

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO COMPARATIVO DA EFICIÊNCIA DE DIFERENTES  
PROCESSOS OXIDATIVOS PARA O TRATAMENTO DE  
ÁGUAS RESIDUAIS CONTENDO PESTICIDAS**

*Caio Fernando Gromboni\**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS (área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA).

Orientadora: Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira

\*Bolsista FAPESP

São Carlos – SP

2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

G875ec

Gromboni, Caio Fernando.

Estudo comparativo da eficiência de diferentes processos oxidativos para o tratamento de águas residuais contendo pesticidas / Caio Fernando Gromboni. -- São Carlos : UFSCar, 2008.  
89 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Gerenciamento de resíduos. 2. Tratamento de resíduos. 3. Processos oxidativos avançados. 4. Pesticidas. 5. Espectroscopia de plasma. 6. Espectroscopia de massa. I. Título.

CDD: 363.728 (20<sup>a</sup>)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Curso de Mestrado

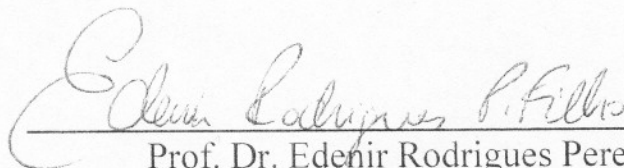
---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado do candidato **Caio Fernando Gromboni** realizado em 25 de fevereiro de 2008:*



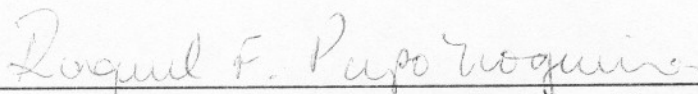
---

Profa. Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira



---

Prof. Dr. Edemar Rodrigues Pereira Filho



---

Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

**Aos meus pais, Fernando e Regina, meus exemplos de vida e meus heróis, aos meus irmãos Murilo, Pedro Paulo e João Felipe e a minha esposa Juliana, meu tudo.**

**“...Ainda se vier, noites traiçoeiras,  
Se a cruz pesada for, Cristo estará contigo,  
O mundo pode até fazer você chorar,  
Mas Deus te quer sorrindo...”**

**Carlos Papae**

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, à Deus pela oportunidade, pela força e por tudo.

À Profa. Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira, pela orientação, por me acolher, pelo conhecimento, paciência, apoio e amizade. E à Embrapa, em nome da Professora, pela oportunidade de usufruir suas dependências e infra-estrutura.

Ao Prof. Dr. Marcos Yassuo Kamogawa, por todos ensinamentos, momentos de diversão e alegrias e pelas sugestões apontadas durante o desenvolvimento do trabalho e também pelos frascos de microondas que juntos conseguimos destruir.

Aos Profs. Drs. Edenir Rodrigues Pereira-Filho e Ronaldo Censi de Faria, pelas contribuições no exame de qualificação.

Aos Profs. Drs. Edenir Rodrigues Pereira-Filho e Raquel Pupo Nogueira, pelas contribuições na defesa e na correção da dissertação.

Aos Profs. Drs. Antonio Gilberto Ferreira e Joaquim de Araújo Nóbrega pela colaboração no decorrer do trabalho.

A Dra. Silvia Helena Govoni Brondi pelas contribuições nas análises cromatográficas no decorrer do trabalho.

Aos Professores do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

Aos amigos e companheiros do GAIA: Adriana Alice, Adriana Nori, Adriana Soares, Alexandra, Allen, Amália, Ana Beatriz, Andrea Oliveira, Andréa Fernandes, Carlinha, Carolina, Daniela, Edenir, Eveline, Fabiana, Fernanda, Gilberto, Gian, Guto, Juliana, Kelber, Mirian, Mário, Marquinho, Patrícia, Rodolfo, Sherlan, Silvéria, Silmara, Simone e Wladiana e aos que fazem ou fizeram parte de uma forma ou de outra deste grupo especial, o meu mais sincero agradecimento por tudo que vivi com vocês.

Aos companheiros do ex-GAIA com os quais tive o prazer de conviver em especial a minha mãe científica Carla, o Sherlan, o Edvan, a Edilene, a Lilian, o George e a Cláudia.

Aos funcionários da Embrapa Pecuária Sudeste, pelo auxílio técnico, especialmente à Cristina, ao Gilbertinho, à Lourdes, ao Marcão, ao Vitor, e a todos os estagiários que passaram pelo laboratório de nutrição animal e solos, pela amizade e contribuições significativas ao desenvolvimento do trabalho.

À Lourdes pelas caronas até à fazenda Canchim.

Agradecimento especial à amiga Patricia Toniollo pela ajuda despendida no trabalho experimental.

Aos meus pais, meus irmãos e a minha família incluindo tios, tias, primos, primas e meus avós, pela torcida, incentivo, amor, e por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos da minha vida.

Ao meu amor Juliana, pela paciência e compreensão nas fases difíceis e pelos inúmeros momentos de alegria e diversão.

Aos meus grandes amigos de república que sempre contribuíram muito no trabalho e nos momentos em que a solidão tentava aparecer, em especial: Mercaldi, Vitão, Marquinhos, Pitanga, BROZ, Carlão, Felipe, Muriló, e todos os amigos que foram agregados a esta turma estudiosa.

Aos meus amigos “São Carlenses”: Brunão, Osmundo, Jota, Lúcio, Xuxu, Kallyni e Vitória pelos momentos que passamos juntos.

Aos grandes amigos de Jaú que sempre me receberam de braços abertos, com muita cerveja e vários churrascos nos meus regressos ao lar, em especial o Gabriel, o Cleber e a Camila.

Aos amigos feitos no departamento de química da UFSCar e na Embrapa Pecuária Sudeste durante o período de realização deste trabalho.

A Fapesp, pela bolsa de mestrado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos, pela oportunidade e especialmente às secretárias da pós, Ariane, Cristina, Luciani e Caroline, por serem tão prestativas.

A todos os quais eu cometi a injustiça de não listar acima.

Muito obrigado!

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Sistemas típicos de processos oxidativos avançados .....	8
Tabela 2.2: Valores energéticos das regiões do espectro eletromagnético. ....	10
Tabela 2.3: Energia de dissociação de ligações ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ).....	11
Tabela 3.1: Parâmetros operacionais do ICP OES na determinação de carbono residual.....	24
Tabela 3.2: Comprimento de onda empregado, limites de detecção e de quantificação. ....	24
Tabela 3.3: Valores máximos e mínimos empregados no planejamento experimental para câmara foto oxidativa (I).....	29
Tabela 3.4: Valores máximos e mínimos empregados no planejamento experimental para câmara foto oxidativa (II).....	29
Tabela 3.5: Valores máximos e mínimos empregados no planejamento experimental para o reator UV LABEL 10.....	30
Tabela 4.1: Resultados obtidos para otimização da câmara foto-oxidativa (I) para o carrapaticida Supocade <sup>®</sup> .....	37
Tabela 4.2: Resultados obtidos para otimização da câmara foto-oxidativa (II) para o carrapaticida Supocade <sup>®</sup> expostos a 6 horas de degradação. ....	40
Tabela 4.3: Resultados obtidos para testes na ausência de Fe com tempo de exposição ao UV de 6 horas na câmara foto-oxidativa (II) para o carrapaticida Supocade <sup>®</sup> . Ácido se refere à adição de $\text{HNO}_3$ (em $\mu\text{L}$ ); $\text{H}_2\text{O}_2$ (mL). ....	43
Tabela 4.4: Resultados obtidos para otimização do reator UV LABEL + MW para o carrapaticida Supocade <sup>®</sup> .....	45
Tabela 4.5: Resultados obtidos para experimentos empregando reator UV LABEL + MW expostos a 5 minutos de reação e na ausência de $\text{Fe}^{2+}$ . ....	46
Tabela 4.6: Resultados obtidos para otimização da câmara foto-oxidativa (I) para o carrapaticida Colosso <sup>®</sup> .....	48
Tabela 4.7: Resultados obtidos para otimização da câmara foto-oxidativa (II) para o carrapaticida Colosso <sup>®</sup> exposto a 3 horas de reação.....	52



Tabela 4.8: Resultados obtidos para testes na ausência de Fe com tempo de exposição ao UV de 3 horas na câmara foto-oxidativa (II) para o carrapaticida Colosso®.....	54
Tabela 4.9: Resultados obtidos para otimização do reator UV LABEL para o carrapaticida Colosso®.....	57
Tabela 4.10: Íons monitorados para cada princípio ativo estudado. ....	63
Tabela 4.11: Valores de recuperação da integração das áreas obtidos nesses testes para o clorfenvinfos e para a cipermetrina dividida em seus 4 isômeros .....	64
Tabela 4.12 Valores de recuperação em percentagem comparados a injeção direta do padrão após aplicar a metodologia analítica: SPE – GC/MS. ....	66
Tabela 4.13: Valores das equações da reta, coeficientes de correlação, limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), para os acaricidas estudados.....	68
Tabela 4.14: Resultados da remoção dos teores de carbono determinados por ICP OES e das análises das áreas por CG MS obtidos para diferentes formas de tratamentos, para os princípios ativos do carrapaticida Supocade® .....	69
Tabela 4.15: Nome e fórmulas moleculares dos sub-produtos das reações na câmara foto-oxidativa (I) e no microondas para o carrapaticida Supocade®.....	70
Tabela 4.16: Nome e fórmulas moleculares dos sub-produtos das reações na câmara foto-oxidativa (II).....	71
Tabela 4.17: Resultados da remoção dos teores de carbono determinados por ICP OES e das análises das áreas por CG MS obtidos para diferentes formas de tratamentos, para os princípios ativos (cipermetrina – injetado no modo SIM e clorpirifos – injetado no modo SCAN) do carrapaticida Colosso®. ....	73
Tabela 4.18: Nome e fórmulas moleculares dos sub-produtos das reações na câmara foto-oxidativa (I).....	74
Tabela 4.19: Nome e fórmulas moleculares dos sub-produtos das reações na câmara foto-oxidativa (II).....	75
Tabela 4.20: Nome e fórmulas moleculares dos sub-produtos das reações no microondas.....	76

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Aplicação do banho carrapaticida ( a-)preparo da solução, b-) confinamento dos animais, c-) entrada dos animais no sistema, d-) chuveiro de aspersão, e-) aplicação do banho e f-) coleta do resíduo gerado). ....	7
Figura 2.2: Aquecimento de um líquido sob os efeitos da rotação dipolo e migração iônica. Fonte: KINGSTON & HASWELL (1997) . ....	15
Figura 2.3: Fragmentação fotoquímica da valerofenona. ....	17
Figura 2.4: Sistema microondas-UV da Umex <sup>®</sup> e frascos de síntese com diferentes volumes e formas. Fonte: <a href="http://www.umex.de/umex_bra/index.htm">www.umex.de/umex_bra/index.htm</a> , acessado em janeiro de 2004. ....	18
Figura 2.5: Sistema de fotodegradação ultravioleta-microondas proposto por Horikoshi et al. (2002). ....	19
Figura 3.1. Fórmula estrutural da cipermetrina (Alfa-ciano-3-fenoxibenzil-2-dimetil-3 (2,2-diclorovinil)-ciclopropano carboxilato). ....	22
Figura 3.2. Fórmula estrutural do clorfenvinfos (2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)-vinil-dietil-fosfato). ....	22
Figura 3.3. Fórmula estrutural do citronelal (3,7-dimetil-6-octenal). ....	23
Figura 3.4. Fórmula estrutural do clorpirifós (0,0-dietil 0-(3,5,6-tricloro-2-piridinil) éster). ....	23
Figura 3.5. Câmara de irradiação ultravioleta (I). ....	25
Figura 3.6. Câmara de irradiação ultravioleta (II). ....	26
Figura 3.7. Representação esquemática do reator fotoquímico UV LABEL 10. ....	27
Figura 3.8. Detalhes da montagem final do sistema de aplicação de banho carrapaticida acoplado ao sistema de tratamento em campo. A, caixa para preparo da solução carrapaticida para aplicação nos animais; B, caixa de armazenamento prévio da solução após aplicação no rebanho; C, caixa para tratamento da solução residual provinda do banho carrapaticida; 1 e 2, torneiras para passagem das águas residuais; 3, filtro para reter partículas sólidas maiores; 4, saída para fossa séptica. ....	33
Figura 4.1. Gráfico de Pareto para otimização da câmara foto-oxidativa (I) com o carrapaticida Supocade <sup>®</sup> . ....	38

Figura 4.2. Eficiência de decomposição referente a 3 mL da solução carrapaticida + 1 mL de $\text{Fe}^{2+}$ ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) + 1 mL de $\text{H}_2\text{O}_2$ (TR): A - TR exposto a 6 horas; B - TR exposto a 10 horas; C - TR exposto a 6 horas + 10 $\mu\text{L HNO}_3$ e D - TR exposto a 10 horas + 10 $\mu\text{L HNO}_3$ .....	39
Figura 4.3. Gráfico de Pareto para otimização da câmara foto-oxidativa (II) com o carrapaticida Supocade®.....	41
Figura 4.4. Eficiência de decomposição referente a 3 mL da solução carrapaticida exposto a 6 horas de decomposição.....	42
Figura 4.5. Estudo preliminar de acidez e tempo para otimização do reator.....	44
Figura 4.6. Gráfico de efeitos principais para otimização do reator UV LABEL + MW com o carrapaticida Supocade®.....	45
Figura 4.7. Gráfico de Pareto para otimização da câmara foto-oxidativa (I) com o carrapaticida Colosso®.....	49
Figura 4.8. Gráfico de efeitos principais para otimização da câmara foto-oxidativa (I) com o carrapaticida Colosso®.....	50
Figura 4.9. Gráfico de otimização da câmara foto-oxidativa (I) com o 3 mL de carrapaticida Colosso® exposto a 6 horas de reação e acidificado com 10 $\mu\text{L}$ de $\text{HNO}_3$ .....	51
Figura 4.10 Gráfico de Pareto para otimização da câmara foto-oxidativa (II) com o carrapaticida Colosso®.....	53
Figura 4.11. Gráfico de efeitos principais para otimização da câmara foto-oxidativa (II) com o carrapaticida Colosso®.....	54
Figura 4.12. Gráfico de estudo preliminar para o otimização do reator UV LABEL com o 3 mL de carrapaticida Colosso® exposto a 5 min de reação. ....	55
Figura 4.13. Estudo sobre a ação da radiação UV aliada a radiação MW com 3 mL de carrapaticida Colosso® exposto a 5 min de reação.....	56
Figura 4.14. Gráfico de Pareto para otimização do reator UV LABEL com o carrapaticida Colosso®.....	58
Figura 4.15. Resultados das análises estatísticas para o reator UV LABEL com o carrapaticida Colosso® (a) Interação dos efeitos principais; (b) Superfície de resposta.....	58

Figura 4.16. Eficiência de decomposição de 50 L de água residuária (tratamento com 300 mL de solução $\text{Fe}^{2+}$ ( $35 \text{ g L}^{-1}$ ) + 0,5 ou 1 L de água oxigenada 130 V e diferentes tempos de agitação).....	60
Figura 4.17. Espectros de massa dos analitos estudados: clorfenvinfos e cipermetrina.....	61
Figura 4.18. Cromatograma dos padrões analíticos clorfenvinfos (A), e cipermetrina com quatro isômeros (B), modo SCAN, na concentração de 1 mg/L.....	62
Figura 4.19. Cromatograma da mistura de padrões analíticos, clorfenvinfos ( $t_r = 11,62 \text{ min.}$ ), e cipermetrina ( $t_r = 16,18; 16,27; 16,33 \text{ e } 16,38 \text{ min.}$ ), analisados por GC/MS, modo SIM, na concentração de 1,0 mg/L.....	63
Figura 4.20. Cromatograma dos padrões após aplicar a metodologia analítica: SPE – GC/MS. Hexano (A), acetronitrila (B) e metanol (C).....	65
Figura 4.21. Curva analítica para o padrão clorfenvinfos aplicando a metodologia analítica desenvolvida: SPE – GC/MS. ....	67
Figura 4.22. Curva analítica para o padrão cipermetrina aplicando a metodologia analítica desenvolvida: SPE – GC/MS. ....	67
Figura 4.23. Cromatograma obtido no modo SCAN para amostra do carrapaticida Colosso <sup>®</sup> tratada com a reação Fenton.....	77
Figura 4.24. Cromatograma obtido no modo SCAN para amostra do carrapaticida Colosso <sup>®</sup> tratada com a reação MW+foto-Fenton+ácido. ....	78

## Resumo

ESTUDO COMPARATIVO DA EFICIÊNCIA DE DIFERENTES PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS CONTENDO PESTICIDAS. Em função da grande quantidade de resíduos contendo soluções de carrapaticidas normalmente gerada em fazendas de criação de bovinos, nesse trabalho foram avaliados diferentes processos oxidativos visando sua degradação. Inicialmente, foram estudadas duas câmaras foto-oxidativas, que apresentaram potencial para a degradação de resíduos de carrapaticidas contendo como princípio ativo: clorfenvinfos, cipermetrina, clorpirifos e citronelal. Outra alternativa investigada foi o acoplamento entre radiação microondas (MW) e ultravioleta (UV). Para verificação da eficiência de decomposição do sistema foram realizadas determinações dos teores de carbono iniciais e após os tratamentos, utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente. Visando identificar os sub-produtos gerados, foram empregadas técnicas cromatográficas. Em escala laboratorial, os resultados indicaram elevadas eficiências para degradação de águas residuais, principalmente para os testes realizados com a reação foto-Fenton, que apresentaram taxas de degradação superiores a 90%. Cabe salientar que a decomposição do resíduo do carrapaticida Colosso<sup>®</sup> é mais simples quando comparada ao tratamento necessário para a decomposição do resíduo Supocade<sup>®</sup>. Após as avaliações em escala laboratorial foi construído um protótipo que emprega reação Fenton e agitação para ser empregado diretamente no campo. Esse protótipo foi testado e apresentou eficiências de degradação de 60% para o carrapaticida Supocade<sup>®</sup>, enquanto que para o carrapaticida Colosso<sup>®</sup> cerca de 95% do teor de carbono original foi removido da solução, mostrando que o comportamento das reações depende do princípio ativo presente no produto comercial.

## Abstract

COMPARATIVE STUDY OF THE EFFICIENCY OF DIFFERENT ADVANCED OXIDATIVE PROCEDURES FOR TREATMENT OF WASTEWATER CONTAINING ORGANIC COMPOUNDS POLLUTANTS. Due to the vast amount of waste containing solutions of pesticides normally generated in cattle farms, in this study were evaluated different processes aiming its degradation. Initially were studied, two chamber photo-oxidative, which showed potential for the degradation of wastewater. Another alternative was investigate it was the coupling between microwave (MW) and ultraviolet (UV) radiation. To evaluate the efficiency of decomposition of the system were determinate the levels of initial carbon and after the treatments, using optical emission spectrometry with inductively coupled plasma. To identify the sub-products generated, chromatographic techniques were employed. In laboratory scale, the results indicated high efficiencies for degradation of wastewater, mainly for the tests performed with the photo-Fenton reaction, which had rates of decline exceeding 90%. It was noted that the decomposition of the wastewater of Colosso<sup>®</sup> pesticide is simpler when compared to the treatment of Supocade<sup>®</sup> pesticide. After the assessments in scale laboratory was built a prototype that employs Fenton reaction and agitation to be employed directly in the field. This prototype was tested and showed efficiencies of degradation of 60% for Supocade<sup>®</sup>, while for the Colosso<sup>®</sup> about 95% of the original carbon content has been removed from the solution, showing that the behaviour of reactions depends of active principle that compound the commercial product.

## Sumário

1) – INTRODUÇÃO .....	2
2) – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 – Contextualização do problema .....	5
2.2 – Banhos carrapaticidas e tratamento de resíduos.....	6
2.3 – Processos oxidativos avançados (POA).....	8
2.4 – Radiação microondas e POA.....	14
3) – MATERIAIS E MÉTODOS .....	21
3.1 – Soluções e reagentes .....	21
3.2 – Amostras.....	22
3.3. Instrumentação .....	24
3.3.1. ICP OES.....	24
3.3.2. Câmara de irradiação UV (I) .....	24
3.3.3. Câmara de irradiação UV (II) .....	25
3.3.4. Reator de UV ativado por radiação microondas.....	26
3.3.5. Cromatógrafo a gás.....	27
3.3.6. Demais instrumentos utilizados.....	28
3.4 – Metodologia .....	28
3.4.1 Otimização das câmaras foto-oxidativa (I e II) .....	28
3.4.2 Otimização do sistema microondas doméstico e reator UV LABEL 10.....	30
3.4.3 Otimização e validação da metodologia de extração para as análises cromatográficas.....	31
3.4.4 Construção e testes do protótipo em escala de campo.....	32
3.4.5 Análises cromatográficas .....	33
4) – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	36
4.1 Carrapaticida Supocade® .....	36
4.1.1 Otimização da câmara (I) para o carrapaticida Supocade® .....	36
4.1.2 Otimização da câmara (II) para o carrapaticida Supocade® .....	39
4.1.3 Otimização do reator UV LABEL + MW para o carrapaticida Supocade® ..	44
4.2 Carrapaticida Colosso® .....	47
4.2.1 Otimização da câmara (I) para o carrapaticida Colosso® .....	47
4.2.2 Otimização da câmara (II) para o carrapaticida Colosso® .....	52

4.2.3 Otimização do reator UV LABEL + MW para o carrapaticida Colosso®	55
4.3 Testes do protótipo em escala de campo	59
4.4 Otimização e validação das metodologias de extração	61
4.5 Análises cromatográficas	68
4.5.1 Análises cromatográficas para o carrapaticida Supocade®	68
4.5.2 Análises cromatográficas para o carrapaticida Colosso®	72
5) – TRATAMENTO DOS RESÍDUOS	80
6) – CONCLUSÃO	82
7) – REFERÊNCIAS	84



## INTRODUÇÃO

---

## 1) – INTRODUÇÃO

Desde o final da década de 1970 a preocupação com o meio ambiente tem aumentado no Brasil. Porém ao contrário de outros países, apenas nos últimos anos surgiram legislações e orientações específicas sobre a poluição do solo e efluentes no país.

Segundo a Cetesp, contaminação é a introdução no meio ambiente de organismos patogênicos, substâncias tóxicas ou outros elementos, em concentrações que possam afetar a saúde humana. Esta definição reflete que a contaminação é introduzida por ação antropogênica no meio ambiente, assim para substâncias e elementos que ocorrem na natureza é importante definir qual a concentração natural do ambiente.

Por outro lado, o risco que um poluente causa pode ser considerado o produto da periculosidade do poluente pela exposição a este composto que o ecossistema sofre. Assim, um produto pouco tóxico, mas que contamina vários nichos ecológicos pode oferecer um risco maior do que produtos mais tóxicos, mas de contaminação restrita. Neste contexto, a contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Como resultado de uma crescente conscientização deste fato, novas normas e legislações cada vez mais restritivas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental. No Brasil, esse controle ainda é insuficiente e a ausência de processos de tratamento adequados, bem como de descarga de resíduos é uma realidade, sendo necessário o desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes.

Entre os procedimentos normalmente utilizados industrialmente, a incineração e o tratamento biológico são os mais eficientes no que diz respeito à destruição de compostos tóxicos, uma vez que promovem a oxidação e a redução dos contaminantes. No entanto, a incineração é um procedimento de alto custo, havendo ainda a possibilidade de formação de traços de dioxinas e furanos como subprodutos de oxidação incompleta. Além disso, apresentam-se inviáveis quando se trata de um grande volume de solução, como é o caso dos banhos carrapaticidas. O tratamento biológico necessita de um longo tempo para que o efluente atinja os padrões exigidos, mesmo considerando que apresente progressos em relação a

outros processos. Outra alternativa é a adsorção utilizando carvão ativado, ou outros materiais, tais como fibra de coco e bagaço de cana-de-açúcar. Porém, esses procedimentos não promovem a destruição dos compostos.

Os chamados "Processos Oxidativos Avançados" (POA), se apresentam mais sustentáveis em longo prazo para a descontaminação ambiental. São baseados na formação de radicais livres, agentes altamente oxidantes e reativos com uma grande variedade de classes de compostos. Esses radicais promovem a mineralização para compostos inócuos como CO<sub>2</sub> e água (NOGUEIRA & JARDIM, 1998) e tem surgido como alternativa para o tratamento de resíduos e decomposição de amostras orgânicas. Os princípios e aplicações técnicas das decomposições foram detalhadamente revisados (ANDREOZZI et al., 1999; DOMÈNECH et al., 2001; LEGRINI et al., 1993; GOGATE et al., 2004).

Dentre as principais vantagens do emprego dos procedimentos de decomposição empregando processos foto-oxidativos, podem ser citadas: a) mineralização do poluente e não somente sua transferência de fase; b) possibilidade de emprego em compostos refratários a outros tratamentos; c) transformação de produtos refratários em compostos biodegradáveis; d) possibilidade de uso conjunto com outros processos (pré e pós-tratamento); e) forte poder oxidante, com cinética de reação elevada; f) geralmente não há necessidade de um pós-tratamento ou disposição final; g) uso de teores adequados de oxidante permite a mineralização do contaminante; h) não ocorre a formação de subprodutos; i) em caso de água tratada, geralmente ocorre melhora em suas qualidades organolépticas; j) menor consumo de energia, em muitos casos, possibilitando a redução de custos; e i) possibilidade de tratamento in situ. (TEIXEIRA, 2004).

A utilização de agrotóxicos, fertilizantes e sais minerais tem propiciado a obtenção de produtividade cada vez maior na agropecuária. Porém, para atingir tal eficiência são utilizadas grandes quantidades de substâncias que geram resíduos químicos, geralmente de difícil tratamento e descarte. Um exemplo é a aplicação de produtos acaricidas na forma de banhos comumente empregados para o controle dos carrapatos em bovinos. Como exemplo, em banhos de aspersão, empregado na Embrapa Pecuária Sudeste para controle dos carrapatos bovinos, são gastos em média de 4 a 5 litros de solução preparada com o princípio ativo, tais como clorfenvinfos, cipermitrina e clorpirifos para banhar cada bovino adulto. O descarte

da solução remanescente é um grande problema ambiental. O presente trabalho visou avaliar a foto-degradação desses compostos poluentes e implementá-lo como metodologia alternativa para o tratamento. Para isso foram avaliados diferentes processos oxidativos avançados (POA) e as metodologias de aplicação. Além disso, foi elaborado um protótipo em larga escala, aplicando processos oxidativos avançados, no tratamento de resíduos gerados no combate a carrapatos no rebanho bovino, diminuindo com isso os riscos de possíveis contaminações ambientais, devido ao armazenamento de tais compostos.

## **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

## **2) – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### ***2.1 – Contextualização do problema***

A Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, SP, desenvolve seus trabalhos de pesquisa visando o aumento da eficiência dos sistemas de produção e da qualidade do leite e carne de bovinos, em seus mais diferentes aspectos, a qual possui um rebanho de aproximadamente 250 bovinos de leite e 2600 de corte. Nas aplicações de carrapaticida em bovinos, são utilizados, em cada banho, cerca de 4 a 5 litros de solução para cada animal adulto, sendo aplicados banhos intervalados de 21 em 21 dias, principalmente em períodos de seca, e o volume de resíduos gerados é expressivo, sendo descartado em fossa séptica. Cabe salientar, que o centro de pesquisa da Embrapa está localizada na Fazenda Canchin com 2600 hectares de área, possuindo uma vasta rede hidrográfica composta pelos Córregos: Cascavel, da Lagoa e Ribeirão do Canchin, sendo esse último responsável por todo o abastecimento de água na unidade, inclusive o rebanho bovino. Com o passar do tempo de aplicação dos banhos, são selecionados os carrapatos de maior resistência e com isso aplica-se dosagens superiores em intervalos de tempo menores, como conseqüência, maior volume de resíduo é gerado, comprometendo a capacidade de armazenamento da fossa séptica, colocando em risco possíveis contaminações da bacia hidrográfica.

