pesticide ozonation and formation of oxon intermediates. *Chemosphere*, v. 76, n. 9, p. 1308-1314, 2009.
- XU, B.; GAO, N. Y.; CHENG, H.; HU, C. Y.; XIA, S. J.; SUN, X. F.; WANG, X.; YANG, S. Ametryn degradation by aqueous chlorine: kinetics and reaction influences. *J Hazard Mater*, v. 169, n. 1-3, p. 586-592, 2009.
- XU, S. Environmental fate of ethylenethiourea. *California Department of Pesticide Regulation, California*, v., n., p., 2000.
- ZAPATA, A.; OLLER, I.; BIZANI, E.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; MALDONADO, M. I.; MALATO, S. Evaluation of operational parameters involved in solar photo-Fenton degradation of a commercial pesticide mixture. *Catalysis Today*, v. 144, n. 1-2, p. 94-99, 2009.
- ZHANG, S.; ZHAO, Y.; YU, G.; WANG, B.; HUANG, J.; DENG, S. Dual roles of hydroxyl radicals and effects of competition on ozonation kinetics of two phenazone-type pollutants. *Emerging Contaminants*, v. 1, n. 1, p. 2-7, 2015.
- ZHOU, L.; LIU, X.; KANG, S.; ZHANG, F.; PAN, C. A rapid determination method for ethylenethiourea in potato and cucumber by modified QuEChERS – High performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, v. 138, n. 2–3, p. 1355-1359, 2013.

B751r

Bottrel, Sue Ellen Costa.

Remoção da etilenotioureia em água através de processos oxidativos avançados [manuscrito]: avaliação dos intermediários e mecanismos de degradação / Sue Ellen Costa Bottrel. - 2016.

xiii, 131 f., enc.: il.

Orientadora: Camila Costa de Amorim.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 120-131.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses. 3. Ozonização - Teses. 4. Oxidação - Teses. I. Amorim, Camila Costa de. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 628(043)