Recentemente foi implantado o "Programa de Gerenciamento de Resíduos dos Laboratórios da Embrapa Pecuária Sudeste", e esse programa, em constante atualização, inclui o monitoramento dos resíduos gerados nos laboratórios, o desenvolvimento de alternativas para a redução das quantidades geradas e de seu potencial tóxico e perigoso, assim como a avaliação e proposição de alternativas para o tratamento desses resíduos ([www.cppse.embrapa.br](http://www.cppse.embrapa.br)). Os resíduos que requerem maior atenção são os aquosos que contêm compostos orgânicos, os quais carecem de estudos alternativos para degradação. Os empregos de reações foto-oxidativas mostram-se adequadas e promissoras (KAMOGAWA & NOGUEIRA, 2003; GROMBONI et al., 2003; KAMOGAWA, 2004), sendo que sua ampliação, para o tratamento de grande volume de efluentes é uma necessidade.

## **2.2 – Banhos carrapaticidas e tratamento de resíduos**

A utilização de inseticidas, fertilizantes e sais minerais, tem propiciado a obtenção de produtividade cada vez maior na agropecuária. Porém, para atingir tal eficiência, são utilizadas grandes quantidades de substâncias que originam resíduos químicos, que muitas vezes são de difícil tratamento e descarte. Um exemplo é a aplicação de soluções carrapaticidas em bovinos, que são utilizados principalmente em banheiros de aspersão. A utilização de banhos carrapaticidas é feita rotineiramente para controlar as infestações pelo carrapato *Boophilus microplus* que apresenta-se amplamente disseminado no território brasileiro. Esse parasita provoca perdas que vão desde o efeito espoliativo do hematofagismo, até lesões no couro e transmissão de doenças (GONZALES, 1993) fazendo com que os pecuaristas tenham que investir muito em tratamentos. Repetido várias vezes ao ano, os tratamentos utilizam produtos químicos de diversas classes, tais como organofosforados e piretróides. Nem toda a solução preparada é utilizada, de forma que os banhos geram resíduos aquosos de significativo poder poluente, que devem ser tratados visando sua inativação. O efeito tóxico das soluções carrapaticidas sobre o organismo humano é um aspecto que deve ser considerado, já que exposições severas aos carrapaticidas podem resultar em grandes danos à saúde, dependendo do tipo de princípio ativo usado. Entre os sintomas podem ser verificados desordens sistêmicas, distúrbios digestivos, neurológicos e renais (MARGNI et al., 2002).

O uso disseminado e muitas vezes sem critérios de princípios químicos no controle do carrapato tem levado ao surgimento acelerado de resistência ao carrapaticida utilizado e a constante preocupação com os resíduos desses medicamentos que podem contaminar os alimentos de origem animal e o meio ambiente (CHAGAS, 2004). Verifica-se ainda a necessidade da melhor utilização dos acaricidas disponíveis, visto que a partir do momento que os carrapatos se tornam resistentes ao princípio ativo, deve ser substituído por outro. Existe também a preocupação com o desenvolvimento de um esquema racional de controle e utilização de soluções em concentrações realmente eficazes (MARTINS, 2004).

A essa atividade não tem sido dada a atenção necessária e o processo geralmente é falho. Pode ser melhorado, caso preparado e executado considerando aspectos relacionados à dosagem e à eficiência da aspersão; utilizando-se a

dosagem recomendada pelo fabricante, misturando primeiro em pouca quantidade de água (calda), depois na quantidade necessária ao banho; pulverizando o animal com pressão suficiente para que o carrapaticida penetre entre os pêlos dos animais, que devem ficar completamente molhados, pois a aplicação de produtos apenas nas regiões mais infestadas do corpo faz com que os carrapatos pequenos das outras partes do corpo não morram; não realizando em horas de sol forte, nem em dias de chuva. Além disso, a segurança do operador deve ser sempre considerada (FURLONG, 1993).

Nesses banhos de aspersão (Figura 2.1), são utilizados cerca de 4 a 5 litros da solução preparada para cada animal adulto (GROMBONI et al., 2003). Dessa maneira os volumes de soluções utilizadas geram rotineiramente quantidades expressivas de resíduos, principalmente em regiões onde predomina a pecuária intensiva.

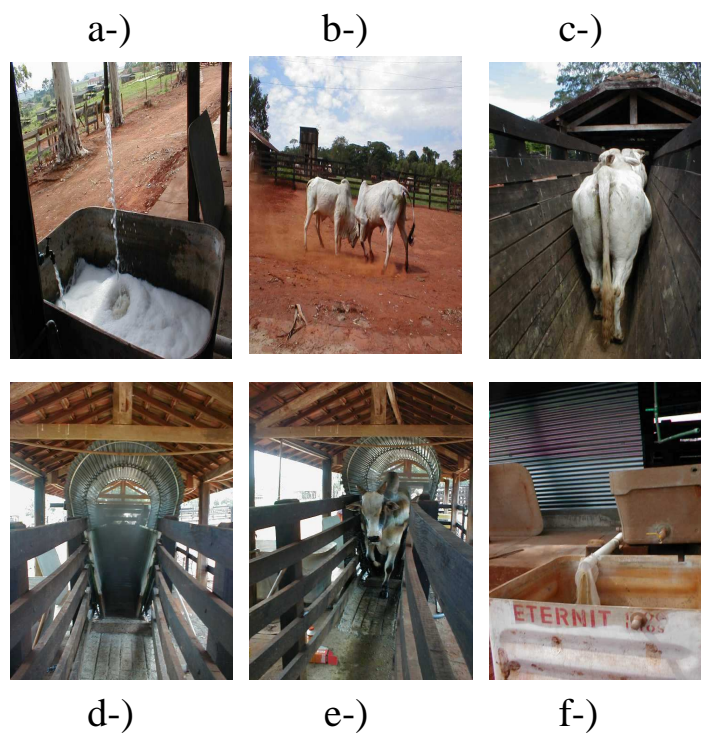


Figura 2.1: Aplicação do banho carrapaticida ( a-)preparo da solução, b-) confinamento dos animais, c-) entrada dos animais no sistema, d-) chuveiro de aspersão, e-) aplicação do banho e f-) coleta do resíduo gerado).



## 2.3 – Processos oxidativos avançados (POA)

Os processos oxidativos avançados surgem como alternativo para tratamento de resíduos que contenham poluentes orgânicos. Dividem-se em sistemas homogêneos (catalisador e substrato ou apenas substrato formando uma única fase) e heterogêneos (catalisador e substrato formam duas ou mais fases, sendo geralmente o catalisador em forma sólida), onde os radicais hidroxila podem ser gerados com ou sem irradiação ultravioleta (tabela 2.1). Muitos agentes oxidantes são aplicáveis a essas reações de oxidações assistidas pelas radiações UV, porém alguns se destacam, como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  e  $\text{HNO}_3$ .

Tabela 2.1: Sistemas típicos de processos oxidativos avançados

Sistemas homogêneos		Sistemas heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
$\text{O}_3/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$	Eletro-Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{OH}^-$	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
Feixe de elétrons	Fenton		
US			
Foto-Fenton			
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$			
UV/US			

Fonte: HUANG et al. (1993)

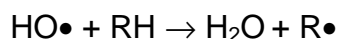
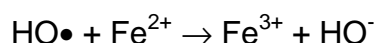
O êxito da utilização dos POA é devido à sua alta eficiência e versatilidade, uma vez que grande variedade de classes de compostos pode ser totalmente mineralizada. Apresentam alto potencial de oxidação ( $E^\circ = +2,80 \text{ V}$  x eletrodo normal de hidrogênio), capazes de desencadear uma série de reações que levam muitas vezes à total degradação da matéria orgânica.

Na literatura são citadas diferentes utilizações dos sistemas oxidativos para tratamento de resíduos. Entre as diferentes aplicações, algumas mais diretamente relacionadas com a presente proposta, tais como o degradação de pesticidas (LAAT et al., 1999), corantes (XU, 2001), resíduos laboratoriais (NAFFRECHOUX et al., 2000), fenóis, clorofenóis e nitrobenzeno, entre outros compostos (BIGDA, 1995; LIPCZYNSK-KOCHANY et al., 1995; SEDLAK & ANDREN, 1991a; SEDLAK & ANDREN, 1991b; TANG & CHEN, 1996).

No Brasil existem vários centros de pesquisas e Universidades que estão desenvolvendo trabalhos e pesquisas envolvendo Processos Oxidativos Avançados. Nos congressos de engenharia sanitária e ambiental, engenharia química e química, é crescente a apresentação de trabalhos envolvendo esse tema. Nos anos de 2001, 2003, 2005 e 2007 foram realizados no Brasil do I ao IV “Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados”, com apresentação de conferências e trabalhos técnicos e científicos e a presença de pesquisadores provenientes de diferentes países, sendo crescente o número de participantes e de trabalhos apresentados.

A maioria dos estudos envolvendo POA é em escala de laboratório e poucos deles são voltados para a análise dos custos envolvidos, visando à passagem para escala industrial. Além disso, uma outra dificuldade é comparar os diferentes trabalhos da literatura, mesmo que seus objetivos sejam semelhantes. Isto se deve à grande variedade dos parâmetros, o que gera grande variabilidade de um trabalho para outro (POLEZI, 2003).

Nesta dissertação de mestrado é empregada especificamente a reação Fenton e reação de Fenton acoplada à radiação ultravioleta (UV), conhecida por foto-Fenton, que gera radicais oxidantes ( $\text{OH}\bullet$ ) que, por sua vez, decompõem os compostos orgânicos presentes em solução. Essa reação foi proposta originalmente por Henry J. H. Fenton em 1894 (FENTON, 1894), onde era realizada a oxidação do ácido tartárico. Devido à baixa toxicidade do ferro (reagente principal), fácil obtenção e baixo custo, é interessante a utilização das reações Fenton. Cerca de 4,2% da litosfera são constituídos de ferro, tratando-se de um metal abundante. Também foi observado que o poder oxidante da reação Fenton é fortemente aumentado quando utilizado em combinação com radiação ultravioleta (UV) ou UV/visível, chamada de foto-Fenton (LU et al., 1994; PIGNATELLO, 1992; ZEPP et al., 1992). Esse aumento da eficiência é atribuído principalmente à formação de muitos compostos intermediários: estados excitados da matéria orgânica dissolvida, peróxido de hidrogênio, oxigênio singlete, elétron hidratado, íons superóxidos, radicais organoperóxidos, radicais hidroxila e radicais halogênios. A formação destes radicais é o ponto chave do procedimento, melhorando a eficiência de decomposição; algumas etapas deste mecanismo são descritas nas equações a seguir:



A radiação ultravioleta (UV) é aquela com comprimento de onda de 6 a 400 nm, divididas em ultravioleta próximo, distante e no vácuo (Tabela 2.2). Essas podem ser subdivididas em UVA (400 – 315 nm), UVB (315 – 280 nm), UVC (280 – 200 nm) e UV vácuo (200 – 100 nm). São radiações energéticas, que fornecem energia suficiente para a remoção de elétrons da camada de valência e, conseqüentemente, quebram algumas ligações químicas, como as destacadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.2: Valores energéticos das regiões do espectro eletromagnético.

Região	$\lambda$ (nm)	$\nu$ ( $10^{14}$ Hz)	E (eV)	E ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
Microondas	$> 10^{-3}$ mm	2450 ( $10^6$ Hz)	$1,60 \times 10^{-3}$	0,154
Infravermelho	$> 1000$	$< 3,00$	$< 1,27$	$< 123$
Vermelho	700-1000	4,28	1,77	171
Laranja	620-700	4,84	2,00	193
Amarelo	580-620	5,17	2,14	206
Verde	530-580	5,66	2,34	226
Azul	470-530	6,38	2,64	254
Violeta	420-470	7,14	2,95	285
Ultravioleta próximo	300-420	10,00	4,15	400
Ultravioleta distante	$< 200$	$> 15,00$	$> 6,20$	$> 598$

Fonte: ATKINS ( 1994)

Tabela 2.3: Energia de dissociação de ligações (kJ mol<sup>-1</sup>)

A:B → A• + •B					
Ligação	ΔH	Ligação	ΔH	Ligação	ΔH
H-H	435	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -H	410	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -Br	301
H-F	569	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	356	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -H	356
H-Cl	431	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -Cl	339	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	293
H-Br	368	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -Br	293	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -Cl	285
H-I	297	H <sub>2</sub> C=CH-H	452	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -Br	213
F-F	159	H <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>3</sub>	385	HO-CH <sub>3</sub>	377
Cl-Cl	243	H <sub>2</sub> C=CH-Cl	351	O=CO	531
Br-Br	192	H <sub>2</sub> C=C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> -H	368	H-NH <sub>2</sub>	460
I-I	151	H <sub>2</sub> C=C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	301	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	720
CH <sub>3</sub> -H	435	H <sub>2</sub> C=C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> -Cl	251	HC≡CH	962
CH <sub>3</sub> -F	452	H <sub>2</sub> C=C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> -Br	197	HO-OH	213
CH <sub>3</sub> -Cl	351	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -H	460	H-OH	492
CH <sub>3</sub> -Br	293	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	389	O <sub>2</sub> N-NO <sub>2</sub>	54
CH <sub>3</sub> -I	234	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -Cl	360	H-O	428

Fonte: MORRISON & BOYD (1983)

São encontrados na literatura vários trabalhos em que a região da radiação ultravioleta próxima (300-400 nm) é utilizada para a oxidação de macromoléculas orgânicas (WANG et al., 2000), tratamento biológico (TERMORSHUIZEN et al., 2002) e pré-tratamento de amostras (GUÉGUEN et al., 1999).

CORIN et al. (1996) utilizaram a radiação ultravioleta para degradar o ácido húmico contido em águas naturais. Constataram, por cromatografia gasosa, a degradação do ácido húmico, com a formação de diversos compostos aromáticos e alifáticos. Os autores utilizaram uma lâmpada de UV (254 nm) com baixa pressão de mercúrio de 15 W, a uma distância de 20 cm da amostra, durante 1 a 4 h de irradiação. Nesse estudo, somente a utilização da radiação ultravioleta foi suficiente para que reações fotoquímicas ocorressem, degradando o ácido húmico, de grande massa molecular, para vários compostos de menor tamanho.

BULDINI et al. (1996) realizaram a decomposição total de 50-300 mg de amostras botânicas utilizando 2 mL de  $H_2O_2$  e 2 h de irradiação. O sistema utilizado empregava lâmpada de UV de alta potência, 500 W, o que possibilitou a decomposição total da amostra.

Apesar da radiação UV conseguir gerar radicais oxidantes, esse processo em determinadas condições é pouco eficiente, necessitando em alguns casos de várias horas de irradiação ou de um pré-tratamento para que apreciáveis mudanças ocorram.

BULDINI et al. (1997) em outro trabalho, porém utilizando o mesmo sistema citado anteriormente, avaliaram a decomposição de azeite de oliva por análise cromatográfica. Discutiram que a decomposição direta do azeite de oliva não é bem sucedida, mesmo com a lâmpada de 500 W, então propuseram uma saponificação do azeite antes da fotoxidação, conseguindo assim uma decomposição parcial da amostra, porém suficiente para a determinação dos elementos de interesse sem a interferência dos produtos remanescentes.

SCHRÖDER (1998) utilizou a radiação UV com  $H_2O_2$  e  $O_3$  para a oxidação de compostos orgânicos resistentes em águas do sistema de tratamento de esgoto, avaliando parâmetros como a concentração de carbono orgânico dissolvido e a identificação dos compostos envolvidos. Após 10 minutos de irradiação utilizando ambos agentes oxidantes, pouca variação na concentração de carbono orgânico, porém grandes modificações estruturais dos compostos orgânicos presentes na água foram observadas, obtendo compostos de menor complexidade e facilmente tratados por um biotratamento aplicado posteriormente. Apesar da irradiação UV não conseguir oxidar totalmente os compostos orgânicos, forneceu condições para um eficiente tratamento da amostra em poucas etapas.

Por isso diversos autores buscam unir as propriedades da radiação UV com outros agentes ( $TiO_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}$ - $Fe^{3+}$ ,  $O_3$ ,  $K_2S_2O_8$  e  $HNO_3$ ) que possam catalisar este mecanismo de geração de radical e subsequente oxidação.

LAAT et al. (1999) realizaram estudos com diferentes agentes oxidantes, avaliando a eficiência de degradação da atrazina (pesticida) em águas. Com a utilização de  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$  -  $Fe^{3+}$  irradiados por UV, obtiveram a degradação de até 90% do composto orgânico. DOONG & CHANG (1998) investigaram a degradação de pesticidas organofosforados, tais como malation e diazon, sendo observada maior eficiência de degradação em um sistema que empregou

$\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  do que somente o sistema empregando  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . GERNJAK et al. (2003), também empregando a reação foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) obtiveram a decomposição de poluentes fenólicos como a vanilina, ácido gálico e ácido p-cumárico, em pouco mais de duas horas de irradiação. Realizando uma análise do carbono remanescente, os autores verificaram baixos teores, indicando a completa oxidação dos compostos fenólicos.

NOGUEIRA & GUIMARÃES (2000), avaliaram os principais parâmetros que influenciam a eficiência da fotodegradação de compostos organoclorados por processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato (pH, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e de ferrioxalato). Os autores observaram que existe uma faixa estreita de pH (de 2,5 a 2,8) em que a eficiência da reação é máxima, o que se apresenta como uma das limitações do processo, pois podem resultar em custos adicionais para ajuste de pH.

BENITEZ et al. (2002), realizaram a degradação do carbofuran (2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofuran-7-il metil carbamato) empregando  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a reação Fenton acopladas à radiação UV e verificaram que o método mais eficiente é o foto-Fenton, tratando-se de reações de pseudo-primeira-ordem.

FALLMANN et al. (1999), aplicaram a reação foto-Fenton com sucesso a uma mistura de dez pesticidas comercialmente disponíveis. As experiências com apenas um pesticida revelaram que embora todos fossem degradados, havia diferenças notáveis a respeito da taxa da reação. Em um protótipo proposto, todas as experiências realizadas foram mais rápidas do que os resultados previamente publicados em experimentos com  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  e de  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{SO}_8/\text{UV}$ .

HUSTON et al. (1999), estudaram a degradação de 14 substâncias ativas de pesticidas e de formulações comerciais com as reações foto-Fenton. Mineralizações consideráveis ocorreram na maioria de casos após 120 minutos, monitoradas pela diminuição no teor de carbono orgânico total (TOC) da solução. Os resultados mostraram que muitos pesticidas e suas formulações comerciais na solução aquosa diluída são sensíveis ao tratamento foto-Fenton.

SPACEK et al. (1995), descreveram e compararam a degradação de soluções aquosas de fenol, ciclo-hexanol (CyOH) e 4-nitroanilina (4-NA) utilizando as reações foto-Fenton ou  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  como catalisadores. Os mecanismos de decomposição foram acompanhados utilizando HPLC e arranjo fotodiodo. A eficiência de decomposição do  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  foi menor quando comparada às reações foto-Fenton. Observou-se também uma diferença na eficiência de decomposição dos

dois processos, sendo que as reações foto-Fenton apresentaram fenol>4-NA>>CyOH enquanto que TiO<sub>2</sub>/UV apresentou CyOH>fenol>4-NA como ordem de degradação.

KRUTZLER et al. (1999), realizaram a otimização de um reator foto-Fenton em águas residuais altamente contaminadas com 4-Chlorophenol. Foram analisados diferentes tipos de lâmpadas, de concentrações de Fe, e dois tipos de vidro. A taxa da degradação aumentou com a maior quantidade de Fe. O uso do vidro de quartzo também aumentou a taxa da degradação.

TITUS et al. (2004), apresentam uma revisão bibliográfica sobre POA para degradar clorofenóis, um grupo de interesse especial devido à sua elevada toxicidade e baixa biodegradabilidade, sendo considerada importante classe de contaminantes aquáticos desde 1976 pela EPA; CHIRON et al. (2000), por sua vez trazem uma revisão bibliográfica sobre oxidação de pesticidas; ambas revisões apresentam trabalhos de autores que empregam as reações Fenton e foto-Fenton. Além disso, são apresentados trabalhos empregando outros catalisadores como TiO<sub>2</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>+UV.

## **2.4 – Radiação microondas e POA**

No final da década de 70 a utilização das microondas (MW) surgiu como uma alternativa para decomposição de amostras (ABU-SAMRA et al. 1975). Os autores utilizaram um forno de microondas caseiro para a digestão de amostras biológicas. Alguns anos depois, foram desenvolvidos fornos de microondas comerciais adequados às condições mais drásticas de digestão e mais resistentes aos vapores ácidos. Com o passar dos anos, contínuos melhoramentos foram desenvolvidos no sentido de aumentar a segurança do operador e a produção de materiais resistentes aos ácidos inorgânicos utilizados. A implementação de decomposições utilizando a radiação microondas tornou-se rotineira em laboratórios de pesquisa, sendo esses procedimentos descritos em protocolos oficiais, como os métodos da U. S. Environmental Protection Agency - EPA, da American Society for Testing and Materials - ASTM e da Association of Analytical Communities – AOAC, órgãos de controle de qualidade.

Quando um material não transparente às microondas absorve radiação microondas, pode sofrer um aumento considerável na sua temperatura, devido, principalmente, à interação da radiação eletromagnética com os íons dissolvidos e com o solvente, provocando migração iônica e rotação de dipolos. Estes dois processos ocorrem quando as microondas geradas no magnetron interagem com a solução de um ácido (ou mistura de ácidos) usado para a digestão da amostra de interesse, conforme ilustra a figura 2.2.

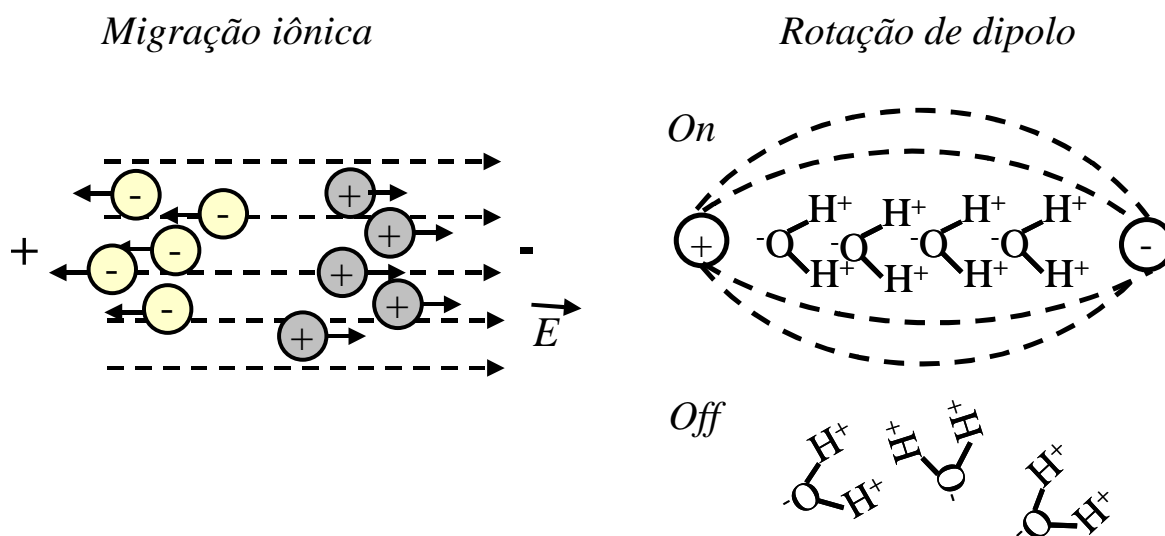


Figura 2.2: Aquecimento de um líquido sob os efeitos da rotação dipolo e migração iônica. Fonte: KINGSTON & HASWELL (1997) .

Em revisão de autoria de SMITH & ARSENAUT (1996), o uso da radiação microondas é apresentado como alternativa para o preparo de vários tipos de amostras, sendo que a maioria dos trabalhos utilizava misturas de ácidos para obter completa decomposição.

KINGSTON & HASWELL (1997) mostraram que a utilização de frascos de alta pressão e ácidos oxidantes concentrados proporcionam excelentes e rápidas decomposições, porém as soluções finais apresentam concentrações ácidas elevadas, o que dificulta a determinação de elementos traços em algumas técnicas analíticas, como espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) ou espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Com isso, a utilização de ácidos diluídos para a decomposição de compostos orgânicos tem sido cada vez mais investigada, porém com matrizes



orgânicas muito complexas, como amostras de óleos e gorduras, a decomposição completa destes compostos orgânicos exige procedimentos com tempos bastante elevados e altas temperaturas, tornando-se inviável a procedimentos de rotina.

O emprego de outras fontes energéticas conjuntamente à radiação UV também se apresenta potencialmente útil para melhorar a eficiência de decomposição de compostos orgânicos. A união de duas fontes de radiação, ultravioleta e as microondas, proporciona inúmeros efeitos benéficos, como a capacidade da radiação UV formar radicais e quebrar estruturas orgânicas com a rápida capacidade de aquecimento das microondas, podendo assim realizar eficientes decomposições de matrizes orgânicas complexas.

WÜRFELS et al. (1989) citaram a dificuldade da completa oxidação de compostos como o ácido benzóico em sistemas de decomposição a alta pressão assistida por radiação microondas. Porém, MOKRINI et al. (1997) mostraram que o ácido benzóico pode ser degradado por ultravioleta. Em um sistema combinado a eficiência de decomposição provavelmente seria maior que em sistemas isolados.

GOLIMOWSKI & GOLIMOWSKI (1996) apresentaram em seu trabalho diversos procedimentos de tratamento de amostra, com enfoque na determinação de metais, apresentando também alguns agentes oxidantes que, auxiliados pela radiação UV, aceleram o processo de decomposição. O procedimento utilizando fotoxidação possui algumas vantagens, como a utilização de baixos volumes de ácidos, decomposições a baixas temperaturas e pequena incidência de contaminação.

KLÁN, LITERÁK & HÁJEK (1999; 2000; 2001) discutem em três trabalhos as aplicações, limitações e perspectivas da utilização de lâmpadas de descarga sem eletrodos, lâmpadas de mercúrio que quando irradiadas por microondas emitem radiação ultravioleta (MWL). Essas eram feitas de tubos de quartzo ou Simax (Pirex) com 9-14 mm de largura e comprimento entre 13-37 mm, preenchidas com mercúrio e argônio, seladas a vácuo com pressões inferiores a 20 torr. Com estas lâmpadas realizaram experimentos de fragmentação fotoquímica da valerofenona. Comparado a um sistema de irradiação UV convencional, onde o uso das MWL apresentou-se 20% mais eficiente. As fragmentações são apresentadas na Figura 2.3.

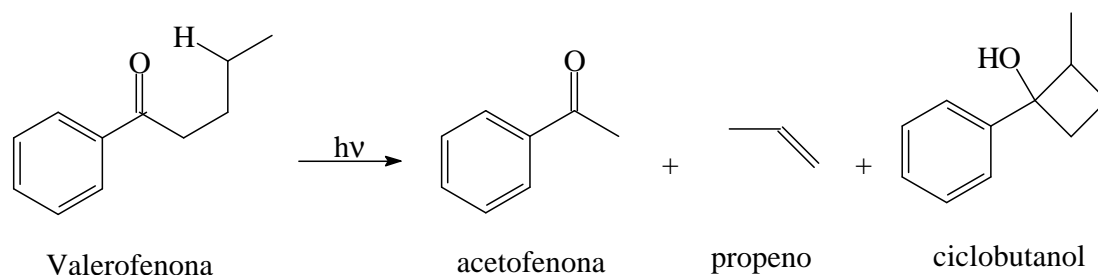


Figura 2.3: Fragmentação fotoquímica da valerofenona.

Cerca de 80% dos produtos gerados eram de acetofenona e o restante de ciclobutanol, com pequena porcentagem de propeno. Outras reações foram realizadas pelos autores, que puderam avaliar as vantagens e desvantagens da utilização das MWL. Como vantagens citaram a simultânea irradiação UV e MW, a possibilidade de se realizar reações fotoquímicas a temperaturas mais elevadas, boa eficiência fotoquímica, simplicidade de operação (frasco único) e baixo custo, além da solução receber o máximo de radiação pela lâmpada, por estar inserida na solução. Como desvantagens há a impossibilidade de ativar as MWL a baixas temperaturas, os cuidados na utilização de solventes inflamáveis ou tóxicos, o uso de solventes polares, que absorvem bastante radiação microondas, não ativando as MWL e aos superaquecimentos, que causam falhas de emissão, interrompendo a emissão de UV.

FLORIAN & KNAPP (2001) apresentaram a união da radiação microondas e ultravioleta como alternativa de pré-tratamento de amostras sendo bastante promissora. Utilizaram lâmpadas de ultravioleta ativadas por radiação microondas, denominadas MWL, em sistemas de decomposição microondas com frascos de alta pressão e obtiveram excelentes resultados quando comparados a sistemas convencionais de decomposição UV.

Sistemas alternativos que não utilizam lâmpadas estão atualmente disponíveis no mercado na forma de frascos e tubos, emitindo a radiação ultravioleta quando ativada pelas microondas diretamente na solução contida em seu interior (Figura 2.4). Esses frascos utilizam o mesmo princípio de funcionamento das MWL sem eletrodos, onde o interior do frasco contém vapores de mercúrio que, quando excitados pelas microondas, emitem UV. São utilizados principalmente em sínteses químicas. Porém, SOTTORIVA et al. (2001) utilizaram esses frascos de 15 mL para

a degradação de diversos corantes reativos com auxílio de peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Todos os corantes tiveram degradações superiores a 95%, com tempos de reação de aproximadamente 120 min.

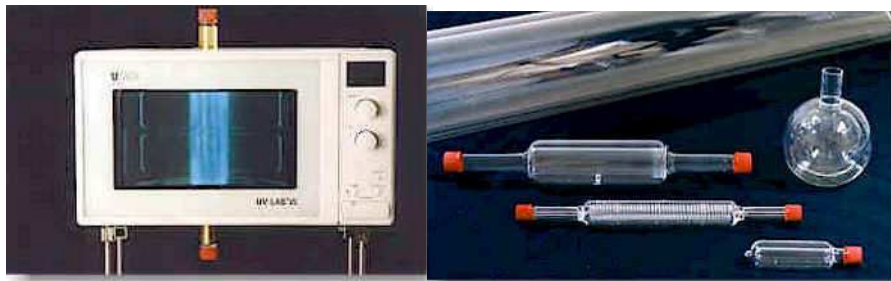


Figura 2.4: Sistema microondas-UV da Umex<sup>®</sup> e frascos de síntese com diferentes volumes e formas. Fonte: [www.umex.de/umex\\_bra/index.htm](http://www.umex.de/umex_bra/index.htm), acessado em janeiro de 2004.

SOUZA et al. (2001), utilizando os mesmos frascos, também descreveram mudanças na intensidade do espectro UV-VIS de corantes têxteis (azul de metileno) utilizando peróxido de hidrogênio a partir de tempos inferiores a 10 segundos.

HORIKOSHI et al. (2002), utilizando o fenômeno da ativação da lâmpada pela radiação microondas, propuseram um sistema “on-line” de fotodegradação simultânea a aquecimento microondas, onde duas lâmpadas de UV ativadas por microondas de 19 cm, são posicionadas ao redor de um tubo de quartzo de igual comprimento, por onde passa a amostra em fluxo contínuo com reciclagem (Figura 2.5). Neste trabalho o  $\text{TiO}_2$  foi utilizado como catalisador para a decomposição do corante Rodamina-B (RhB), sendo recirculado no sistema por 30 min, proporcionando completa decomposição. O sistema mostrou-se bastante robusto e promissor para sistemas de tratamento de efluentes.

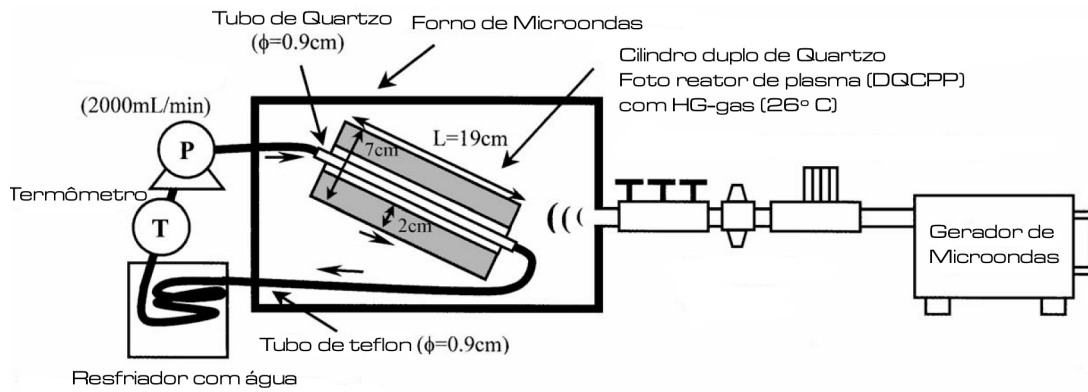


Figura 2.5: Sistema de fotodegradação ultravioleta-microondas proposto por Horikoshi et al. (2002).

A união destas duas radiações (UV e MW) possui como potencialidade poder implementar a decomposição de compostos orgânicos empregando reações foto-oxidativas como a Fenton ou  $\text{TiO}_2$ . Reações foto-Fenton aquecidas por microondas potencializam a eficiência das decomposições, reduzindo o tempo de tratamento, envolvendo procedimentos de baixo custo.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

---

### 3) – MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 – Soluções e reagentes

Água – água destilada e desionizada foi empregada para o preparo de todas as soluções e diluições utilizadas.

Ácido Nítrico 60% (v/v) ( $\text{HNO}_3$ ) – ácido concentrado da marca Synth (Diadema, SP) foi utilizado para acidificar as amostras.

Peróxido de Hidrogênio 30% (m/v) ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) – o peróxido da marca LabSynth (Diadema, SP) foi utilizado em todas as decomposições em que foi empregado.

Dihidrogenoftalato de Potássio ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ ) – sais desse padrão primário não higroscópico da Nuclear (São Paulo, SP) foram empregados como composto orgânico padrão. Soluções de carbono de 100 – 20000  $\text{mg L}^{-1}$  foram utilizadas como fonte de carbono nos procedimentos de decomposição e como padrão de calibração para ICP OES, técnica empregada para determinação do teor de carbono em solução.

Sulfato Ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) – da marca Synth (Diadema, SP) foi empregado para produzir soluções de  $\text{Fe}^{2+}$  em concentrações que variaram de 100 a 2000  $\text{mg L}^{-1}$ . Essa solução era preparada no dia de sua utilização.

Octadecilsilano (C18) – da marca Alltech (35 – 75 mesh), foi empregado como fase estacionária em extrações de fase sólida para as análises de cromatografia gasosa.

Florisil – da marca Riedel (100 – 200 mesh), foi empregado como fase estacionária em extrações de fase sólida para as análises de cromatografia gasosa.

Hexano, acetonitrila e metanol, grau cromatográfico– da marca Mallinckrodt (Phillipsburg, NJ, USA), foram empregados como fase móvel em extrações de fase sólida para as análises de cromatografia gasosa.

### 3.2 – Amostras

Resíduo do Carrapaticida Supocade<sup>®</sup> - O carrapaticida Supocade<sup>®</sup> é um produto comercial, concentrado emulsionável contendo em cada litro 25 g de cipermetrina (alfa-ciano-3-fenoxibenzil-2-dimetil-3 (2,2-diclorovinil)-ciclopropano carboxilato) (Figura 3.1) e como princípio ativo majoritário 138 g de clorfenvinfos (2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)-vinil-dietil-fosfato) (Figura 3.2). A concentração de carbono inicial desse resíduo é de 4,25 g.L<sup>-1</sup> e o pH = 3,1.

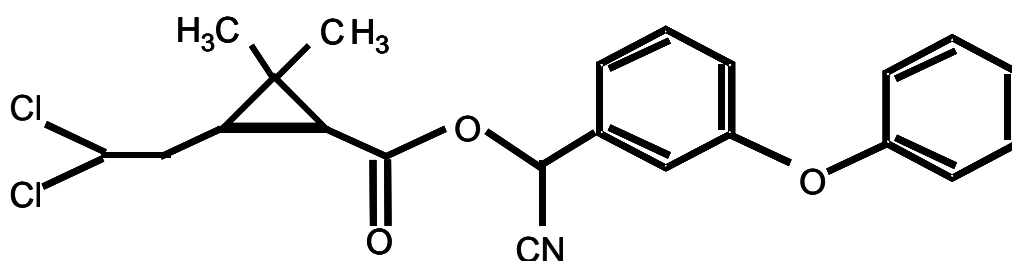


Figura 3.1. Fórmula estrutural da cipermetrina (Alfa-ciano-3-fenoxibenzil-2-dimetil-3 (2,2-diclorovinil)-ciclopropano carboxilato).

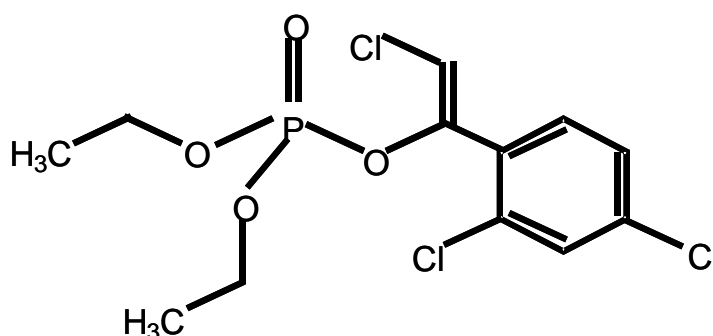


Figura 3.2. Fórmula estrutural do clorfenvinfos (2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)-vinil-dietil-fosfato).

Resíduo do Carrapaticida Colosso<sup>®</sup> - O carrapaticida Colosso<sup>®</sup> é um produto comercial, concentrado emulsionável contendo em cada litro 150 g de cipermetrina (alfa-ciano-3-fenoxibenzil-2-dimetil-3 (2,2-diclorovinil)-ciclopropano carboxilato) (Figura 5), 10 g de citronelal (3,7-dimetil-6-octenal) (Figura 7), e como princípio ativo majoritário 250 g de clorpirifós (0,0-dietil 0-(3,5,6-tricloro-2-piridinil) éster). A concentração de carbono inicial desse resíduo é de 1,84 g.L<sup>-1</sup> e o pH = 4,5.

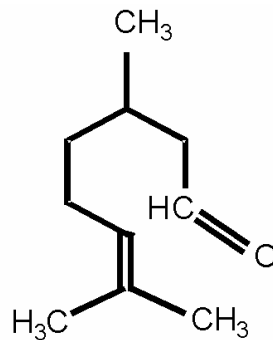


Figura 3.3. Fórmula estrutural do citronelal (3,7-dimetil-6-octenal).

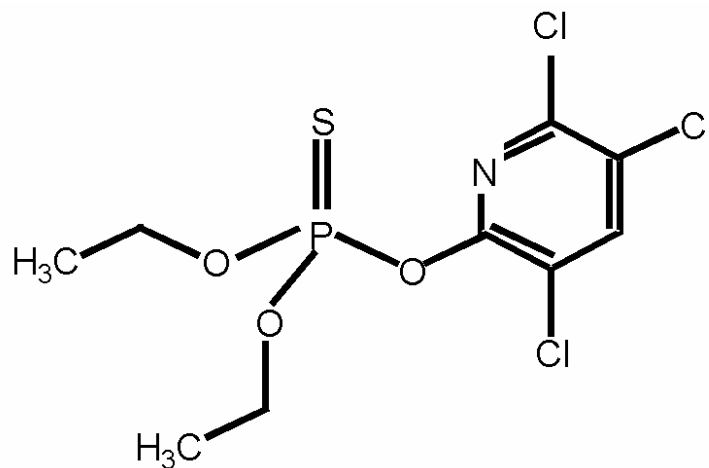


Figura 3.4. Fórmula estrutural do clorpirifós (0,0-dietil 0-(3,5,6-tricloro-2-piridinil) éster).



### 3.3. Instrumentação

#### 3.3.1. ICP OES

Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) com visão radial (Vista RL, Varian, Mulgrave, Austrália) foi utilizado nas determinações de carbono residual. Nas Tabelas 3.1 e 3.2 são listados os parâmetros instrumentais utilizados para essa determinação seguindo metodologia descrita por GOUVEIA et al. (2001).

Tabela 3.1: Parâmetros operacionais do ICP OES na determinação de carbono residual.

Parâmetros instrumentais	Valores
Potência (kW)	1,3
Fluxo de gás do Plasma (L min <sup>-1</sup> )	15,0
Fluxo de gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,5
Altura de observação (mm)	9,0
Fluxo de gás nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,6
Tipo de câmara	Ciclone
Tipo de nebulizador	Concêntrico

Tabela 3.2: Comprimento de onda empregado, limites de detecção e de quantificação.

Elemento	Comprimento de onda nm	Limites	
		Limite Detecção	Limite Quantificação
		mg L <sup>-1</sup>	
C	193,027 (I)	22,9	76,2

\* (I) Comprimento de onda referente à emissão atômica;

#### 3.3.2. Câmara de irradiação UV (I)

Construída em madeira com as dimensões apresentadas na Figura 3.5, emprega lâmpada germicida de ultravioleta (Toshiba) de 45 cm e 15 W de

potência, alimentada por um transformador eletrônico de 110/220 V normalmente utilizado para lâmpadas fluorescentes. A câmara possui ajuste de altura da lâmpada e interior revestido com papel alumínio, para maior aproveitamento da radiação UV.

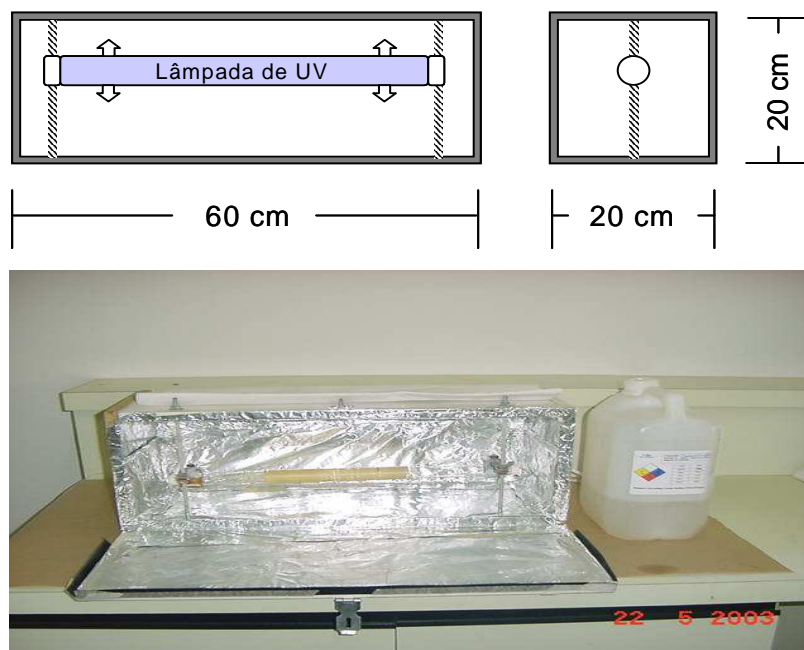


Figura 3.5. Câmara de irradiação ultravioleta (I).

### 3.3.3. Câmara de irradiação UV (II)

Semelhante à câmara de irradiação UV (I) descrita no item 3.3.2, foi construída em madeira com as dimensões apresentadas na Figura 3.6, porém emprega lâmpada germicida de ultravioleta (Ecolume) de 120 cm e 40 W de potência, alimentada por um transformador eletrônico de 110/220 V normalmente utilizado para lâmpadas fluorescentes. Também possui ajuste de altura da lâmpada e interior revestido com papel alumínio, para maior aproveitamento da radiação UV. Além disso, pode operar com duas lâmpadas de 40 W, aumentando a incidência de radiação UV no interior da mesma.

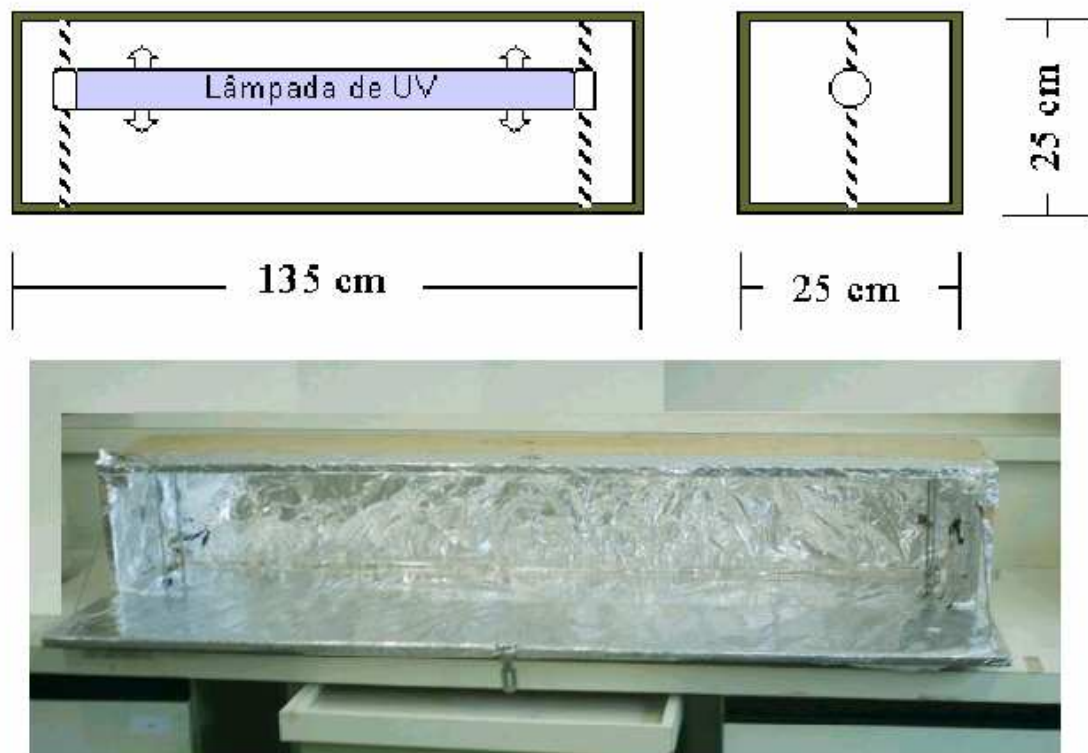


Figura 3.6. Câmara de irradiação ultravioleta (II).

### 3.3.4. Reator de UV ativado por radiação microondas

Foi utilizado um reator UV LAB EL 10, comercializado pela Umex (Dresden, Alemanha), baseado na ação da radiação UV gerada em um reator ativado por microondas e que possui capacidade para processar até 15 mL de amostra, constituído por dois corpos cilíndricos concêntricos de diferentes diâmetros. Um esquema representativo do reator fotoquímico é mostrado na Figura 3.7. O corpo interno é de quartzo de elevada transparência à radiação UV, enquanto que o

corpo externo é constituído de vidro de borossilicato de baixa permeabilidade ao UV. O espaço entre ambos é preenchido com vapor de mercúrio à baixa pressão. A energia gerada em um forno microondas doméstico é suficiente para promover a excitação dos átomos de mercúrio, que passam a emitir radiação UV de elevada intensidade no comprimento de onda de 254 nm.



Figura 3.7. Representação esquemática do reator fotoquímico UV LABEL 10.

### 3.3.5. Cromatógrafo a gás

As análises cromatográficas foram realizadas utilizando cromatógrafo a gás de alta resolução com detecção por espectrometria de massas (HRGC/MS), marca Shimadzu (Kyoto, Japão), modelo GC/MS – QP2010. Os parâmetros operacionais estão descritos a seguir:

- coluna capilar de sílica fundida DB-5 (30m x 0,25mm x 0,1 $\mu$ m),
- gás de arraste hélio,
- modo de injeção “splitless”,
- temperatura do injetor de 250 °C,
- temperatura da interface de 250 °C,
- temperatura da fonte de íons de 250 °C,
- temperatura da coluna: 145 °C – 4 °C/min – 190 °C – 32 °C/min – 270 °C (5min) – 10 °C/min – 290 °C (10min)
- volume injetado de 1  $\mu$ L,
- modos de injeção SCAN e SIM,
- varredura entre m/z 45 a 450 daltons.

### 3.3.6. Demais instrumentos utilizados

Forno de microondas (Electrolux modelo ME800) foi utilizado para avaliar a eficiência do sistema MW+UV (reator UMEX). O equipamento permite que seja controlado o tempo de exposição e a potência da radiação MW.

Rotoevaporador (Fisaton 802 D) foi empregado para a retirada dos solventes após as extrações.

Liofilizador (E-Savant, modelo Micromodulo), equipado com bomba Savant VLP 80 foi utilizado para retirar a água presente na amostra.

## 3.4 – Metodologia

### 3.4.1 Otimização das câmaras foto-oxidativa (I e II)

Testes preliminares univariados foram realizados para escolha dos parâmetros iniciais do trabalho.

Para cada solução comercial (Supocade<sup>®</sup> e Colosso<sup>®</sup>), foi elaborado um planejamento experimental 2<sup>5</sup>, num total de 32 experimentos, para otimizar o sistema de foto-oxidação, fixando o volume de água residual em 3 mL e variando os parâmetros: volume de solução de Fe<sup>2+</sup> (1000 mg L<sup>-1</sup>), volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ausência ou presença de HNO<sub>3</sub> e ausência ou presença da radiação UV. Já o parâmetro tempo de decomposição foi avaliado apenas para a câmara foto-oxidativa (I). Na otimização da câmara foto-oxidativa (II) foi empregado o tempo mínimo de reação da câmara foto-oxidativa (I), conforme mostrado nas tabelas 3.3 e 3.4.

Tabela 3.3: Valores máximos e mínimos empregados no planejamento experimental para câmara foto oxidativa (I).

	Supocade®		Colosso®	
	Valor mínimo	Valor máximo	Valor mínimo	Valor máximo
Fe <sup>2+</sup> 1 g.L <sup>-1</sup> (mL)	1	2	1	2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 % (mL)	1	2	1	2
HNO <sub>3</sub> (μL)	0	10	0	10
Tempo de reação (h)	6	10	3	6
UV	Sem UV	Com UV	Sem UV	Com UV

Tabela 3.4: Valores máximos e mínimos empregados no planejamento experimental para câmara foto oxidativa (II).

	Supocade®		Colosso®	
	Valor mínimo	Valor máximo	Valor mínimo	Valor máximo
Fe <sup>2+</sup> 1 g.L <sup>-1</sup> (mL)	1	2	1	2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 % (mL)	1	2	1	2
HNO <sub>3</sub> (μL)	0	10	0	10
Tempo de reação (h)	6		3	
UV	Sem UV	Com UV	Sem UV	Com UV

Seguiram-se então os experimentos propostos pelo planejamento experimental, sendo que diariamente era preparada a solução de carrapaticida para simular um banho de imersão, de acordo com as instruções fornecidas pelo fabricante no rótulo do produto. O concentrado comercial Supocade® era diluído na proporção 1:400 com água. Já o carrapaticida Colosso® era diluído na proporção 1:1000. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Durante o experimento eram separadas 3 alíquotas de 3 mL de solução para a determinação do teor de carbono original. Após as foto-oxidações, os resíduos eram transferidos para frascos, onde o volume era ajustado e em seguida realizava-se a determinação do teor de carbono residual (TCR) por ICP OES (GOUVEIA et al., 2001). Os resultados foram comparados com os teores de carbono original para obtenção da eficiência de decomposição (%).

Após a otimização do sistema, foram realizados experimentos sistemáticos para avaliar a eficiência das foto-oxidações na ausência de  $\text{Fe}^{2+}$ . Os experimentos foram realizados nos tempos otimizados pelo planejamento experimental, sendo avaliados basicamente os sistemas: UV, UV+ $\text{H}_2\text{O}_2$  e UV+ $\text{H}_2\text{O}_2$ + $\text{HNO}_3$ .

### 3.4.2 Otimização do sistema microondas doméstico e reator UV LABEL 10

O procedimento empregado para a otimização do sistema que emprega o reator UV LABEL 10 foi semelhante ao empregado para a otimização das câmaras foto-oxidativas. Foi montado um planejamento experimental  $2^3$  para otimizar o sistema de foto-oxidação para ambas soluções de carrapaticidas. As variáveis analisadas foram as mesmas utilizadas para avaliar as câmaras foto-oxidativas. Contudo, o tempo de reação foi fixado em 5 min (Tabela 3.5).

Tabela 3.5: Valores máximos e mínimos empregados no planejamento experimental para o reator UV LABEL 10.

	Supocade <sup>®</sup>		Colosso <sup>®</sup>	
	Valor mínimo	Valor máximo	Valor mínimo	Valor máximo
$\text{Fe}^{2+}$ (mL)	1	2	0,25	0,5
$\text{H}_2\text{O}_2$ (mL)	1	2	0,25	0,5
$\text{HNO}_3$ ( $\mu\text{L}$ )	0	20	0	10

Para avaliar alguns parâmetros, uma série de experimentos aleatórios foi realizada. Variou-se a quantidade de agentes oxidantes para ambos os casos. Além disso, foram realizados testes complementares para observar os sistemas MW+UV, MW+UV+ $\text{H}_2\text{O}_2$  e MW+UV+ $\text{H}_2\text{O}_2$ + $\text{HNO}_3$ .

### 3.4.3 Otimização e validação da metodologia de extração para as análises cromatográficas

Técnicas de extração devem ser eficientes, sensíveis, proporcionar resultados precisos e exatos, ter baixo custo e ser rápida, simples e de fácil automação. Também não deve consumir grande quantidade de solventes orgânicos, uma vez que a tendência atual é a redução drástica na geração de resíduos de solventes em laboratórios (DÓREA & LOPES, 2004).

Nesse enfoque, a técnica de extração em fase sólida (SPE) foi empregada na análise dos teores originais e posteriores ao tratamento dos resíduos de banho carrapaticidas, a qual tem sido amplamente aplicada em diferentes áreas, destacando nas análises ambientais, solos, água, alimentos, produtos naturais e farmacêuticos, etc. (LANÇAS, 2004). Essa técnica tem como principais características o uso de pequenas quantidades de amostras, pouco consumo de solvente orgânico, realização da extração numa única etapa, baixo custo e rapidez, porém apresenta como limitação o fato de só poder ser utilizada para amostras líquidas. Tem sido utilizada para substituir as técnicas de extração convencionais, tais como extração líquido-líquido e extração Soxhlet, as quais utilizam grandes volumes de solventes orgânicos de alta pureza, possuem várias etapas e requerem um tempo maior de análise.

Inicialmente foi otimizada a fase estacionária (FE), para utilização no decorrer do trabalho. Foram testadas como FE: C18 e florisil. Para otimização da FE foram confeccionados manualmente cartuchos para SPE. Eram pesados 0,5 g de FE e adicionada em cartucho de polipropileno de 10 mL com lã de vidro para garantir um melhor empacotamento. Em seguida, em sistema a vácuo era realizado o condicionamento do cartucho, passando 5 mL de acetonitrila e logo após 5 mL de água, controlando-se a pressão de modo a manter a vazão constante. Em um balão volumétrico era adicionado 1 mL de padrão (clorfenvinfos e cipermetrina 1,0 mg L<sup>-1</sup>) e completado o volume com água. Essa solução era passada pelo cartucho lentamente em fluxo constante. Deixava-se então secar o cartucho e iniciava-se a eluição empregando como fase móvel 15 mL de acetonitrila, devido esse possuir polaridade intermediária. Posteriormente evaporou-se o eluato em rotoevaporador até a completa secura do solvente. A reconstituição do analito em solvente foi efetuada pela adição de 1 mL de solvente acetonitrila, para posterior análise no



GC/MS, volume injetado de 1 $\mu$ L. Através da comparação dos valores de recuperação das áreas obtidas foi escolhida a fase estacionária florisil para as demais extrações realizadas no trabalho.

Foram então similarmente testadas as fases móveis hexano, acetonitrila e metanol, fixando-se como fase estacionária o florisil. Comparando-se os valores de recuperação, acetonitrila foi selecionada para os demais experimentos.

Para assegurar a confiabilidade nos dados obtidos nas análises, realizou-se a validação da metodologia analítica desenvolvida, considerando-se na validação os parâmetros: precisão (avaliada através do desvio padrão e do desvio padrão relativo), recuperação, linearidade, coeficiente de correlação, limite de detecção e limite de quantificação (LEITE, 1996; CHASIN et al., 1994 e CHASIN et al., 1998).

#### **3.4.4 Construção e testes do protótipo em escala de campo**

Na construção do protótipo em escala de campo, foi empregado um tanque de lavar roupas, conhecido popularmente como tanquinho, que possui sistema de agitação com timer regulador de tempo, acoplado a uma caixa plástica de polipropileno com capacidade para 75 L. Esse sistema foi instalado diretamente no campo, após o sistema de aplicação do banho carrapaticida, conforme ilustra a figura 3.8. Uma caixa de água intermediária de 300 L foi adicionada entre os dois sistemas para que não houvesse a necessidade de parar a aplicação do banho enquanto é realizado o tratamento da água residuária.

Foram realizados testes sistemáticos baseados nos resultados obtidos em escala laboratorial para os carrapaticidas Supocade<sup>®</sup> e Colosso<sup>®</sup>, fixando-se o volume de solução residual em 50 L e variando-se o tempo de tratamento. Para o carrapaticida Colosso também foi realizado teste variando o volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nessa etapa foram utilizados reagentes alternativos, substituiu-se o sulfato ferroso por lã de aço comercial preparada em ácido muriático (1g de lã de aço + 10 mL de ácido muriático → diluiu-se até 30 mL com água e obteve-se uma solução 35 g L<sup>-1</sup>) e ao invés de empregar-se peróxido de hidrogênio P.A. trabalhou-se com água oxigenada comercial 30%.

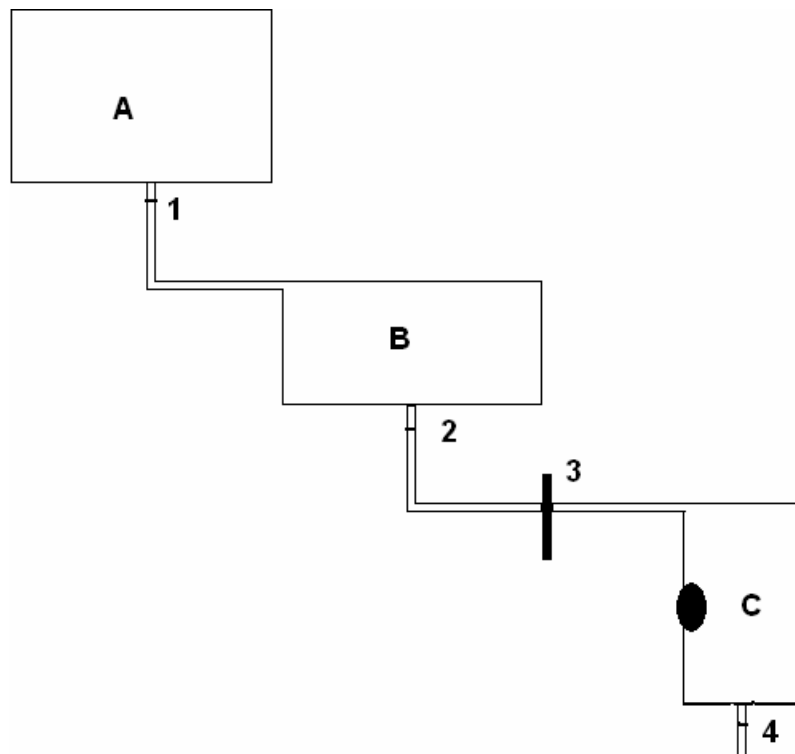


Figura 3.8. Detalhes da montagem final do sistema de aplicação de banho carrapaticida acoplado ao sistema de tratamento em campo. A, caixa para preparo da solução carrapaticida para aplicação nos animais; B, caixa de armazenamento prévio da solução após aplicação no rebanho; C, caixa para tratamento da solução residual provinda do banho carrapaticida; 1 e 2, torneiras para passagem das águas residuais; 3, filtro para reter partículas sólidas maiores; 4, saída para fossa séptica.

### 3.4.5 Análises cromatográficas

Foram realizadas análises cromatográficas de todos os sistemas testados (Câmara foto-oxidativa I e II, MW+UV e do protótipo para tratamento direto no campo), seguindo a metodologia otimizada no trabalho. Foram escolhidas as amostras principais de cada método para que fosse avaliada e comparada a eficiência de cada tipo de tratamento.

Os espectros de massa eram monitorados no modo SIM (*Selected Ion Monitoring*) selecionando-se os íons característicos para o Clorfenvinfos e a Cipermetrina. Já para caracterização dos sub-protudos e controle do Clorpirifos foi utilizado o modo SCAN, sendo comparados com a biblioteca do sistema GC/MS – QP2010, que contém o banco de dados NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

## 4) – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Carrapaticida Supocade®

#### 4.1.1 Otimização da câmara (I) para o carrapaticida Supocade®

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados obtidos com os experimentos propostos pelo planejamento experimental. A concentração de carbono inicial para o carrapaticida Supocade era de  $4,25 \text{ g.L}^{-1}$ . Melhor eficiência de decomposição foi obtida quando o carrapaticida foi acidificado e com os maiores tempos de reação (10 h). As reações Fenton e foto-Fenton, segundo a literatura, apresentam um máximo de eficiência na faixa de pH compreendida entre 2 e 4; ao acidificar o resíduo com  $10 \text{ }\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  o pH da solução atingiu essa faixa, favorecendo a geração de radicais oxidantes e conseqüentemente aumentando a eficiência de decomposição. Esses resultados podem ser observados pelo gráfico de Pareto apresentado na Figura 4.1. As variáveis: ácido, UV e tempo mostraram-se relevantes estatisticamente, assim como a interação das variáveis: ácido e UV (CE) e a interação das variáveis: ácido e tempo (CD).

Tabela 4.1: Resultados obtidos para otimização da câmara foto-oxidativa (I) para o carrapaticida Supocade®.

Carrapaticida	Ácido	Tempo	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV	Eficiência de decomposição (%)
3 mL	0	6 h	1 mL	1 mL	sem UV	21,9
					com UV	43,2
			1 mL	2 mL	sem UV	17,9
					com UV	44,3
			2 mL	1 mL	sem UV	22,6
					com UV	35,6
		2 mL	2 mL	sem UV	26,9	
				com UV	34,5	
		10 h	1 mL	1 mL	sem UV	24,5
					com UV	52,1
			1 mL	2 mL	sem UV	23,5
					com UV	46,8
	2 mL		1 mL	sem UV	24,2	
				com UV	41,3	
	2 mL	2 mL	sem UV	25,4		
			com UV	40,5		
	10	6 h	1 mL	1 mL	sem UV	28,6
					com UV	64,5
			1 mL	2 mL	sem UV	36,6
					com UV	87,5
			2 mL	1 mL	sem UV	38,9
					com UV	78,8
		2 mL	2 mL	sem UV	34,1	
				com UV	79,1	
10 h		1 mL	1 mL	sem UV	66,3	
				com UV	98,3	
		1 mL	2 mL	sem UV	47,0	
				com UV	98,1	
	2 mL	1 mL	sem UV	53,9		
			com UV	91,0		
2 mL	2 mL	sem UV	46,5			
		com UV	93,1			

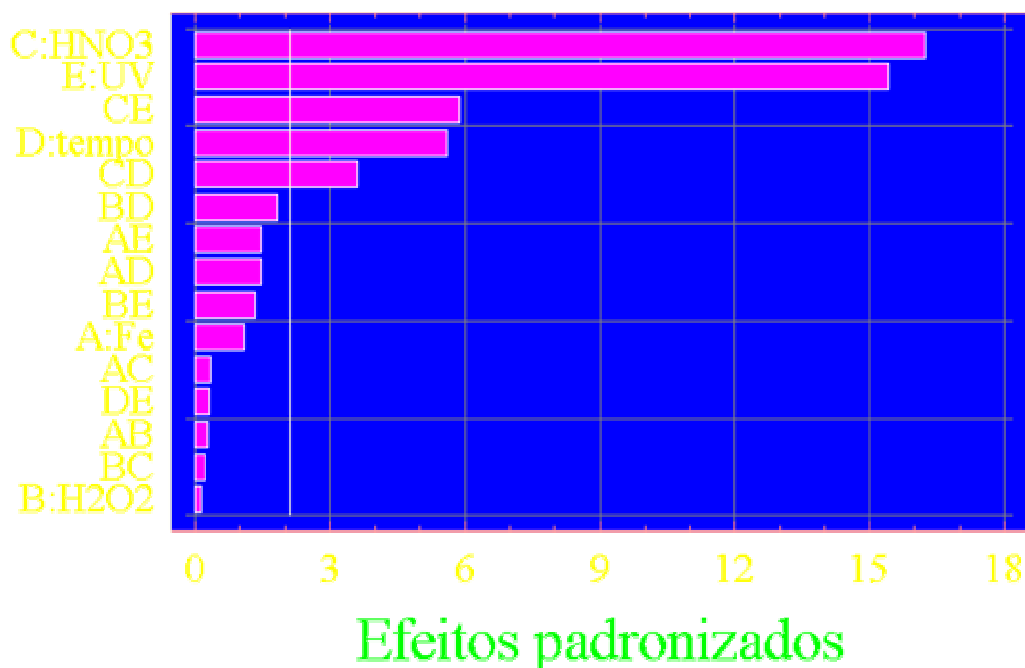


Figura 4.1. Gráfico de Pareto para otimização da câmara foto-oxidativa (I) com o carrapaticida Supocade®.

As radiações UV são energéticas e fornecem energia suficiente para a remoção de elétrons da camada de valência e conseqüentemente quebram algumas ligações químicas, fato associado à melhor eficiência de decomposição quando irradiadas por um tempo mais longo, indicando que continua ocorrendo a formação de radicais livres, que permanecem degradando a matéria orgânica disponível. Essa discussão pode ser visualizada na Figura 4.2.

Em todos os casos ilustrados na Figura 4.2 é possível perceber que a reação foto-Fenton apresentou maior eficiência de decomposição (cerca de 30% mais eficiente) quando comparada ao respectivo tratamento sem a utilização da radiação UV, ou seja, o tratamento denominado "Fenton".

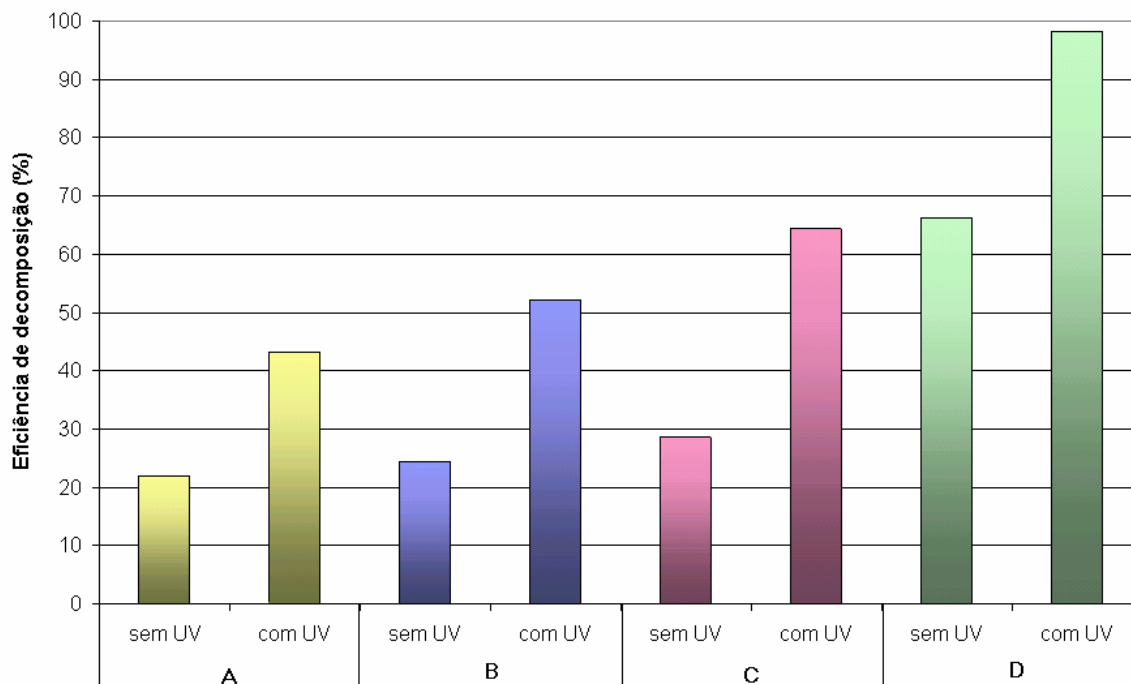


Figura 4.2. Eficiência de decomposição referente a 3 mL da solução carrapaticida + 1 mL de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) + 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (TR): A - TR exposto a 6 horas; B - TR exposto a 10 horas; C - TR exposto a 6 horas +  $10 \mu\text{L HNO}_3$  e D - TR exposto a 10 horas +  $10 \mu\text{L HNO}_3$ .

#### 4.1.2 Otimização da câmara (II) para o carrapaticida Supocade®

Inicialmente foram executados (em triplicata) os experimentos propostos pelo planejamento experimental. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 4.2.



Tabela 4.2: Resultados obtidos para otimização da câmara foto-oxidativa (II) para o carrapaticida Supocade<sup>®</sup> expostos a 6 horas de degradação.

Carrapaticida	Ácido	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV	Eficiência de decomposição (%)
3 mL	0	1 mL	1 mL	sem UV	21,7
				com UV	45,6
			2 mL	sem UV	11,8
				com UV	45,1
		2 mL	1 mL	sem UV	18,7
				com UV	39,6
			2 mL	sem UV	21,2
				com UV	38,0
	10	1 mL	1 mL	sem UV	20,4
				com UV	99,4
			2 mL	sem UV	23,0
				com UV	88,4
		2 mL	1 mL	sem UV	30,7
				com UV	95,0
			2 mL	sem UV	39,1
				com UV	85,8

Da análise do gráfico de Pareto mostrado na Figura 4.3 é possível observar que a variável UV mostrou-se estatisticamente significativa. Isso evidencia a importância da radiação UV, sendo que a reação foto-Fenton foi sempre mais eficiente quando comparada à reação Fenton. Outra variável que apresentou importância estatística foi a acidificação da amostra. Como já discutido, a reação possui melhor eficiência em meio ácido, o que pode ser aqui também comprovado.

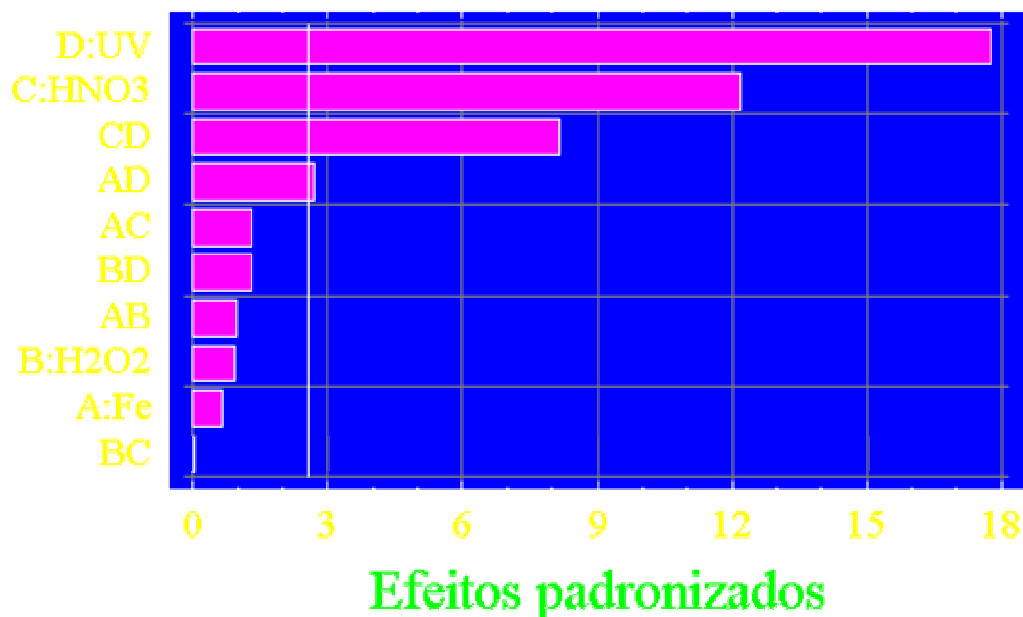


Figura 4.3. Gráfico de Pareto para otimização da câmara foto-oxidativa (II) com o carrapaticida Supocade<sup>®</sup>.

Na Figura 4.4. são ilustrados em forma de barras os resultados obtidos pelo planejamento experimental, para comparação entre os experimentos realizados. Do lado esquerdo (8 primeiras barras), estão concentrados os experimentos executados sem acidificação das amostras, que apresentaram baixa eficiência de decomposição. Já os experimentos realizados com acidificação (8 últimas barras da Fig. 4.4.), apresentaram maior eficiência de decomposição, principalmente quando associadas à radiação UV (foto-Fenton + ácido). A interação dessas variáveis também apresentou significância estatística, conforme pode ser notado na Figura 4.3. (barra CD).

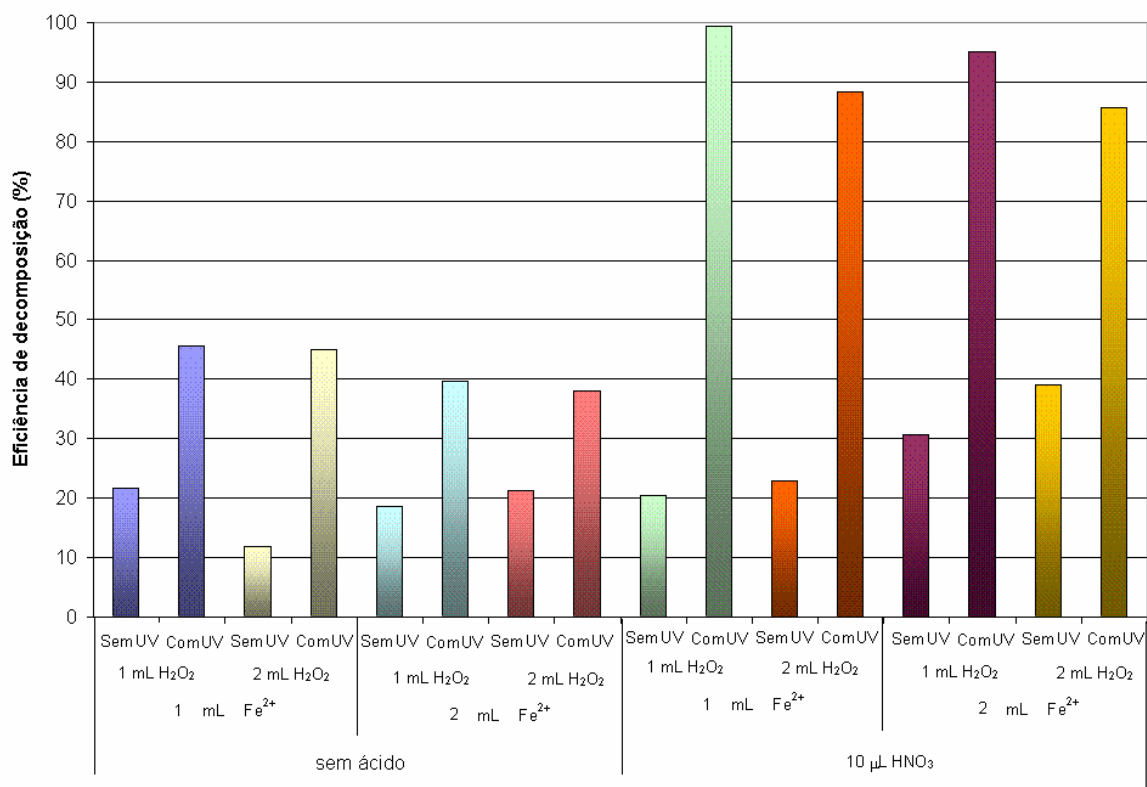


Figura 4.4. Eficiência de decomposição referente a 3 mL da solução carrapaticida exposto a 6 horas de decomposição.

Testes complementares foram realizados para observar o comportamento da reação na ausência de íons Fe, analisando assim o comportamento da degradação quando a solução foi exposta durante 6 horas a tratamento empregando basicamente os sistemas UV, UV+HNO<sub>3</sub>, UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+HNO<sub>3</sub>. Testes realizados na ausência de Fe e de radiação UV também foram realizados, mas a eficiência de decomposição foi baixa (máximo de 5%). Os resultados obtidos para os testes com UV estão expressos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Resultados obtidos para testes na ausência de Fe com tempo de exposição ao UV de 6 horas na câmara foto-oxidativa (II) para o carrapaticida Supocade<sup>®</sup>. Ácido se refere à adição de HNO<sub>3</sub> (em µL); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mL).

Carrapaticida	Ácido	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eficiência de decomposição (%)
3 mL	0	0	35,1
		1	45,9
	10	0	47,6
		1	52,4
		2	56,2

O emprego da radiação UV é responsável pela remoção de 35% do teor de carbono original. Apesar de não ser um valor alto de remoção de carbono, é um valor considerável, uma vez que não é utilizado nenhum reagente. Por ser uma radiação ionizante, a radiação UV gera radicais livres que degradam parte da matéria orgânica. A adição de peróxido de hidrogênio elevou a eficiência de degradação do carbono original em cerca de 10%, pois o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, além de ser um agente oxidante, também contribui para a geração de mais radicais livres na combinação UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A comparação entre o teste 1 (ausência de ácido e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) com o teste 3 (adição de 10 µL de HNO<sub>3</sub>) indica incremento de cerca de 10% na eficiência de decomposição, relacionado à diminuição do pH do meio reacional (tabela 4.3). A adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao meio reacional acidificado eleva a eficiência da degradação para patamar superior a 50%. Mesmo considerando esses fatores, fica patente a importância da adição de íons Fe para a obtenção de uma degradação eficiente da solução carrapaticida estudada. Deve ser enfatizada a relativamente alta concentração da solução, o que torna essas avaliações pertinentes.

### 4.1.3 Otimização do reator UV LABEL + MW para o carrapaticida Supocade<sup>®</sup>

Para otimizar o sistema de degradação, foram realizados alguns experimentos preliminares para o estabelecimento da faixa adequada da concentração dos reagentes para a montagem do planejamento experimental. Nesses testes preliminares foram investigados a concentração de ácido e o tempo de execução dos experimentos. Alguns resultados são ilustrados na Figura 4.5.

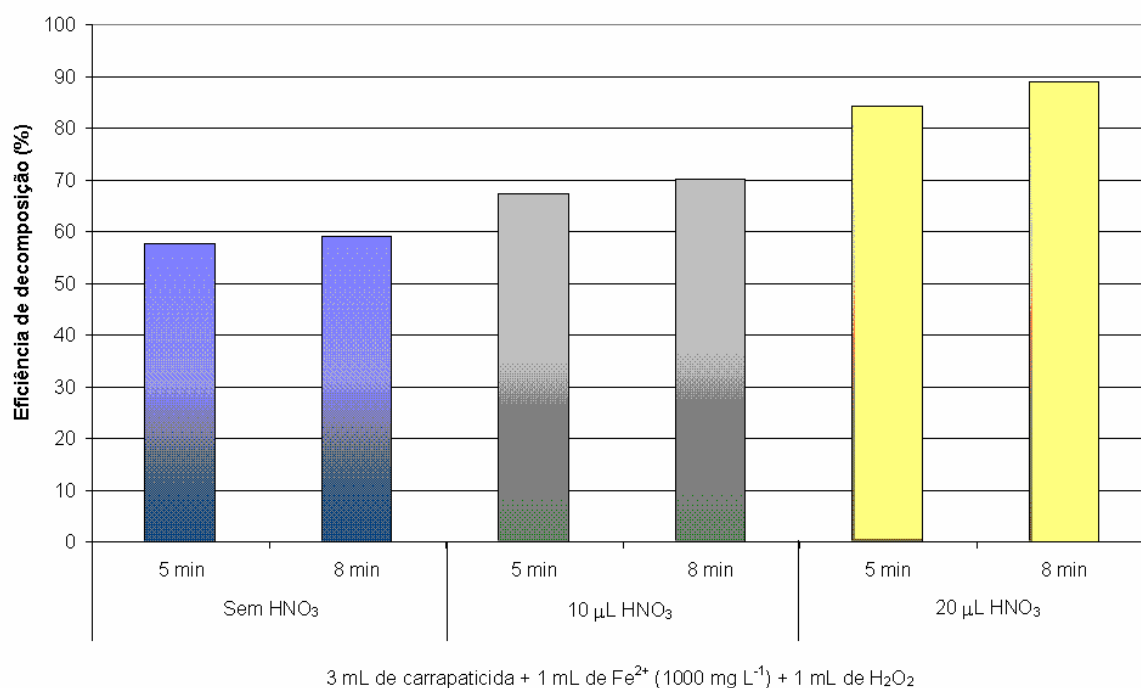


Figura 4.5. Estudo preliminar de acidez e tempo para otimização do reator.

É possível notar que praticamente não existe diferença na eficiência ao compararmos os tempos de 5 e de 8 min, ou seja, a reação já atinge o máximo de degradação com apenas 5 min, tempo que foi adotado como base para os demais experimentos que empregam a radiação MW em conjunto da radiação UV. Em relação à acidez, a eficiência de decomposição aumentou com o aumento da adição de ácido, que pode ser atribuída tanto ao caráter oxidante do ácido nítrico quanto ao fato da reação estar acontecendo em pH 2-3.

Após a realização desses testes, foi então elaborado o planejamento experimental cujo resultado é apresentado na Tabela 4.4. Como foram avaliados 3 parâmetros (volume de Fe<sup>2+</sup>, de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de HNO<sub>3</sub>), no planejamento foram propostos 8 experimentos, realizados em triplicata.

Tabela 4.4: Resultados obtidos para otimização do reator UV LABEL + MW para o carrapaticida Supocade®.

Carrapaticida	Ácido	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eficiência de decomposição (%)	
3 mL	0	1 mL	1 mL	57,6	
			2 mL	60,3	
		2 mL	1 mL	53,0	
			2 mL	48,4	
		20 µL	1 mL	1 mL	84,3
				2 mL	93,7
	2 mL		1 mL	74,0	
			2 mL	92,2	

Ao analisar-se o gráfico de Pareto, nenhuma das variáveis foram estatisticamente significativas; contudo ao analisar-se o gráfico de efeitos principais (Figura 4.6) é possível notar que melhor eficiência de decomposição é obtida quando utilizado menor volume de Fe<sup>2+</sup> e maiores volumes de oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e HNO<sub>3</sub>).

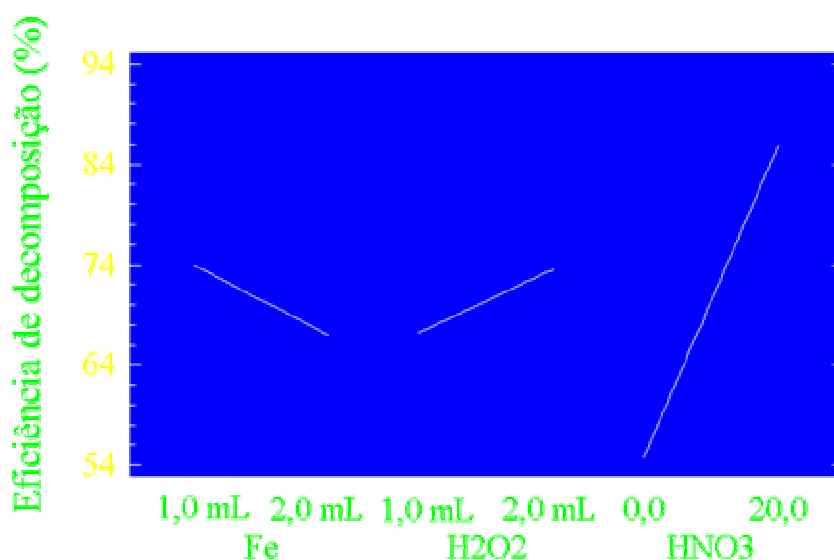


Figura 4.6. Gráfico de efeitos principais para otimização do reator UV LABEL + MW com o carrapaticida Supocade®.

Diante desses resultados foram executados experimentos sistemáticos para avaliar a ação das MW em conjunto com UV, sem o emprego da reação Fenton. Esses resultados são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Resultados obtidos para experimentos empregando reator UV LABEL + MW expostos a 5 minutos de reação e na ausência de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Carrapaticida	Ácido	$\text{H}_2\text{O}_2$	Eficiência de decomposição (%)
3 mL	0	0	2,0
		1 mL	5,1
		2 mL	9,7
	20 $\mu\text{L}$	0	4,0
		1 mL	11,4
		2 mL	13,6

Para o caso do carrapaticida Supocade<sup>®</sup>, a radiação MW em conjunto com a radiação UV, mesmo quando combinadas com agentes oxidantes não se mostraram efetivas para a redução do TCR, ou seja, obteve-se baixa eficiência de decomposição. Esses resultados mostram que o emprego do reagente  $\text{Fe}^{2+}$  é imprescindível para que possa ser obtida eficiência de decomposição. Além disso, esse experimento demonstrou que não ocorre perda dos compostos orgânicos por volatilização, pois nesse caso não seria possível a observação da baixa decomposição.

## **4.2 Carrapaticida Colosso<sup>®</sup>**

### **4.2.1 Otimização da câmara (I) para o carrapaticida Colosso<sup>®</sup>**

A Tabela 4.6. apresenta os resultados obtidos com os experimentos propostos pelo planejamento experimental. A concentração de carbono inicial para o carrapaticida Colosso era de 1,84 g.L<sup>-1</sup>.

Para o caso de otimização da câmara foto-oxidativa (I) para o carrapaticida Colosso<sup>®</sup>, em todos experimentos que empregaram a reação foto-Fenton, independente dos volumes de Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e HNO<sub>3</sub>, elevada eficiência de decomposição (geralmente maior que 90%) foi obtida. Isso demonstra o potencial da radiação UV quando associada à reação Fenton. O gráfico de Pareto (Figura 4.7) obtido pelo planejamento experimental indica que a variável UV foi a mais importante estatisticamente. Além disso, outras variáveis como a interação entre o ácido e o tempo e o ácido e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> também demonstraram importância estatística, porém não tão acentuada quanto a radiação UV.



Tabela 4.6: Resultados obtidos para otimização da câmara foto-oxidativa (I) para o carrapaticida Colosso®.

Carrapaticida	Tempo	Ácido	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV	Eficiência de decomposição (%)
3 mL	3 h	0	1 mL	1 mL	sem UV	68,7
					com UV	86,3
			2 mL	1 mL	sem UV	65,4
					com UV	86,4
			2 mL	2 mL	sem UV	50,4
					com UV	86,1
		10	1 mL	1 mL	sem UV	65,0
					com UV	88,9
			2 mL	1 mL	sem UV	75,5
					com UV	94,0
			2 mL	2 mL	sem UV	81,7
					com UV	94,8
	6 h	0	1 mL	1 mL	sem UV	76,0
					com UV	95,1
			2 mL	1 mL	sem UV	81,1
					com UV	95,5
			2 mL	2 mL	sem UV	60,1
					com UV	95,5
	10	1 mL	1 mL	sem UV	77,4	
				com UV	97,0	
		2 mL	1 mL	sem UV	73,7	
				com UV	96,4	
		2 mL	2 mL	sem UV	74,7	
				com UV	97,2	
6 h	10	1 mL	1 mL	sem UV	71,7	
				com UV	97,4	
		2 mL	1 mL	sem UV	76,1	
				com UV	96,3	
		2 mL	2 mL	sem UV	59,3	
				com UV	98,1	
2 mL	2 mL	sem UV	70,9			
		com UV	98,7			

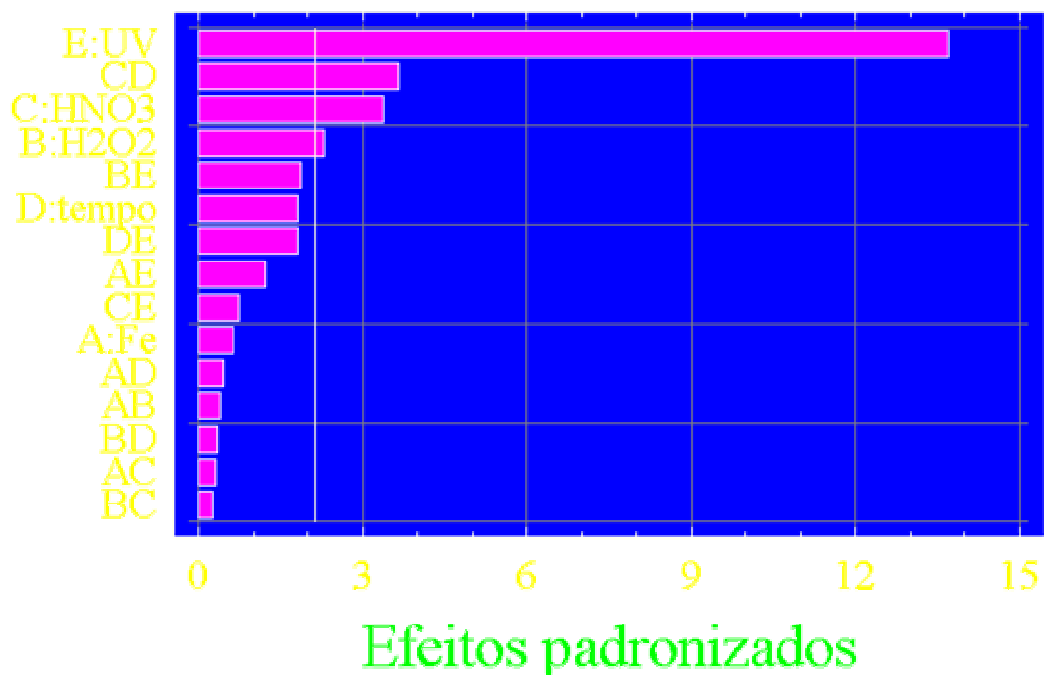


Figura 4.7. Gráfico de Pareto para otimização da câmara foto-oxidativa (I) com o carrapaticida Colosso®.

No gráfico de efeitos principais ilustrados na Figura 4.8., é possível notar uma maior inclinação positiva da reta respectiva ao UV, ou seja, aumento da eficiência com o uso da radiação UV. O mesmo pode ser observado para as retas respectivas ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ao  $\text{HNO}_3$  e ao tempo, porém não com a inclinação tão acentuada. Já para o  $\text{Fe}^{2+}$ , ao aumentar o volume do reagente ocorreu uma inclinação negativa, ou seja, diminuiu a eficiência de decomposição.

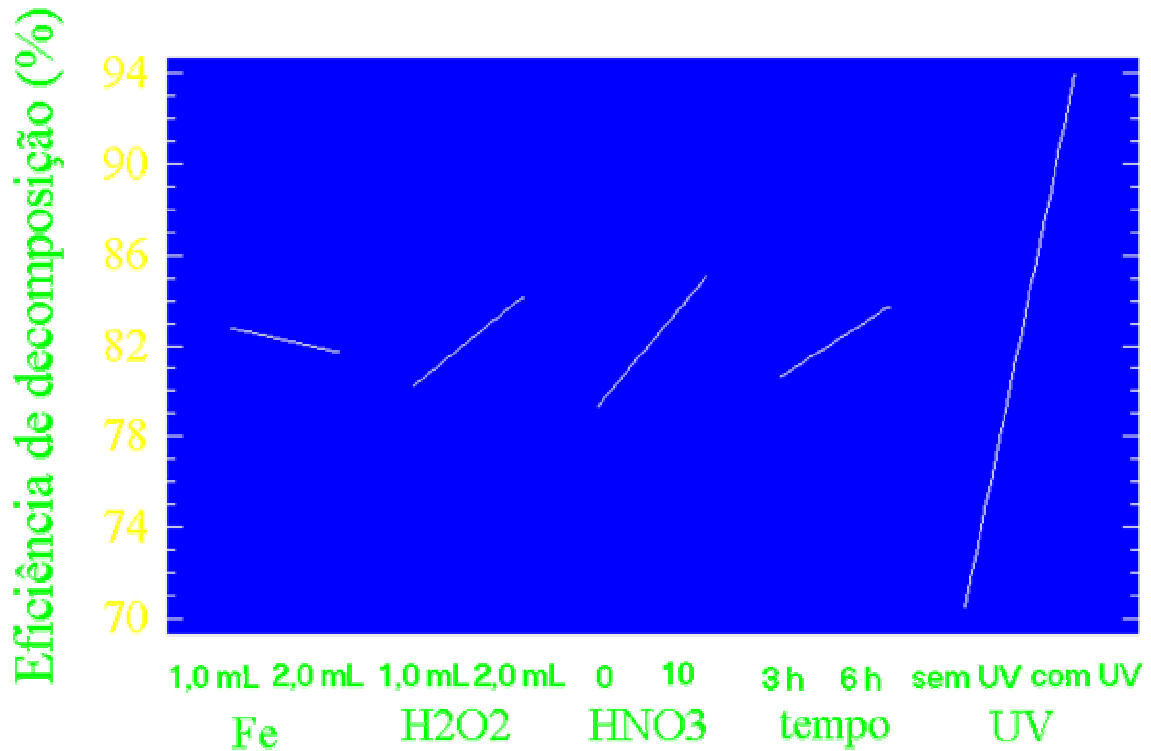


Figura 4.8. Gráfico de efeitos principais para otimização da câmara foto-oxidativa (I) com o carrapaticida Colosso®.

Essa influência negativa do  $\text{Fe}^{2+}$  também pode ser visualizada através do gráfico de barras apresentado na Figura 4.9., que apresenta todos os experimentos realizados com 3 mL de solução carrapaticida Colosso® acidificadas com 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  e com tempo de reação de 6 horas, variando os volumes de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e na ausência ou presença da radiação UV.

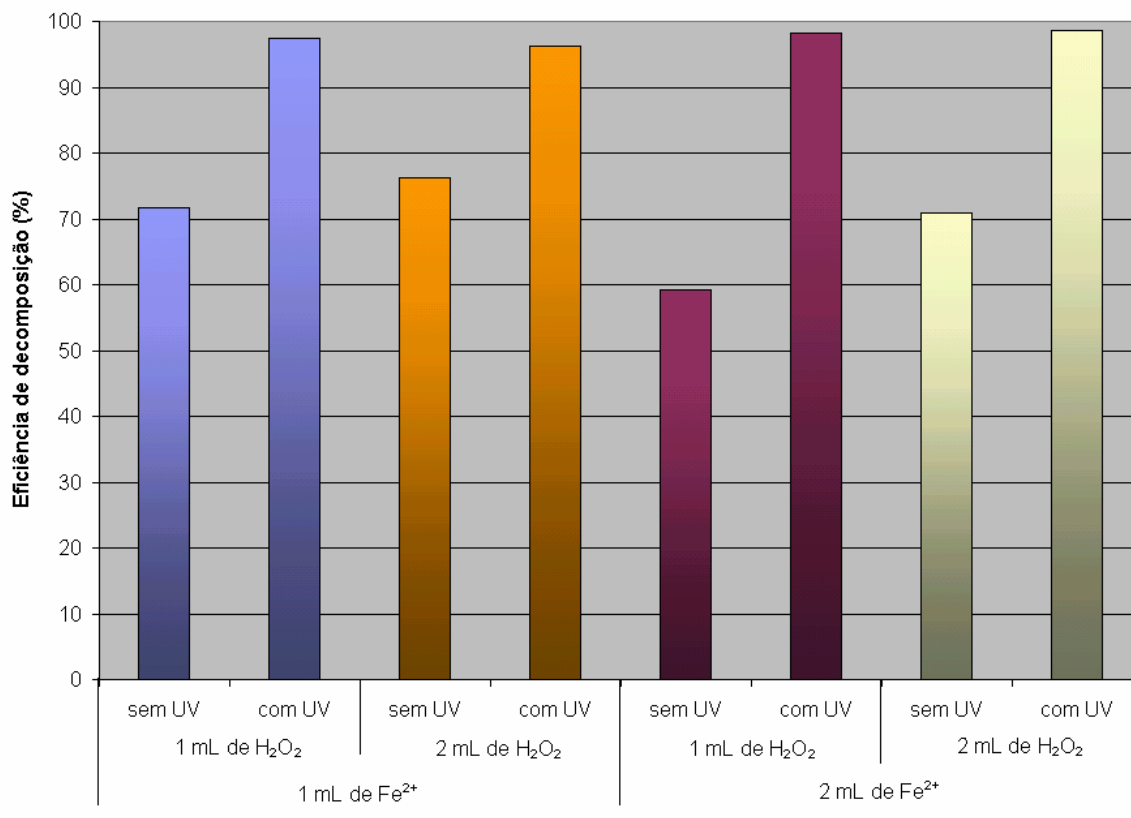


Figura 4.9. Gráfico de otimização da câmara foto-oxidativa (I) com o 3 mL de carrapaticida Colosso<sup>®</sup> exposto a 6 horas de reação e acidificado com 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$ .

Outro fato que merece ser destacado é que o carrapaticida Colosso<sup>®</sup> não necessita de 10 horas para ser degradado, comportamento diferente da formulação do carrapaticida Supocade<sup>®</sup>. Apesar de ter maior número de compostos orgânicos se comparado à formulação do Supocade<sup>®</sup>, o produto Colosso<sup>®</sup> é constituído majoritariamente pelo princípio ativo cipermitrina, que é foto-sensível. Mesmo nos tempos inferiores (3h) foram obtidas degradações superiores a 90%. O fato de diminuir o tempo de exposição ao UV acaba trazendo um benefício com o consumo de energia, diminuindo os gastos para o tratamento do resíduo.

#### 4.2.2 Otimização da câmara (II) para o carrapaticida Colosso®

Para otimizar a câmara (II), em virtude de possuir uma lâmpada de UV de maior potência (40W), foi fixado o tempo de reação em 3 horas, ou seja, no menor tempo da otimização da câmara foto-oxidativa (I) e avaliado os parâmetros: volume de  $\text{Fe}^{2+}$ , de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e de  $\text{HNO}_3$ , além da presença ou ausência da radiação UV. Os resultados obtidos estão expressos na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Resultados obtidos para otimização da câmara foto-oxidativa (II) para o carrapaticida Colosso® exposto a 3 horas de reação.

Carrapaticida	Ácido	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}_2$	UV	Eficiência de decomposição (%)
3 mL	sem ácido	1 mL	1 mL	sem UV	80,8
				com UV	88,0
			2 mL	sem UV	83,0
				com UV	90,9
		2 mL	1 mL	sem UV	76,0
				com UV	89,6
			2 mL	sem UV	83,0
				com UV	91,5
	10 $\mu\text{L}$ $\text{HNO}_3$	1 mL	1 mL	sem UV	86,4
				com UV	96,7
			2 mL	sem UV	85,4
				com UV	96,9
		2 mL	1 mL	sem UV	80,8
				com UV	97,5
			2 mL	sem UV	77,9
				com UV	97,7

Apesar dos bons resultados observados em todos os experimentos, ao realizar-se a análise estatística o gráfico de Pareto (Figura 4.10) foi observado comportamento similar ao obtido durante a otimização dessa mesma câmara com o composto estudado anteriormente (Supocade, Figura 4.3), sendo que as variáveis UV e  $\text{HNO}_3$  apresentaram-se estatisticamente significativas.

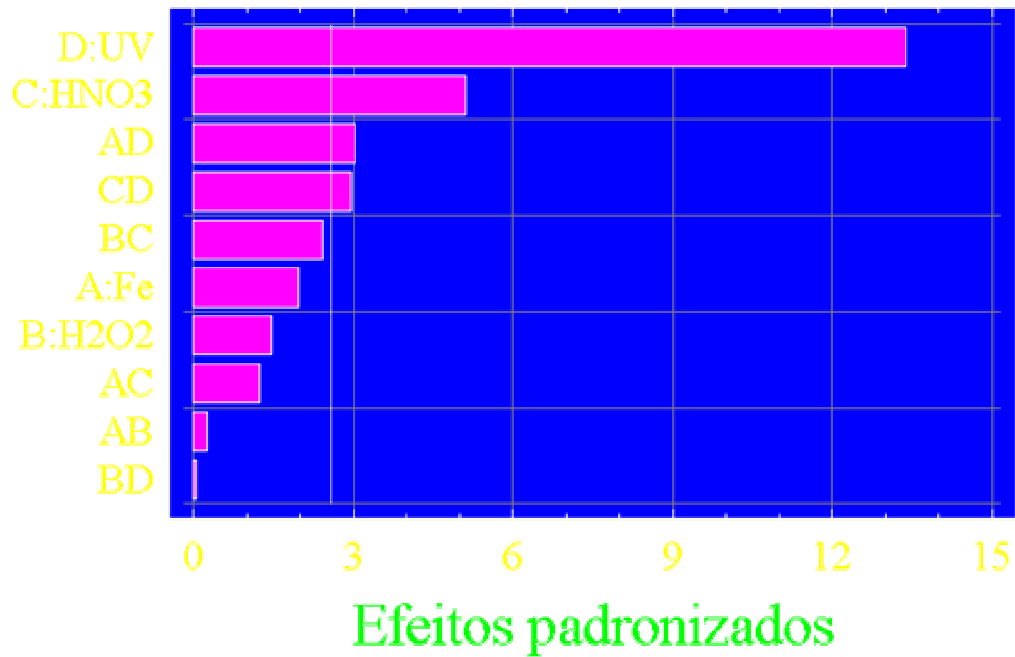


Figura 4.10 Gráfico de Pareto para otimização da câmara foto-oxidativa (II) com o carrapaticida Colosso®.

Por outro lado, pelo gráfico de efeitos principais (Figura 4.11), é nítido que a inclinação das retas atribuídas ao efeito do ácido e do UV são maiores do que as do Fe e do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Contudo também é possível notar que a reta do Fe é declinada, ou seja, aumento do volume de Fe diminui a eficiência da decomposição. Em relação ao volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ocorreu o inverso - maior volume de agente oxidante aumentou a eficiência de decomposição. Com mais H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio reacional a formação de radicais livres pela ação da radiação UV é facilitada e a geração de mais radicais livres provoca a diminuição do TCR.

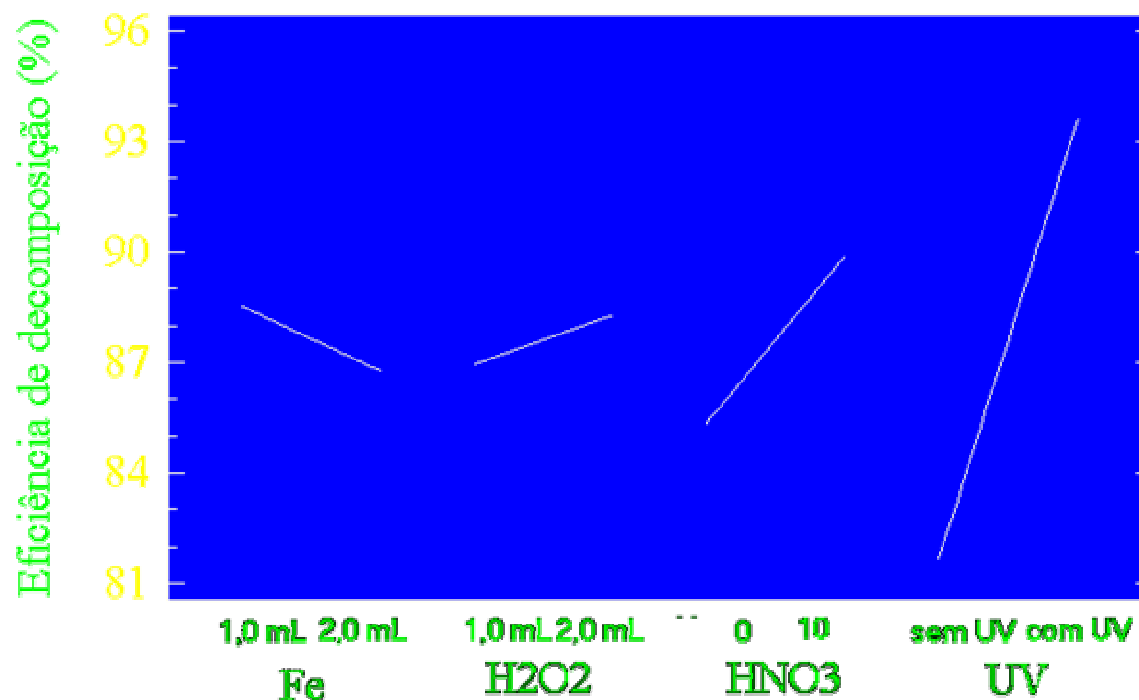


Figura 4.11. Gráfico de efeitos principais para otimização da câmara foto-oxidativa (II) com o carrapaticida Colosso<sup>®</sup>.

Testes complementares foram realizados para avaliar o comportamento desse tratamento na ausência de Fe e os resultados são mostrados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Resultados obtidos para testes na ausência de Fe com tempo de exposição ao UV de 3 horas na câmara foto-oxidativa (II) para o carrapaticida Colosso<sup>®</sup>.

Carrapaticida	Ácido	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eficiência de decomposição (%)
3 mL	0	0	80,0
		1 mL	86,0
	10	1 mL	86,2
		2 mL	86,2

Mesmo na ausência de íons Fe, elevada eficiência de decomposição foi obtida. Quando a amostra foi tratada apenas com exposição ao UV, cerca de 80% do teor de carbono original foi degradado, isso evidencia que essa formulação comercial é mais sensível ao tratamento com radiação UV se comparada à

formulação do carrapaticida Supocade<sup>®</sup>, que na mesma condição de tratamento apresentou eficiência de aproximadamente 35% (Tabela 4.3). Contudo mesmo com o fornecimento de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ou acidificando a água residuária, a eficiência de decomposição não apresentou melhora significativa. Isso indica que nessas condições o máximo de degradação já foi obtido (em torno de 85%).

#### 4.2.3 Otimização do reator UV LABEL + MW para o carrapaticida Colosso<sup>®</sup>

Inicialmente, foram realizados alguns testes preliminares a fim de se encontrar uma faixa ideal de agentes oxidantes para ser empregada no planejamento experimental. Nesses testes foi fixado o tempo de reação em 5 min, o volume de carrapaticida em 3 mL e variado o volume adicionado de Fe<sup>2+</sup> 1000 mg L<sup>-1</sup> e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, fixando a razão em 1:1 (v/v) e variando o volume de ácido adicionado. Os resultados podem ser observados na Figura 4.12.

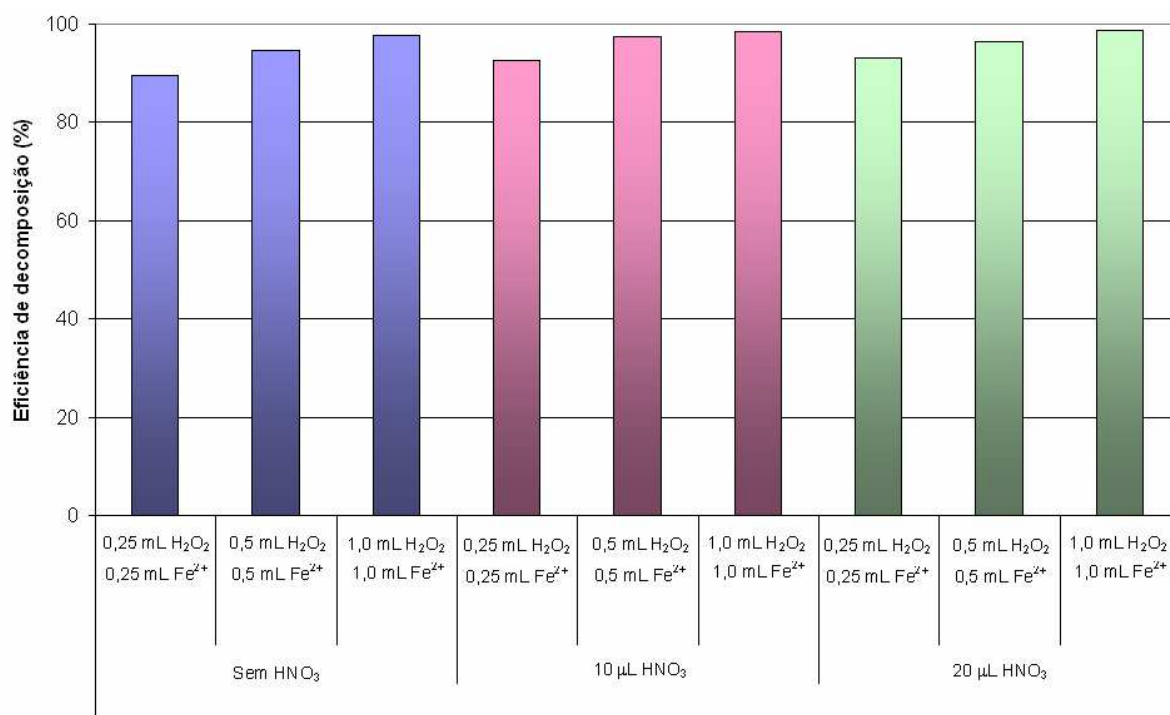


Figura 4.12. Gráfico de estudo preliminar para o otimização do reator UV LABEL com o 3 mL de carrapaticida Colosso<sup>®</sup> exposto a 5 min de reação.



Em todos os experimentos foi obtida elevada eficiência de decomposição. Mesmo sem acidificar o resíduo (barras azuis), cerca de 90% do teor de carbono original foi degradado. Esses resultados estão associados ao fato de a molécula de cipermetrina (composto majoritário na formulação do pesticida) ser foto-sensível (themerckindex.cambridgesoft.com – acessado em 02/02/08). Para avaliar essa foto-sensibilidade foram executados experimentos sistemáticos que empregavam radiação UV + MW e alguns experimentos UV + MW + agentes oxidantes. Alguns resultados desses experimentos estão ilustrados na Figura 4.13.

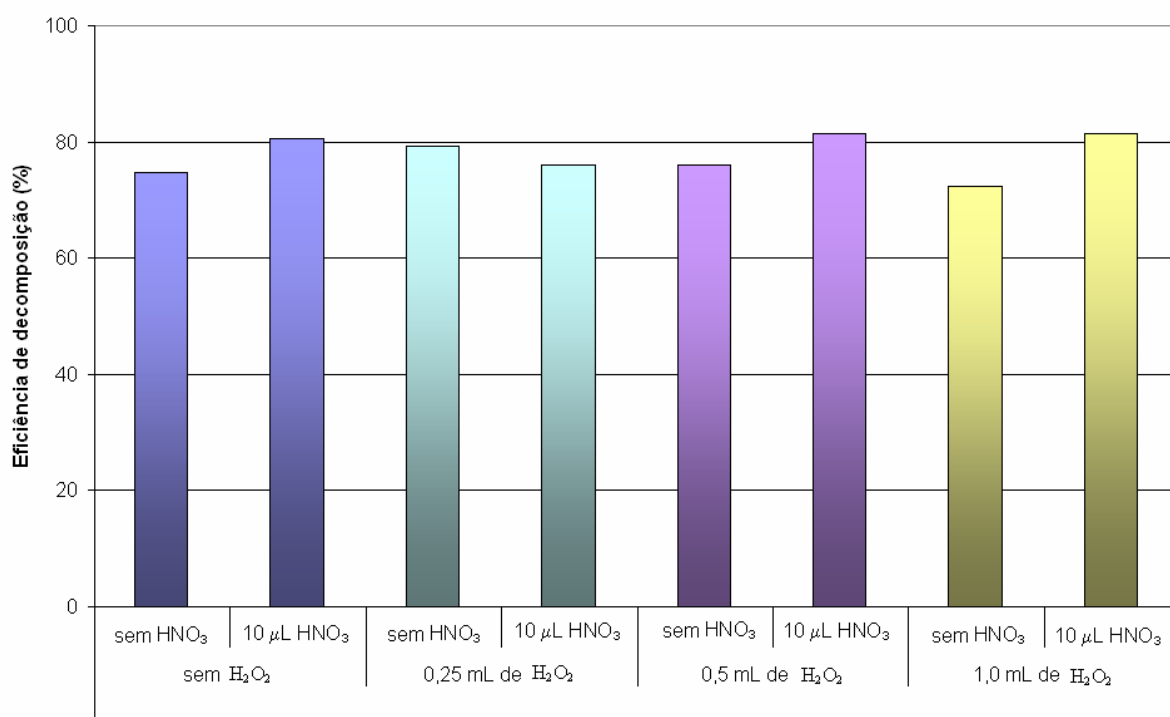


Figura 4.13. Estudo sobre a ação da radiação UV aliada a radiação MW com 3 mL de carrapaticida Colosso<sup>®</sup> exposto a 5 min de reação.

Novamente, é possível notar elevada eficiência de decomposição, variando entre 70 e 80% de acordo com o experimento. Mesmo quando não foi adicionado nenhum tipo de agente oxidante (primeira coluna do gráfico), ou seja, quando o resíduo foi exposto apenas à ação das radiações MW e UV, eficiência de decomposição de 74% foi observada. Adicionando-se os agentes oxidantes ( $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{HNO}_3$ ) o máximo de eficiência observado nessa etapa do trabalho foi de aproximadamente 82%, sendo que esse resultado foi conseguido nos experimentos acidificados empregando 0,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e também 1,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

O tratamento empregando MW+UV mostrou-se bastante eficiente para esse tipo de resíduo, contudo foi montado um planejamento experimental para avaliar a associação da reação Fenton ao sistema MW+UV. Nesse planejamento manteve-se fixado o tempo de reação em 5 min e o volume de carrapaticida em 3 mL, variando-se o volume de ácido, de solução de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) e de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Na Tabela 4.9. são apresentados os resultados obtidos com os experimentos propostos pelo planejamento experimental e nas Figuras 4.14 e 4.15 os resultados das análises estatísticas.

Tabela 4.9: Resultados obtidos para otimização do reator UV LABEL para o carrapaticida Colosso<sup>®</sup>.

Carrapaticida	Ácido	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}_2$	Eficiência de decomposição (%)
3 mL	sem ácido	0,25 mL	0,25 mL	89,7
			0,5 mL	92,5
		0,5 mL	0,25 mL	89,5
			0,5 mL	90,3
	10 $\mu\text{L}$ $\text{HNO}_3$	0,25 mL	0,25 mL	91,3
			0,5 mL	95,9
		0,5 mL	0,25 mL	91,3
			0,5 mL	93,6

A figura 4.14 apresenta o gráfico de Pareto obtido com os experimentos. Todas as variáveis mostraram-se estatisticamente significativas, exceto a interação entre Fe e  $\text{HNO}_3$ .

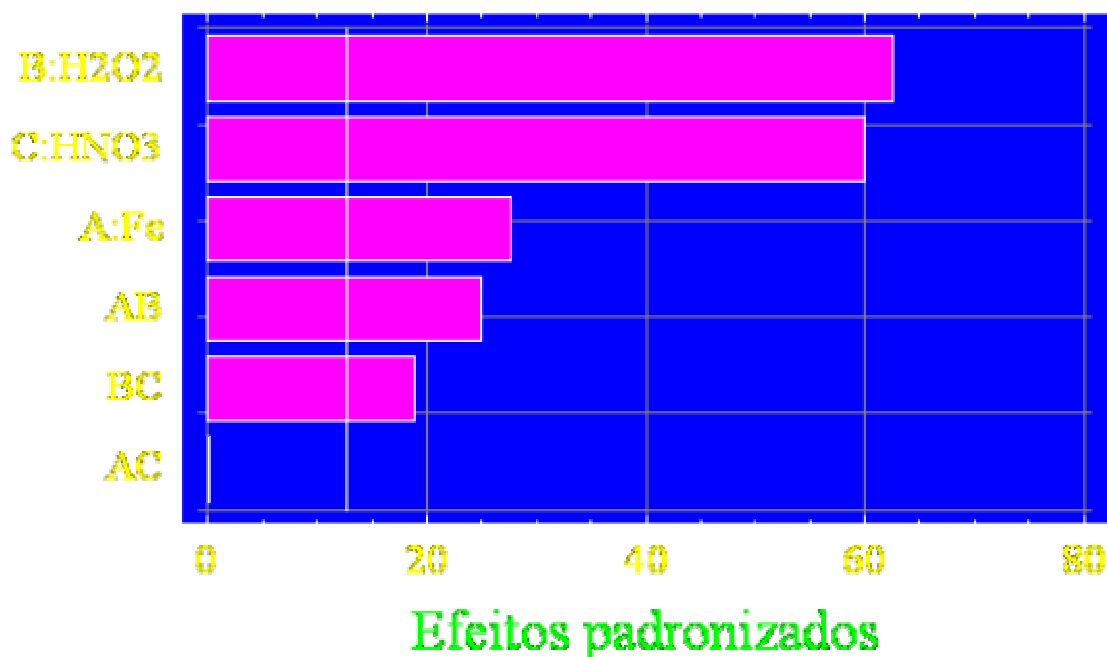


Figura 4.14. Gráfico de Pareto para otimização do reator UV LABEL com o carrapaticida Colosso<sup>®</sup>.

A Figura 4.15, que apresenta a superfície de resposta e as interações dos efeitos principais demonstra que os melhores resultados foram obtidos em menores concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e em maiores concentrações de agentes oxidantes. Isso pode ser facilmente notado pela inclinação das retas do gráfico de interação dos efeitos principais (a) e na localização do máximo de eficiência no gráfico de superfície de respostas (b).

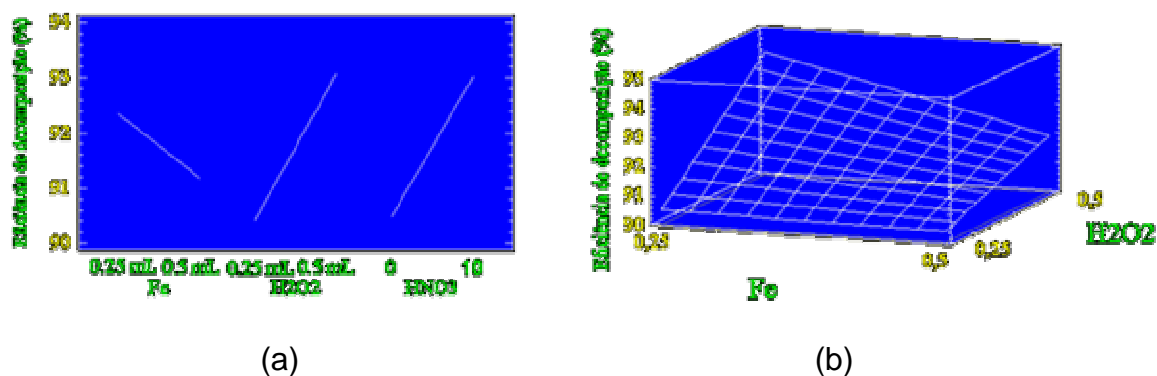


Figura 4.15. Resultados das análises estatísticas para o reator UV LABEL com o carrapaticida Colosso<sup>®</sup> (a) Interação dos efeitos principais; (b) Superfície de resposta.

Contudo, quando se analisam os resultados quimicamente, é possível afirmar que todos os experimentos apresentaram-se eficientes e sugerir a adoção do experimento que utiliza menor quantidade de reagente.

### 4.3 Testes do protótipo em escala de campo

Nessa etapa do trabalho buscou-se substituir os reagentes convencionais por reagentes alternativos. Foi testado o comportamento da lâ de aço comercial ao invés de utilizar-se o sulfato ferroso. Essa lâ de aço comercial é uma liga de baixo teor de carbono, composta basicamente de Fe (>99% da constituição). Os teores de Fe foram determinados por ICP OES e após uma série de experimentos, foi possível definir que para dissolver 1 g de lâ de aço comercial são necessários 10 mL de ácido muriático (ácido clorídrico comercial concentrado). O ácido muriático desempenha papel importante nesse tratamento, uma vez que ele mantém os íons Fe no estado de oxidação +2 e por outro lado auxilia na redução do pH da solução, já que a reação Fenton apresenta máximo de eficiência de decomposição em pH 2-3. Uma vez dissolvida a lâ de aço comercial, o volume era ajustado até 30 mL e então era obtida uma solução de concentração de Fe 35 g L<sup>-1</sup>. Como nesses testes de escala de campo foram utilizados 300 mL dessa solução, foram utilizados para a preparação, 10 g de lâ de aço comercial, 100 mL de ácido muriático e 200 mL de água. Outro fato que deve ser destacado, é que nesse protótipo não foi utilizada a lâmpada de UV, o que gera uma economia relacionada a energia, sendo portanto apenas a reação Fenton e a agitação responsável pelos resultados obtidos.

A figura 4.16 ilustra os resultados obtidos nesse sistema em escala de campo. As barras azuis correspondem ao carrapaticida Colosso<sup>®</sup>, sendo que as azuis claras correspondem aos testes realizados com 0,5 L de água oxigenada, as azuis escuras empregando-se 1 L deste reagente e as barras brancas ao teste com o carrapaticida Supocade<sup>®</sup>, após adição de 1 L de água oxigenada comercial (130 volumes). A eficiência de decomposição foi monitorada em todos os experimentos no período de tempo compreendido entre 60 e 300 minutos.

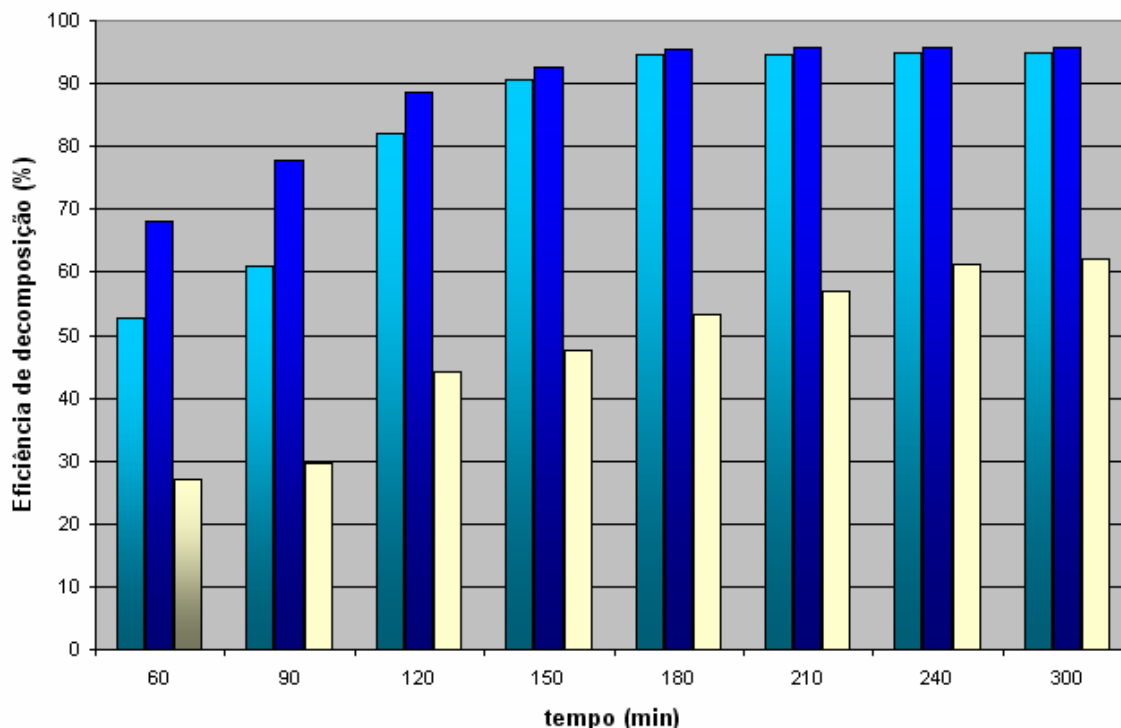


Figura 4.16. Eficiência de decomposição de 50 L de água residuária (tratamento com 300 mL de solução  $\text{Fe}^{2+}$  ( $35 \text{ g L}^{-1}$ ) + 0,5 ou 1 L de água oxigenada 130 V e diferentes tempos de agitação).

O carrapaticida Colosso<sup>®</sup> apresentou-se mais sensível à reação Fenton, sendo possível realizar o seu tratamento empregando apenas 0,5 L de água oxigenada. Com 150 min de reação, cerca de 90% do teor de carbono original da água residuária havia sido degradado. Essa água residuária, além de conter os princípios ativos dos produtos comerciais possui elevado teor de matéria orgânica provinda da terra, do pêlo, dos carrapatos mortos e das fezes dos animais. Mesmo assim cerca de 90% do teor de matéria orgânica foi removida da solução. Já para o carrapaticida Supocade<sup>®</sup>, os resultados empregando 0,5 L de água oxigenada não foram satisfatórios e ao utilizar-se 1 L desse reagente foi possível obter uma degradação de cerca de 60% do teor de carbono original do resíduo. Cabe salientar que cada composto químico comporta-se de maneira diferente à reação Fenton. Alguns são mais facilmente oxidados, enquanto que outros nem tanto. É necessário realizar-se uma otimização sempre que forem trocados os princípios ativos.

Apesar desses testes serem em escala de campo foram realizados no laboratório de tratamento de resíduos da EMBRAPA Pecuária Sudeste, com o objetivo de se fixar as proporções mais adequadas entre solução residuária e

reagentes. A versão final do protótipo, que integra o sistema de aplicação de banho carrapaticida ao sistema de tratamento do resíduo já esta sendo montada e ficará disponível na unidade de pesquisa para tratamento desses resíduos sem a necessidade de transporta-lo até o laboratório. A figura 3.8 ilustra a versão final desse protótipo.

#### 4.4 Otimização e validação das metodologias de extração

Primeiramente foram injetados os padrões de clorfenvinfos e cipermetrina separadamente no GC/MS, com detector de massas operando no modo SCAN (varredura) e m/z variando de 45 a 450 daltons, na concentração de 1 mg L<sup>-1</sup> em acetonitrila. Foram obtidos os espectros de massa (fragmentograma) para cada analito analisado (Figura 4.17) e esses espectros foram comparados com a biblioteca do sistema GC/MS – QP 2010, que contém o banco de dados NIST (National Institute of Standards and Technology) . Além dos espectros de massas, avaliou-se o tempo de retenção de cada analito, utilizando uma primeira condição cromatográfica de análise, com temperatura inicial de 100 °C e taxa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup>, injetando a seguir uma mistura contendo os dois analitos em estudo (Figura 4.18).

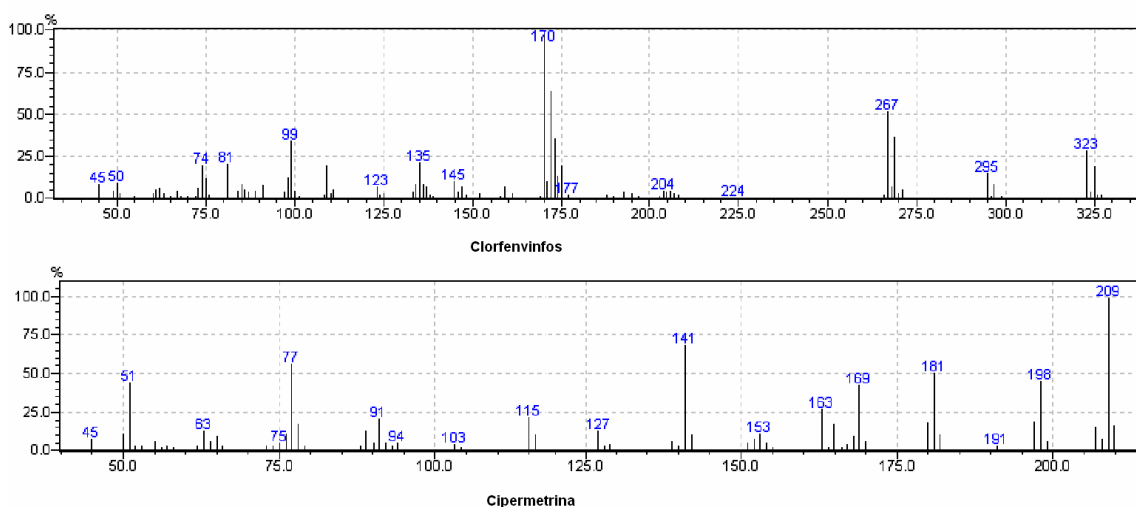


Figura 4.17. Espectros de massa dos analitos estudados: clorfenvinfos e cipermetrina.

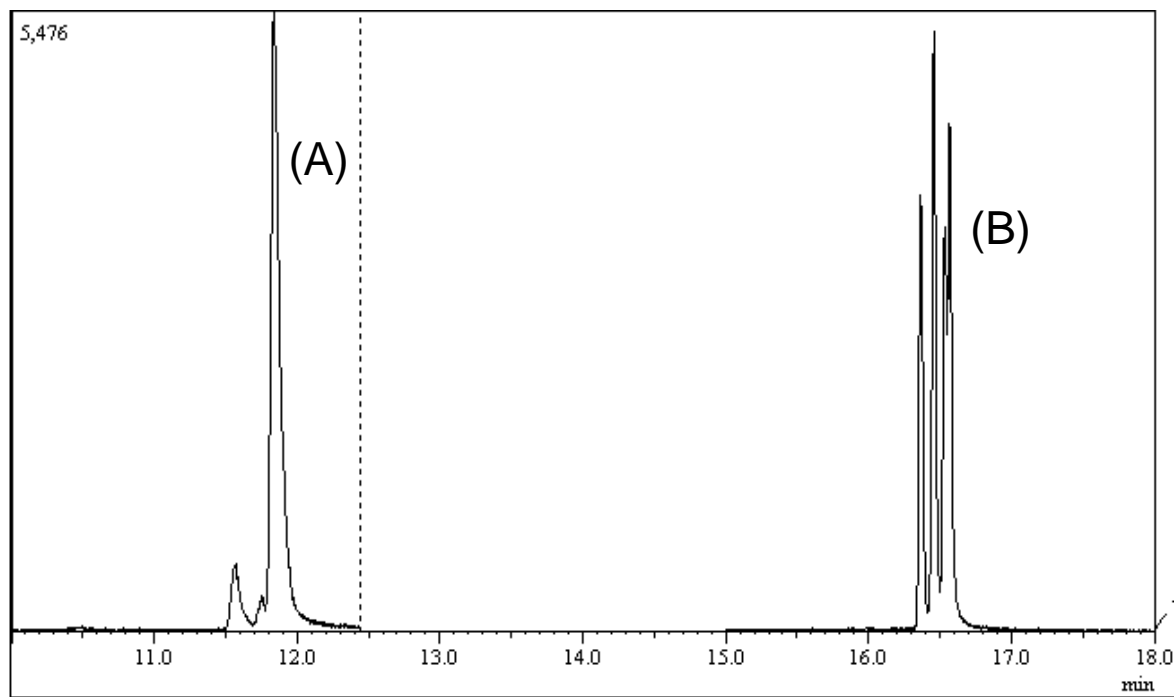


Figura 4.18. Cromatograma dos padrões analíticos clorfenvinfos (A), e cipermetrina com quatro isômeros (B), modo SCAN, na concentração de 1 mg/L.

A partir dos espectros de massas obtidos no modo SCAN, escolheu-se três íons de maior intensidade para cada analito, gerados pela fragmentação de cada composto, para monitorá-los nas análises cromatográficas modo SIM (Tabela 4.10).

Operou-se o espectrômetro de massas no modo SIM, ou seja, monitorando os íons selecionados para cada composto, gerados pela fragmentação de cada molécula. Intervalos de tempo ao longo da corrida cromatográfica foram selecionados, intervalos esses que continham os tempos de retenção dos analitos em estudo, sendo estabelecida uma nova condição cromatográfica de análise, visando diminuir o tempo de análise:  $150^{\circ}\text{C} - 6^{\circ}\text{C min}^{-1} - 190^{\circ}\text{C} - 32^{\circ}\text{C min}^{-1} - 270^{\circ}\text{C}$ . No tempo compreendido entre 9,5 e 10,5 minutos, o detector monitorou os íons  $m/z$  170, 267 e 323, resultantes da fragmentação do clorfenvinfos e no tempo de 15,2 a 16,0 minutos, monitorou os íons  $m/z$  163, 181 e 165, correspondentes à cipermetrina (Figura 4.19).

Tabela 4.10: Íons monitorados para cada princípio ativo estudado.

Acaricidas	Íons monitorados (m/z)		
Clorfenvinfos	170	267	323
Cipermetrina	163	165	181

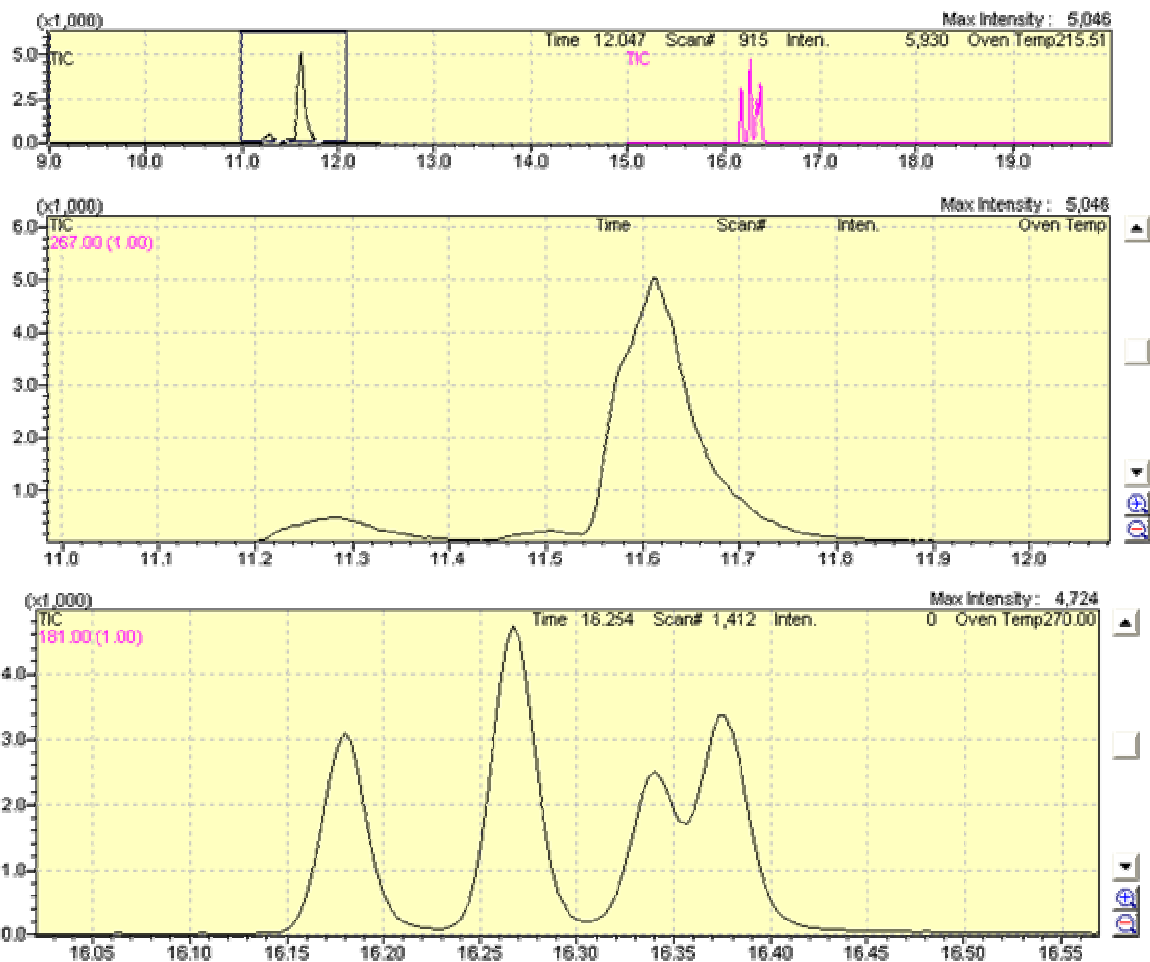


Figura 4.19. Cromatograma da mistura de padrões analíticos, clorfenvinfos ( $t_r = 11,62$  min.), e cipermetrina ( $t_r = 16,18; 16,27; 16,33$  e  $16,38$  min.), analisados por GC/MS, modo SIM, na concentração de 1,0 mg/L.

Após a otimização das condições instrumentais foi realizado um estudo visando otimizar as fases estacionária e móvel para as extrações SPE. Essa técnica é uma das mais utilizadas e os analitos contidos numa matriz aquosa são extraídos, após passarem por um cartucho contendo a fase estacionária. Um solvente orgânico (fase móvel) é usado para lavar os analitos de interesse e as impurezas ficam retidas no cartucho. Essa técnica apresenta vantagens com relação aos métodos mais clássicos, eficiência, economia, reprodutibilidade, rapidez, segurança e



seletividade, porém tem algumas limitações como, por exemplo, o fato de só poder ser aplicado a amostras líquidas.

Inicialmente, empregando acetonitrila como fase móvel (solvente de polaridade intermediária), foi testada a fase estacionária que seria adotada no decorrer do trabalho. No interior dos cartuchos de SPE eram adicionados 1 g de fase estacionária, sendo que foram testadas: C18 e florissil. A tabela 4.11 mostra os valores de recuperação da integração das áreas obtidos nesses testes para o clorfenvinfos e para a cipermetrina dividida em seus 4 isômeros. O padrão foi apenas diluído para a concentração das amostras e injetado diretamente no CG MS sem nenhum tratamento prévio. Já nas extrações, realizadas em duplicata, os padrões passaram por todo o tratamento da amostra, incluindo pela fase estacionária, para posterior injeção no CG MS.

Tabela 4.11: Valores de recuperação da integração das áreas obtidos nesses testes para o clorfenvinfos e para a cipermetrina dividida em seus 4 isômeros

	Padrão			C18				Florissil			
	Extrato		média	Extrato		média	rec (%)	Extrato		média	rec (%)
	1	2		1	2			1	2		
Clorfenvinfos	25223	25093	25158	17935	18018	17977	71,46	22066	21992	22029	87,56
Cipermetrina 1	9036	8730	8883	6815	6567	6691	75,32	7349	7653	7501	84,44
Cipermetrina 2	13117	12536	12827	9024	8817	8921	69,55	10031	10406	10219	79,67
Cipermetrina 3	7921	7925	7923	5643	5484	5564	70,23	6344	6326	6335	79,96
Cipermetrina 4	12558	12293	12426	7977	7789	7883	63,44	8603	9114	8859	71,29
Soma da Cipermetrina	42632	41484	42058	29459	28657	29058	69,09	32327	33499	32913	78,26

Os valores de recuperação obtidos para ambas fases estacionárias apresentaram-se dentro da faixa de aceite estabelecida pelo Grupo de análise de resíduos de pesticidas (GARP) e EPA, a qual varia de 70 a 120% e 70 a 130%, respectivamente (GARP, 1999 e TOLOSA et al., 1996). Os valores apresentados pelo florissil (88% - clorfenvinfos e 78% para cipermetrina) foram superiores aos valores obtidos com a C18 (71% - clorfenvinfos e 69,09% - cipermetrina). A fase estacionária florissil possui baixa polaridade, enquanto que a fase C18 é apolar, o que provavelmente interferiu nos diferentes resultados de recuperação. Outro fator relevante é o fator custo, uma vez que a fase estacionária C18 é mais cara quando comparada ao florissil. Diante desses fatores optou-se por trabalhar com florissil como fase estacionária.

A seguir foi efetuada a otimização da fase móvel. Para isso, foram avaliados solventes de polaridades bastante distintas, com o objetivo de se observar o comportamento dos analitos em diferentes condições. Foram testados hexano, acetonitrila e metanol. Apesar dos cromatogramas apresentarem perfis bastante semelhantes, conforme pode ser observado na figura 4.20, os teores de recuperação apresentados na tabela 4.12 demonstram a grande diferença dos valores de recuperação obtidos e a importância de se realizar essa otimização.

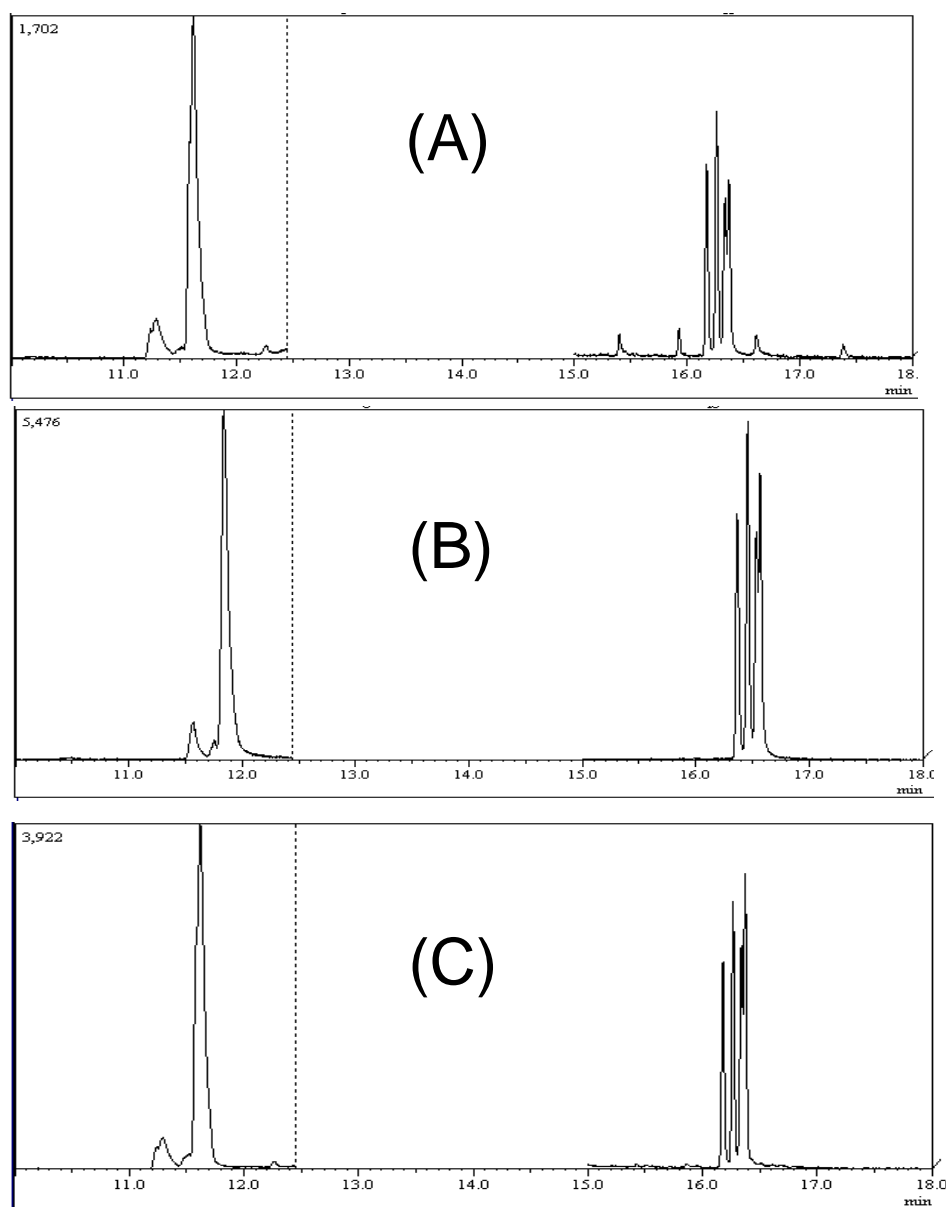


Figura 4.20. Cromatograma dos padrões após aplicar a metodologia analítica: SPE – GC/MS. Hexano (A), acetonitrila (B) e metanol (C).

Tabela 4.12 Valores de recuperação em percentagem comparados a injeção direta do padrão após aplicar a metodologia analítica: SPE – GC/MS.

	<b>Hexano</b>	<b>Acetonitrila</b>	<b>Metanol</b>
Clorfenvinfos	33,1%	87,6%	73,4%
Cipermetrina	25,4%	78,3%	68,4%

Apesar do metanol também apresentar valores dentro da faixa de aceite do EPA e do GARP, os valores obtidos demonstraram que a fase móvel que apresentou melhor desempenho foi a acetonitrila. O hexano apresentou valores de recuperação bastante baixos, uma vez que esse deve ter interagido com a fase estacionária que, assim como o solvente, apresenta baixa polaridade.

Otimizadas as fases estacionária e móvel do sistema de extração, era necessário realizar a validação do método cromatográfico. O método do padrão externo foi usado para o cálculo da curva analítica para cada pesticida, conforme indicam as figuras 4.21 para o clorfenvinfos e 4.22 para cipermetrina. As injeções de cada ponto da curva foram realizadas em triplicata para cada concentração, aplicando o Método da Regressão Linear. Para o padrão cipermetrina, os valores utilizados correspondem à soma da área de cada isômero. Para as duas curvas, os valores do coeficiente de correlação foram próximos de 1,0 (0,9975 – clorfenvinfos e 0,9967 – cipermetrina), indicando que o detector de massas responde bem às concentrações injetadas, reproduzindo os resultados.

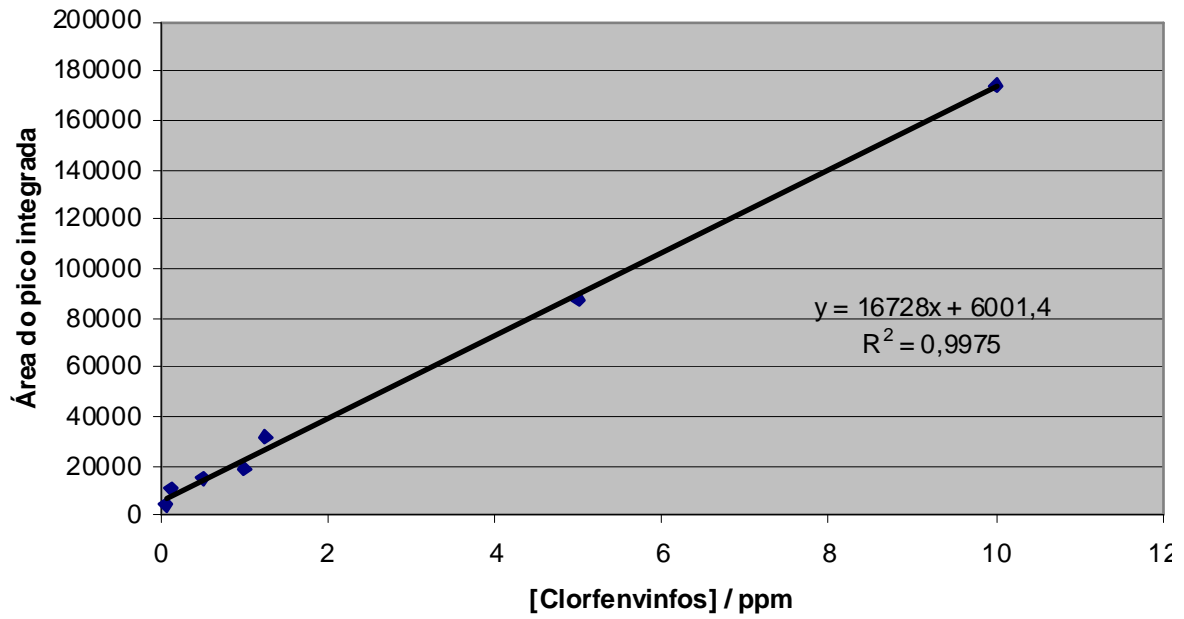


Figura 4.21. Curva analítica para o padrão clorfenvinfos aplicando a metodologia analítica desenvolvida: SPE – GC/MS.

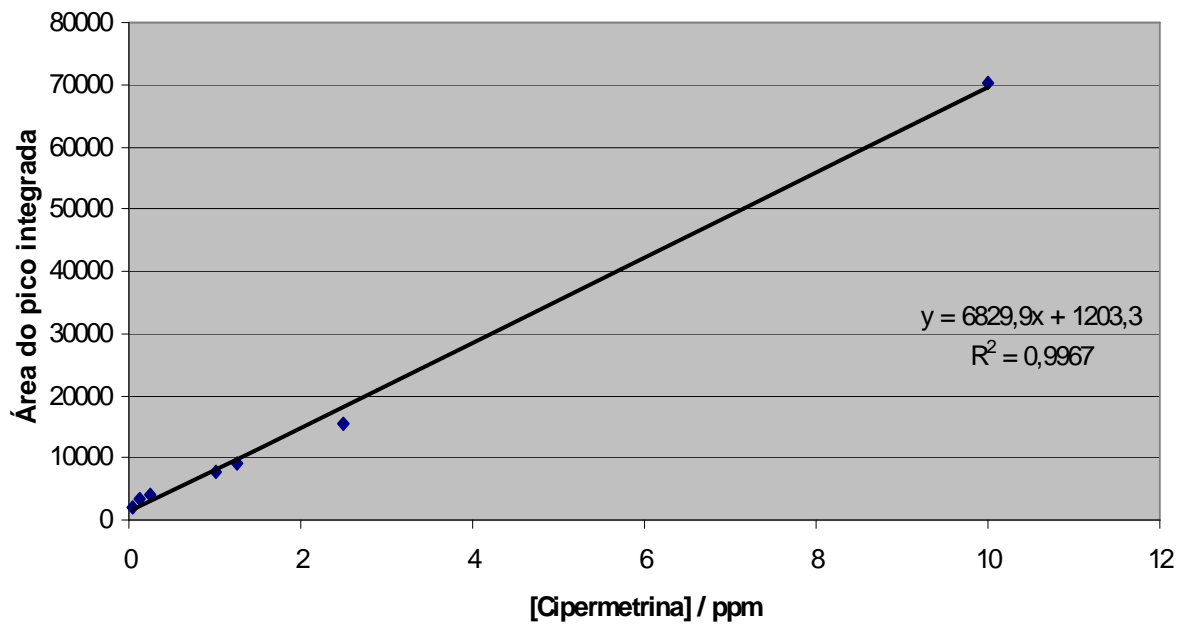


Figura 4.22. Curva analítica para o padrão cipermetrina aplicando a metodologia analítica desenvolvida: SPE – GC/MS.

Em virtude de nas formulações comerciais estudadas, a cipermetrina estar em teores mais baixos quando comparada ao clorfenvinfos, optou-se por concentrar os pontos da curva de calibração desse composto na região inferior da reta. Já para o clorfenvinfos a dispersão foi um pouco maior devido a maior concentração deste. Mas ambas as curvas de calibração iniciam em  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  e vão até o ponto máximo que corresponde a  $10 \text{ mg L}^{-1}$ .

Para finalizar a otimização e validação da extração, calculou-se o LOD multiplicando-se o valor médio do ruído, na região do tempo de retenção do analito, por três (LEITE, 1996) e o LOQ por dez (CHASIN et al, 1998).

As equações da reta para a calibração do equipamento ( $Y = A + B.X$ , onde  $Y$  = área do pico e  $X$  = concentração em  $\text{mg L}^{-1}$ ), coeficientes de correlação, LODs e LOQs, para os três analitos em estudo, são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Valores das equações da reta, coeficientes de correlação, limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), para os acaricidas estudados.

Acaricidas	Equação da Reta	Coefficiente Correlação ( $R^2$ )	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
Clorfenvinfos	$Y = 16728x + 6001,4$	0,9975	0,010	0,033
Cipermetrina	$Y = 6829,9x + 1203,3$	0,9967	0,020	0,066

## 4.5 Análises cromatográficas

### 4.5.1 Análises cromatográficas para o carrapaticida Supocade<sup>®</sup>

Inicialmente, foram realizadas as injeções no CG MS no modo SIM das amostras do carrapaticida Supocade<sup>®</sup>. Foram selecionados alguns experimentos adotados como base para efeitos comparativos entre os diferentes sistemas testados. A tabela 4.14 mostra os resultados obtidos para os experimentos selecionados. Em todos os tratamentos, quando foi utilizado Fe utilizou-se no volume de 1 mL, mesmo volume empregado para o  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Já para o ácido foi utilizado o volume de 10  $\mu\text{L}$ .

Tabela 4.14: Resultados da remoção dos teores de carbono determinados por ICP OES e das análises das áreas por CG MS obtidos para diferentes formas de tratamentos, para os princípios ativos do carrapaticida Supocade®.

Sistema	Amostra	Remoção de C (ICP OES)	CLORFENVINFOS		CIPERMETRINA	
			média das áreas	Eficiência de degradação (%)	média das áreas	Eficiência de degradação (%)
CAM I:	Fenton	25%	83091	99,9	697409,5	88,9
	Fenton + ácido	45%	130735,5	99,8	122531	98,1
	Foto-Fenton	40%	1281	100,0	2748,5	100,0
	Foto-Fenton + ácido	85%	1540,5	100,0	16046,5	99,7
CAM II:	UV	35%	1514149,5	97,6	147822	97,7
	UV + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	45%	95629	99,8	847851	86,5
	UV + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + ácido	52%	23945339	61,4	1761083	72,0
	Fenton	25%	605852,5	99,0	697409,5	88,9
	Fenton + ácido	45%	994111,5	98,4	1901083	69,8
	Foto-Fenton	45%	59528	99,9	417118,5	93,4
	Foto-Fenton + ácido	90%	29455	100,0	48939,5	99,2
	MW + foto-fenton	60%	1631,5	100,0	36010	99,4
MW	MW + foto-fenton + ácido	95%	1506,5	100,0	5054,5	99,9

Apesar de alguns tratamentos empregados não apresentarem elevadas remoção dos teores de carbono original, restando ainda altos teores de carbono em solução (TCR) é possível notar que a eficiência de degradação dos princípios ativos é superior a 70% em todos os casos e na grande maioria é superior a 90%. Ou seja, os princípios ativos estão sendo eficientemente decompostos. Os menores resultados de TCR e as menores reduções das áreas respectivas ao tratamento ocorreram para os casos onde foi aplicado apenas o sistema UV + oxidantes ou para o sistema Fenton. A reação foto-Fenton mostrou um potencial superior quando comparados aos demais experimentos, sendo indiferente o fato de estar acoplado ao MW ou se esta sendo utilizada apenas a câmara de foto-oxidação. Isso evidencia o sinergismo existente entre a reação Fenton + UV, efeito já conhecido, sendo esse o mais eficiente dos tratamentos analisados nesse trabalho. A vantagem do acoplamentos do MW está relacionada com o tempo necessário para o tratamento das águas residuárias, contudo o tratamento empregando as câmara foto-oxidativas apresenta custo inferior.

Após as quantificações dos teores de carbono residual e dos teores remanescentes de clorfenvinfos e cipermetrina, as amostras foram injetadas no modo SCAN para que pudessem ser identificados os possíveis sub-produtos das reações e esses estão descritos nas tabelas 4.15 e 4.16.

Tabela 4.15: Nome e fórmulas moleculares dos sub-produtos das reações na câmara foto-oxidativa (I) e no microondas para o carrapaticida Supocade®.

Sistema	Tratamento	Sub-produtos	Fórmula Molecular
Câmara foto-oxidativa (I)	Fenton	Ácido Ricinoleico	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>
		2,2-dimetil-1-(4-fenoxyfenil)-1-propanona	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
		Nonacosano	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>
	Fenton + ácido	3-etil-5-(2-etilbutil)-octadecano	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>
		Nonacosano	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>
		Ácido Ricinoleico	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>
		Éster diisooctil do ácido 1,2-benzenodicarboxílico	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>
		2,2-dimetil-1-(4-fenoxyfenil)-1-propanona	C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
	foto-Fenton	1-cloro octadecano	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> Cl
		Ester 2-metilpropil do ácido octadecanóico	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>
		Nonacosano	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>
		Di-n-octil-ftalato	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>
		3,7,11-trimetil-6,10-dodecadien-3-ol	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O
		Heptacosano	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>
	foto-Fenton + ácido	Tetracosano	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>
		Ester dibutil do ácido 1,2-benzenodicarboxílico	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
		Nonacosano	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>
	MW	MW + foto-Fenton	2,6,10,15,19,23-hexametil-2,6,10,14,18,22-tetracosahexano
Ester 2-metilpropil do ácido octadecanóico			C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>
Nonacosano			C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>
MW + foto-Fenton + ácido		Ester dibutil do ácido 1,2-benzenodicarboxílico	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
		Eicosano	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>
		Nonacosano	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>

Tabela 4.16: Nome e fórmulas moleculares dos sub-produtos das reações na câmara foto-oxidativa (II).

Sistema	Tratamento	Sub-produtos	Fórmula Molecular
Câmara foto-oxidativa (II)	UV	(1, 1, 4, 6, 6-pentametilheptil)-benzeno	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>
		6-Penty lidene-4,5-secoandrostane-4,17. beta.-diol	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>
		N,N'-bis(1,4-dimethylpentil)-1,4-Benzenodiamina	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub>
		Nonacosano	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>
		3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1-ol, 14-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutil)enoxy]	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> O <sub>6</sub>
		Éster dibutil do ácido 1,2-benzenodicarboxílico	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
		Éster 3-(2,2-dicloroetenil)-2,2-dimetil, etil do ácido ciclopropanocarboxílico	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
		1-cloro octadecano	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> Cl
	UV + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1-etiloctadecil-benzeno	C <sub>26</sub> H <sub>46</sub>
		(1,1-dimetilpropil)-benzeno	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>
	UV + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + ácido	Cloferinfos	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P
		Eicosano	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>
		Nonacosano	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>
		2,4-Bis(dimetilbenzil)-6-t-butilfenol	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O
		Éster dibutil do ácido 1,2-benzenodicarboxílico	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
		Cipermetrina	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>
	Fenton	2,2-dimetil-1-(4-fenoxyfenil)-1-propanona	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
		(1,1-dimetilpropil)-benzeno	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>
		Dibutilftalato	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
		1-cloro octadecano	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> Cl
		Nonacosano	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>
		5-cloroundecanoato clorometil	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
		Éster dibutil do ácido 1,2-benzenodicarboxílico	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
		2,2-dimetil-1-(4-fenoxyfenil)-1-propanona	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
	Fenton + ácido	Cipermetrina	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>
		(1, 1, 4, 6, 6-pentametilheptil)-benzeno	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>
		Cloferinfos	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P
		Nonacosano	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>
		Tetracosano	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>
		Éster dibutil do ácido 1,2-benzenodicarboxílico	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
		2,2-dimetil-1-(4-fenoxyfenil)-1-propanona	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
	foto-Fenton	Cipermetrina	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>
		(1,1-dimetilpropil)-benzeno	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>
		(1, 1, 4, 6, 6-pentametilheptil)-benzeno	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>
		(1-metil-1-propilpentil)benzeno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
		1,3-Bis-t-butylperoxy-phthalan	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>
		2,6-bis(1,1-dimethyl-4-(1-metil-1-feniletil)fenol	C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> O
		Éster 2-metilpropil do ácido hexadecanoico	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>
		1-cloro octadecano	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> Cl
		Nonacosano	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>
		Éster 2-metilpropil do ácido octadecanoico	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>
		2,4-bis(1-metil-1-feniletil)fenol	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O
		2,4-Bis(dimetilbenzil)-6-t-butilfenol	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O
		Éster dibutil do ácido 1,2-benzenodicarboxílico	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
		2,2-dimetil-1-(4-fenoxyfenil)-1-propanona	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
		foto-Fenton + ácido	(1, 1, 4, 6, 6-pentametilheptil)-benzeno
	Éster dibutil do ácido 1,2-benzenodicarboxílico		C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
	Nonacosano		C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>
	Éster 4-metil-, [4-(metoxycarbonil)fenil]metil do ácido benzóico		C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>
	2,4-bis(1-metil-1-feniletil)fenol		C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O
	2,4-Bis(dimetilbenzil)-6-t-butilfenol	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O	



É possível notar ao comparar-se alguns tratamentos, que em alguns casos apesar de apresentarem melhores valores de remoção de carbono e eficiência de degradação, existe uma maior diversidade dos sub-produtos. Isso está associado ao fato de que nesses casos como não existem compostos em altas concentrações (superiores dos demais compostos) não ocorre um mascaramento dos picos obtidos pelo CG MS. Quando existe o mascaramento devido a algum composto em concentração elevada, torna-se difícil a caracterização direta dos demais sub-produtos existentes naquela fração.

Outro fato que merece ser destacado, é que ao ser injetado o produto comercial sem que houvesse nenhum tratamento prévio (apenas passado pelas etapas de extração para injeção no cromatógrafo), alguns outros compostos da formulação do produto, além dos princípios ativos, também foram caracterizados. Dentre eles podemos destacar: nonacosano e o ácido ricinoléico.

#### **4.5.2 Análises cromatográficas para o carrapaticida Colosso<sup>®</sup>**

Similar ao que foi realizado com o carrapaticida Supocade<sup>®</sup>, as amostras principais dos testes realizados com o carrapaticida Colosso<sup>®</sup> foram injetadas inicialmente no modo SIM, para monitorar os íons característicos da cipermetrina e em seguida foi injetada no modo SCAN para monitorar a área respectiva ao clorpirifos e caracterizar os sub-produtos das reações. A tabela 4.17 apresenta os resultados obtidos dos teores de carbono residual determinados por ICP OES e as análises cromatográficas, sendo aplicado modo SIM para a cipermetrina e modo SCAN para o clorpirifos.

Assim como para o carrapaticida Supocade<sup>®</sup>, ao ser injetado o produto comercial Colosso<sup>®</sup>, sem que houvesse nenhum tratamento prévio, apenas passado pelas etapas de extração para injeção alguns outros compostos provindo da formulação do produto, além dos princípios ativos, também foram caracterizados. Dentre eles podemos destacar: nonacosano e o tetrapentacontano.

Tabela 4.17: Resultados da remoção dos teores de carbono determinados por ICP OES e das análises das áreas por CG MS obtidos para diferentes formas de tratamentos, para os princípios ativos (cipermetrina – injetado no modo SIM e clorpirifos – injetado no modo SCAN) do carrapaticida Colosso<sup>®</sup>.

Sistema	Amostra	Remoção de C (ICP OES)	CIPERMETRINA		CLORPIRIFOS	
			média das áreas	Eficiência de degradação (%)	média das áreas	Eficiência de degradação (%)
CAM I:	Fenton	65%	2459263	89,1	22228784	96,0
	Fenton + ácido	75%	1722183,5	92,4	11428837	97,9
	Foto-Fenton	92%	1869830,5	91,7	18038078	96,7
	Foto-Fenton + ácido	96%	304931,5	98,6	212615	100,0
CAM II:	UV	80%	2441693	89,2	31546028	94,3
	UV + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	86%	2463647,5	89,1	38985396	93,0
	UV + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + ácido	86%	1513542	93,3	26301081	95,3
	Fenton	65%	2459263	89,1	22228784	96,0
	Fenton + ácido	75%	1722183,5	92,4	11428837	97,9
	Foto-Fenton	90%	404118	98,2	9798897	98,2
	Foto-Fenton + ácido	95%	319766,5	98,6	1392744	99,7
	MW	70%	472401,5	97,9	11740908	97,9
MW	MW + ácido	80%	302219	98,7	4504305	99,2
	MW + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	75%	1073934	95,2	15862435	97,1
	MW + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + ácido	83%	1069476	95,3	19428839	96,5
	MW + foto-Fenton	93%	187691	99,2	0	100,0
	MW + foto-Fenton + ácido	96%	2370,5	100,0	0	100,0

Para o carrapaticida Colosso<sup>®</sup>, os resultados demonstram uma maior potencialidade para degradação, observada pelos TCR. Além disso, alta taxa de degradação dos compostos ativos pode ser observada pela análises dos resíduos aplicando cromatografia. Eficiência de degradação para os dois princípios ativos foram superiores a 85% em todos os tratamentos, sendo superiores a 95% na maioria dos casos. O acoplamento entre radiação MW e radiação UV aliada a reação Fenton foi o tratamento mais eficiente para a água residuária, contudo trata-se de uma proposta de valor relativamente elevado. A aplicação das câmaras foto-oxidativas, apesar da demanda de um maior período de tempo para o tratamento foi bastante eficiente. O sistema Fenton, apesar de não remover completamente os teores de carbono original do resíduo, apresentou eficiência satisfatória quanto a remoção dos pesticidas. Esses resultados indicaram a degradação dos pesticidas,

dando origem a CO<sub>2</sub> e novos sub-produtos não oxidados até a forma de CO<sub>2</sub>, restando ainda compostos carbonílicos em solução. As tabelas 4.18, 4.19 e 4.20 mostram os sub-produtos que foram detectados por CG/MS e as suas respectivas fórmulas moleculares.

Tabela 4.18: Nome e fórmulas moleculares dos sub-produtos das reações na câmara foto-oxidativa (I).

Sistema	Tratamento	Sub-produtos	Fórmula Molecular	
Câmara foto-oxidativa (I)	Fenton	Clorpirifos	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	
		Nonacosano	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	
		26-Metoxifurosta-5,20(22)-dien-3-ol	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> O <sub>3</sub>	
		Éster mono(2-etilhexil) do ácido 1,2-Benzenodicarboxílico	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	
		Cipermetrina	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	
		2,2-dimetil-1-(4-fenoxifenil)1-Propanona	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	
	Fenton + ácido	Clorpirifos	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	
		Nonacosano	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	
		Tetracontano	C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	
		Éster mono(2-etilhexil) do ácido 1,2-Benzenodicarboxílico	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	
		2,2-dimetil-1-(4-fenoxifenil)1-Propanona	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	
	foto-Fenton	Clorpirifos	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	
		Nonacosano	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	
		26-Metoxifurosta-5,20(22)-dien-3-ol	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> O <sub>3</sub>	
		1-(1,1-dimetil-etil)-4-(2-etoxietoxi)-benzeno	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	
		Éster mono(2-etilhexil) do ácido 1,2-Benzenodicarboxílico	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	
		Cipermetrina	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	
	foto-Fenton + ácido	2,2-dimetil-1-(4-fenoxifenil)1-Propanona	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	
		Clorpirifos	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	
		Heptacosano	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	
		Éster diisooctil do ácido 1,2-Benzenodicarboxílico	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	
		Cipermetrina	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	
			2,2-dimetil-1-(4-fenoxifenil)1-Propanona	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>

Tabela 4.19: Nome e fórmulas moleculares dos sub-produtos das reações na câmara foto-oxidativa (II).

Sistema	Tratamento	Sub-produtos	Fórmula Molecular
Câmara foto-oxidativa (II)	UV	Clorpirifos	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS
		Heneicosano	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>
		Tetracosano	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>
		Nonacosano	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>
		Tetracontano	C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>
		2,2-dimetil-1-(4-fenoxifenil)-1-propanona	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
		5-etil-5-propil-undecano	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
		Cipermetrina	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>
	UV+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Éster mono(2-etilhexil) do ácido 1,2-Benzenodicarboxílico	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
		Clorpirifos	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS
		2-(hexadeciloxi)-etanol	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>
		1-(1,1-dimetil-4-(2-etoxiethoxi)-benzeno	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>
		Nonacosano	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>
		Éster (2-fenil-1,3-dioxolan-4-il)metil do ácido 9-octadecênico	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub>
		14-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoxi]-3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1-ol	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> O <sub>6</sub>
		Éster mono(2-etilhexil) do ácido 1,2-Benzenodicarboxílico	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
		2,2-dimetil-1-(4-fenoxifenil)-1-propanona	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
		9-Octadecenamida	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO
	UV+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + ácido	Cipermetrina	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>
		Éster mono(2-etilhexil) do ácido 1,2-Benzenodicarboxílico	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
		1-Cloro-1-(3,3-dimetil-but-1-inil)-2,2,3-trimetil-ciclopropano	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> Cl
		Clorpirifos	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS
		Éster 2-(acetiloxi)-1-[(acetiloxi)metil]etil do ácido dodecanóico	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>6</sub>
		Éter monodecil dietileno glicol	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>
		14-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoxi]-3,6,9,12-Tetraoxatetradecan-1-ol	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> O <sub>6</sub>
		Nonacosano	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>
		Éster diisocetil do ácido 1,2-benzenodicarboxílico	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>
		Cipermetrina	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>
		2,2-dimetil-1-(4-fenoxifenil)-1-propanona	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
		5-etil-5-propil-undecano	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
	foto-Fenton	2-[2-[2-[p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoxi]etoxi]etoxi]etoxi]-etanol	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> O <sub>5</sub>
		1,1'-[(1-metil-1,2-etanedil)bis(oxi)]bis-octadecano	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub>
		Éster mono(2-etilhexil) do ácido 1,2-benzenodicarboxílico	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
		2-[2-(4-nonilfenoxi)etoxi]-etanol	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>
		14-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoxi]-3,6,9,12-tetraoxatetradecan-1-ol	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> O <sub>6</sub>
		2-[2-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoxi]etoxi]-etanol	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>
		Tetracosano	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>
		2,4,6-Triisopropilbenzamida	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO
		14-(nonilfenoxi)-3,6,9,12-tetraoxatetradecan-1-ol	C <sub>25</sub> H <sub>44</sub> O <sub>6</sub>
		Éster diisocetil do ácido 1,2-benzenodicarboxílico	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>
		7-Hidroxi-3-(1,1-dimetilprop-2-enil)coumarina	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>
		Tetrapentacontano	C <sub>54</sub> H <sub>110</sub>
		8-hexil-8-pentil-hexadecano	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>
		Nonacosano	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>
		Clorpirifos	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS
		Tetracontano	C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>
		Cipermetrina	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>
		2,2-dimetil-1-(4-fenoxifenil)-1-propanona	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
	Hexatriacontano	C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>	
	4,4'-Isopropilideno-bis(2-clorofenol)	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
foto-Fenton + ácido	Éster mono(2-etilhexil) do ácido 1,2-benzenodicarboxílico	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	
	Clorpirifos	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	
	Nonacosano	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	
	Eicosano	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	
	Heptacosano	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	
	Éster diisocetil do ácido 1,2-benzenodicarboxílico	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	
	1,1'-[(1-metil-1,2-etanedil)bis(oxi)]bis-octadecano	C <sub>39</sub> H <sub>80</sub> O <sub>2</sub>	
	Cipermetrina	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	
	3-etil-5-(2-etilbutil)-octadecano	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	
	9-Octadecenamida	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO	
	Tetracontano	C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	
	2,2-dimetil-1-(4-fenoxifenil)-1-propanona	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	
Hexatriacontano	C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>		

Tabela 4.20: Nome e fórmulas moleculares dos sub-produtos das reações no microondas.

Sistema	Tratamento	Sub-produtos	Fórmula Molecular
MW	MW	Clorpirifos	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS
		2,4-bis(1-metil-1-feniletíl)-fenol	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O
		5,10-dióxido-2,3-diclorofenazina	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
		Pentaclorotioanisól	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> S
		Cipermetrina	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>
		4,4'-Isopropilideno-bis(2-clorofenol)	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
		2,4,6-Triisopropilbenzamida	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO
		Nonacosano	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>
	MW + ácido	Clorpirifos	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS
		5,10-dióxido-2,3-diclorofenazina	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
		Cipermetrina	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>
		4,4'-Isopropilideno-bis(2-clorofenol)	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
		2,4-bis(1-metil-1-feniletíl)-fenol	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O
		2,4,6-Triisopropilbenzamida	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO
		3-Fenoxibenzaldeidocianohidrina	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
		Diethylfitalato	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
		Éster 2,6,6-trimetil-3-oxo-,metil do ácido 1-ciclohexeno-1-acrílico	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>
		Éster 2-oxo-,etil do ácido tetradecanoico	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>
	4-Fenoxibenzaldeído	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	
	MW + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Clorpirifos	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS
		2,4-bis(1-metil-1-feniletíl)-fenol	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O
		2,4-Bis(dimetilbenzil)-6-t-butilfenol	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O
		Éster diisooctil do ácido 1,2-benzenedicarboxílico	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>
		5,10-dióxido-2,3-diclorofenazina	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
		Cipermetrina	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>
		2,2-dimetil-1-(4-fenoxifenil)-1propanona	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
	MW + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + ácido	Clorpirifos	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS
		2,4-bis(1-metil-1-feniletíl)-fenol	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O
		Pentaclorotioanisól	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> S
		2,2-dimetil-1-(4-fenoxifenil)-1propanona	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
	MW + foto-Fenton	Nonacosano	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>
		2,4-bis(1-metil-1-feniletíl)-fenol	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O
		2,4-Bis(dimetilbenzil)-6-t-butilfenol	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O
		Éster mono(2-etilhexil) do ácido 1,2-benzenedicarboxílico	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
		Tetracontano	C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>
		2,2-dimetil-1-(4-fenoxifenil)-1propanona	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
		Cipermetrina	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>
	MW + foto-Fenton + ácido	Éster mono(2-etilhexil) do ácido 1,2-benzenedicarboxílico	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
		Nonacosano	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>
		Eicosano	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>
2,4-bis(1-metil-1-feniletíl)-fenol		C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O	
2,4-Bis(dimetilbenzil)-6-t-butilfenol		C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> O	
Éster diisooctil do ácido 1,2-benzenedicarboxílico		C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	
Tetracontano		C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	
3,7,11-trimetil-6,10-dodecadien-3-ol		C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O	
Heptacosano		C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	

As considerações relatadas no tópico anterior referente a caracterização dos sub-produtos por CG MS também foram notadas para as

amostras do carrapaticida Colosso<sup>®</sup>. As figuras 4.23 e 4.24 ilustram respectivamente esse mascaramento para os tratamentos empregando a reação Fenton, e o tratamento empregando MW+foto-Fenton+ácido.

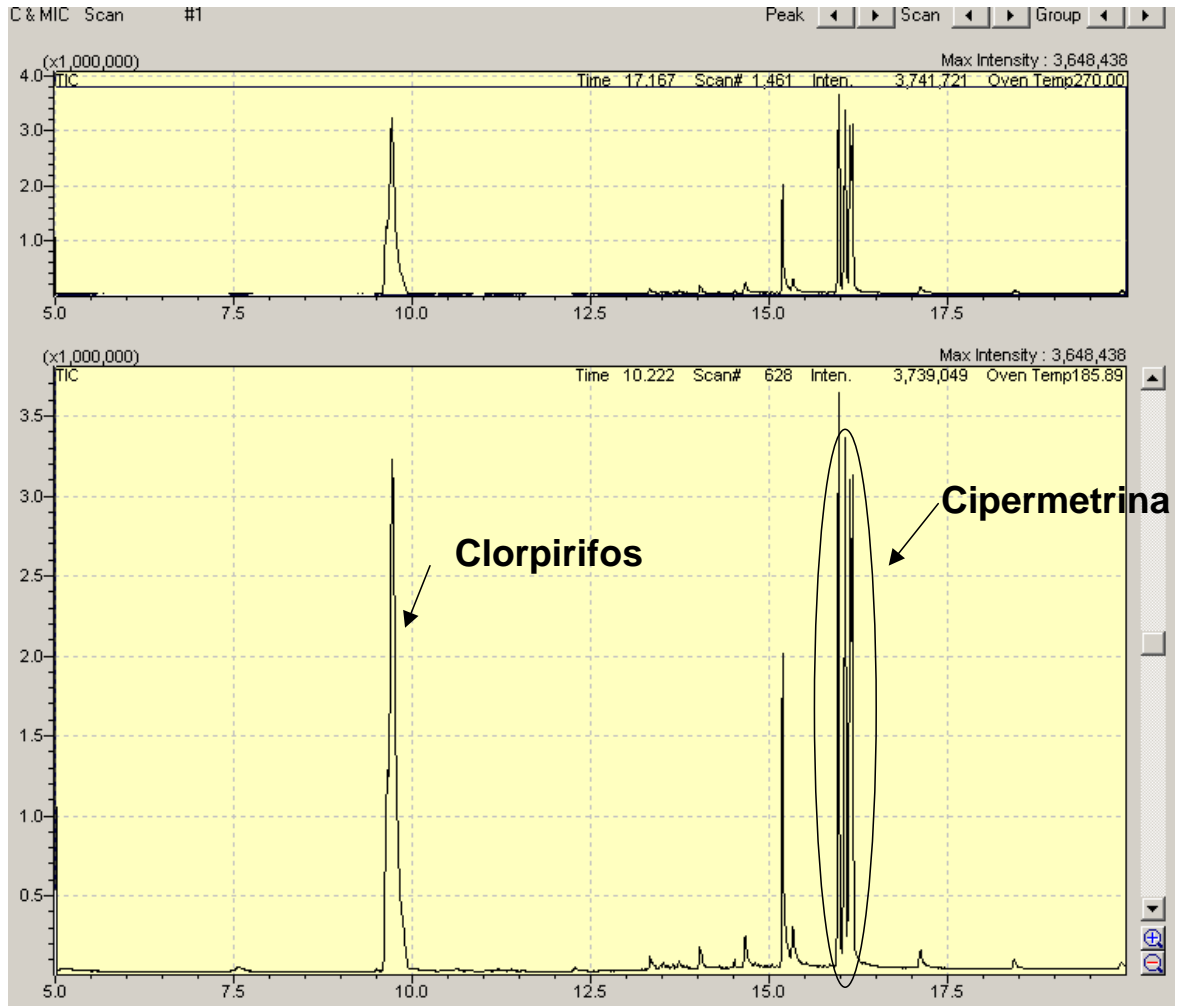


Figura 4.23. Cromatograma obtido no modo SCAN para amostra do carrapaticida Colosso<sup>®</sup> tratada com a reação Fenton.



Figura 4.24. Cromatograma obtido no modo SCAN para amostra do carrapaticida Colosso<sup>®</sup> tratada com a reação MW+foto-Fenton+ácido.

Na figura 4.23, estão destacados os picos respectivos do clorpirifos e da cipermetrina. Por apresentarem maior intensidade, esses picos acabam mascarando outros possíveis picos desse espectro e com isso diminui a possibilidade de caracteriza-los diretamente. Já na figura 4.24, como não existe picos com intensidade bastante diferenciada dos demais é possível caracterizar uma maior variedade de compostos presentes na solução.

## **TRATAMENTO DOS RESÍDUOS**

---



## 5) – TRATAMENTO DOS RESÍDUOS

A Embrapa Pecuária Sudeste possui laboratório de tratamento de resíduos químicos que gerencia e trata os resíduos produzidos na sede e no Grupo de Análise Instrumental Aplicada, GAIA, sendo esse uma parceria Embrapa-UFSCar.

Este trabalho busca desenvolver uma alternativa para tratamento de resíduos de banho carrapaticida, sendo que as amostras que foram decompostas ficaram praticamente livres desses compostos.

Os resíduos ácidos produzidos foram neutralizados utilizando um outro resíduo com características básicas (NaOH), proveniente do sistema de destilação de nitrogênio Kjeldahl, do Laboratório de Nutrição Animal da Embrapa Pecuária Sudeste. Monitorando-se o pH do resíduo, a solução básica foi adicionada gradualmente até atingir o pH 7. Para o caso dos resíduos que continham íons Fe, ao adicionar a solução básica ocorria a formação de hidróxido de ferro. Após filtração era calcinada em forno tipo mufla para a transformação em óxido de ferro, ficando disponível para outros experimentos. Os resíduos de solventes orgânicos produzidos foram destilados para serem reutilizados em outras atividades.

**CONCLUSÃO**

---

## 6) – CONCLUSÃO

De maneira geral, pode-se concluir que a decomposição do resíduo do carrapaticida Colosso<sup>®</sup> é mais simples quando comparada ao tratamento necessário para a decomposição do resíduo Supocade<sup>®</sup>. O carrapaticida Colosso<sup>®</sup> apresenta maior foto-sensibilidade quando comparado ao Supocade<sup>®</sup> e em alguns sistemas, apenas a irradiação com UV é suficiente para a degradação do composto. Deve ser enfatizado que os estudos foram realizados com o objetivo de se propor tratamento para solução residuária com altas concentrações de compostos orgânicos solúveis.

O acoplamento entre as radiações MW e UV aliada à reação Fenton apresentou-se como mais eficiente para todos os casos estudados. Trata-se de uma alternativa rápida porém apresenta custo elevado principalmente para o caso da geração de elevados volumes de resíduos. Para o caso específico do carrapaticida Colosso<sup>®</sup>, o uso de aquecimento por radiação microondas proporcionou um incremento na eficiência de decomposição, o que permitiu o uso de menores volumes de reagentes.

As reações foto-Fenton realizadas nas câmaras foto-oxidativas também apresentaram resultados bastante satisfatórios e trata-se de uma alternativa mais barata e de fácil construção. Cabe salientar que diferença entre a potência das lâmpadas de UV utilizadas não foi significativas para a maioria dos experimentos executados.

A reação foto-Fenton quando realizada na presença de ácidos mostrou-se com potencial ainda maior, uma vez que essa reação apresenta-se mais efetiva na faixa de pH entre 2 e 3.

O sistema em escala laboratorial foi promissor e com isso foi desenvolvido um protótipo de decomposição direta no campo, tratando o resíduo sem a necessidade de transporte para o laboratório, sendo uma alternativa barata e de fácil construção.

Em relação as análises por CG/MS foi possível observar que os princípios ativos dos pesticidas estudados são satisfatoriamente degradados na maioria dos experimentos realizados e que sub-produtos são gerados após a fotodegradação desses, sendo esses detectados e caracterizados pela injeção desses extratos no modo SCAN do equipamento.

## REFERÊNCIAS

---

## 7) – REFERÊNCIAS

- ABU-SAMRA, A.; MORRIS, J.S. & KOIRTYOHANN. C. "Wet ashing of some biological samples in a microwave oven". *Analytical Chemistry*, **47**(8): 1475, 1975.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A. & MAROTTA, R. "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery". *Catalizes Today*, **53**: 51, 1999.
- ATKINS, P.W. *Physical Chemistry*. 5a ed. Oxford, Oxford University Press, 1994, p. 218.
- BENITEZ, F. J.; ACERO, J. L. & REAL, F. L. "Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes". *Journal of Hazardous Materials*, **89**: 51, 2002.
- BIGDA, R. J. "Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment". *Chemical and Engineer Progress*, **91**: 62, 1995.
- BULDINI, P.L.; CAVALLI, S. & MEVOLI, A. "Sample pretreatment by UV photolysis for the ion chromatographic analysis of plant material". *Journal of chromatography A*, **39**: 167, 1996.
- BULDINI, P.L., FERRI, D., SHARNA, J.L. "Determination of some inorganic species in edible vegetable oils and fats by ion chromatography", *Journal of chromatography A*, **789**:549, 1997.
- CETESB, GTZ, Manual de gerenciamento de áreas contaminadas; CETESB; São Paulo; 2001. Disponível para download em [www.cetesb.sp.gov.br](http://www.cetesb.sp.gov.br) - acessado em 03/02/2008.
- CHAGAS, A. C. S. "Controle de parasitas utilizando extratos vegetais". *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Parasitologia Veterinária*. Ouro Preto – MG, 2004.
- CHASIN, A. A. M.; CHASIN, M. & SALVADOR, M. C. "Validação de métodos cromatográficos em análises toxicológicas". *Revista Farmácia Bioquímica*, **30**: 49, 1994.
- CHASIN, A. A. M.; NASCIMENTO, E. S.; RIBEIRO-NETO, L. M.; SIQUEIRA, M. E. P. B.; ANDRAUS, M. H.; SALVADORI, M. C.; FERNÍCOLA, N. A. G.; GORNI, R. & SALCEDO, S. "Validação de métodos em análises toxicológicas: uma abordagem geral". *Revista Brasileira Toxicologia*, **11**: 1, 1998.
- CHIRON, S.; ALBA, A. F.; RODRIGUES, A. & CALVO, E. G. "Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art" *Water Research*, **34**: 366, 2000.

- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F. & LITTER, M. I. Processos avançados de oxidação para la eliminación de contaminantes. In: BLESA, M. A. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. La Plata: Digital Graf., 2001.
- DOONG, R.A. & CHANG, W.H. "Photoassisted iron compound catalytic degradation of organophosphorous pesticides with hydrogen peroxide". *Chemosphere*, **37**: 2563, 1998.
- DÓREA, H. S. & LOPES, W. G. "Aplicação da técnica de dispersão da matriz em fase sólida (DMFS) na análise de pesticidas em quiabo por CG/EM". *Química Nova*, **27**: 892, 2004.
- FALLMANN, H.; KRUTZER, T.; BAUER, R.; MALATO, S. & BLANCO, J. "Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides", *Catalysis Today*, **54**: 309, 1999.
- FENTON, H.J.H. "Oxidation of tartaric acid in presence of iron", *Journal Chemical Society*, **65**: 899, 1894.
- FLORIAN, D. & KNAPP, G. "High-temperature, microwave-assisted UV digestion: A promising sample preparation technique for trace element analysis", *Analytical Chemistry*, **73**: 1515, 2001.
- FURLONG, J. "Controle do carrapato dos bovinos na Região Sudeste do Brasil". *Cad. Téc. Esc. Vet. UFMG*, **8**: 49, 1993.
- GARP – ASSOCIAÇÃO GRUPO DE ANÁLITAS DE RESÍDUOS DE PESTICIDA. "Manual de resíduos de pesticidas em alimentos" (apostila), 1999.
- GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; MALATO, S.; CACERES, J.; BAUER, R. & FERNÁNDEZ-ALBA, A.R. "Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants", *Chemosphere*, **50**: 71, 2003.
- GOGATE, P.R. & PANDIT, A.B., "A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods". *Advances in Environmental Research*, **8**: 553, 2004.
- GOLIMOWSKI, J. & GOLIMOWSKA, K. "UV-Photooxidation as pre-treatment step in inorganic analysis of environmental samples", *Analytica Chimica Acta*, **325**: 111, 1996.
- GONZALES, J C. "O controle do carrapato do boi". *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Parasitologia Veterinária*. Ouro Preto – MG, 2004.

- GOUVEIA, S. T.; SILVA, F. V.; COSTA, L. M.; NOGUEIRA, A. R. A. & NÓBREGA, J. A. "Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations" *Analytica Chimica Acta*, **445**: 269, 2001.
- GROMBONI, C. F.; KAMOGAWA, M. Y.; SOUZA, G. B.; NÓBREGA, J. A. & NOGUEIRA, A. R. A. "Degradação foto-oxidativa do carrapaticida clorofenvinfós". *Livro de resumos do XIV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química Araraquara-São Carlos-Ribeirão Preto*, São Carlos – SP, 2003.
- GUÉGUEN, C.; BELIN, C.; THOMAS, B. A.; MONNA, F.; FAVARGER, P.Y. & DOMINK, J. "The effect of freshwater UV-irradiation prior to resin preconcentration of trace metals", *Analytica Chimica Acta*, **386**: 155, 1999.
- HORIKOSHI, S.; HIDAKA, H. & SERPONE, N., "Environmental remediation by an integrated microwave/UV-illumination method II. Characteristics of a novel UV-Vis-microwave integrated irradiation device in photodegradation process", *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, **153**: 185, 2002.
- HUSTON, P. L. & PIGNATELLO, J. J. "Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction", *Water Research*, **33**: 1238, 1999.
- KAMOGAWA, M. Y. & NOGUEIRA, A.R.A. "Aplicação conjunta das radiações microondas e ultravioleta na decomposição de compostos orgânicos". *Livro de resumos do 12º Encontro Nacional de Química Analítica*. São Luis – MA, 2003.
- KAMOGAWA, M. Y. *Utilização conjunta de radiação ultravioleta e microondas para preparo de amostras*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2004. Tese de doutorado, 125 p.
- KATSUMATA, H.; KANECO, S.; SUZUKI T.; OHTA, K. & YOBIKO, Y., "Degradation of linuron in aqueous solution by the photo-Fenton reaction" *Chemical and Engineering Journal*, **108**: 269, 2005.
- KINGSTON, H. M. S. & HASWELL, S. J., *Microwave-enhanced chemistry – Fundamentals, sample preparation and applications*, Washington DC, American Chemical Society, 1997.
- KLÁN, P.; LITERÁK, J. & HÁJEK, M. "The electrodeless discharge lamp: a prospective tool for photochemistry", *Journal of Photochemistry and Photobiology a: Chemistry*, **128**: 145, 1999.

- KLÁN, P.; HÁJEK, M. & CÍRKVA, V., "The electrodeless discharge lamp: a prospective tool for photochemistry, The microwave photochemistry reactor", *Journal of Photochemistry and Photobiology a: Chemistry*, **140**: 185, 2001.
- KRUTLZLER, T. & BAUER, R., "Optimization of a Photo-Fenton prototype reactor", *Chemosphere*, **38**: 2517, 1999.
- LAAT, D.J.; GALLARD, H.; ANCELIN, S. & LEGUBE, B., "Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and Fe(II) or Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", *Chemosphere*, **39**:2693, 1999.
- LANÇAS, F. M. *Extração em fase sólida (SPE)*. 1ª ed., São Carlos, Rima, 2004.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E. & BRAUN, A. M. "Photochemical processes for water treatment". *Chemical Reviews*, **93**: 671, 1993.
- LEITE, F. *Validação em análise química*. 1ª ed., Campinas, Átomo Ltda, 1996.
- LIPCZYNSKA-KOCHANY, E.; APRAH, G. & HARMS, S. "Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction". *Chemosphere*, **30**: 9, 1995.
- LITERÁK, J. & KLÁN, P., "The electrodeless discharge lamp: a prospective tool for photochemistry, Part 2. Scope and limitation", *Journal of Photochemistry and Photobiology a: Chemistry*, **137**: 29, 2000.
- LU, M. C.; ROAM, G. D.; CHEN, J. N. & HUANG, C. P. "Photocatalytic oxidation of dichlorvos in the presence of hydrogen peroxide and ferrous ion". *Water Research*, **30**: 29, 1994.
- MARGNI, M.; ROSSIER, D.; CRETTEZ, P. & JOLLIET, O. "Life cycle impact assessment of pesticides on human health and ecosystems". *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **93**: 379, 2002.
- MARTINS, J.R "Manejo da Resistência aos carrapaticidas". *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Parasitologia Veterinária*. Ouro Preto – MG, 2004.
- MOKRINI, A.; OUSSE, D. & ESPLUGAS, E. "Oxidation of aromatic compounds with UV Radiation, Ozone, Hydrogen Peroxide", *Water Science and Technology*, **35**: 95, 1997.
- MORRISON, R. & BOYD, R. *Química Orgânica*, 12ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.
- NAFFRECHOUX, E.; CHANOUS, S.; PETRIER, C. & SUPTIL, J., "Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter", *Ultrasonics Sonochemistry*, **7**:255, 2000.



- NOGUEIRA, R. F. P. & GUIMARÃES, J. R. "Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system". *Water Research*, **34**:895, 2000.
- NOGUEIRA, R. F. P. & JARDIM, W. F. A "Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental". *Química Nova*, **21**:69, 1998.
- NOGUEIRA, R. F. P. & JARDIM, W. F. "Photodegradation of water contaminants using potassium ferrioxalate". *Journal of Advanced and Oxidation Technology*, **4**:1, 1999.
- PIGNATELLO, J. J. "Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup> - catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide". *Environmental Science Technology*, **26**: 944, 1992.
- POLEZI, M. *Aplicação de processo oxidativo avançado (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso*. Campinas, Programa de Pós-Graduação em Química – Unicamp, 2003. Dissertação de Mestrado, 97p.
- SCHRÖDER, H. F. "Characterization and monitoring of persistent toxic organics in the aquatic environment", *Water Science Technology*, **38**: 151, 1997.
- SEDLAK, D. L. & ANDREN, A. W. "Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals". *Environmental Science Technology*, **25**: 1419, 1991.
- SEDLAK, D. L. & ANDREN, A. W. "Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent". *Environmental Science Technology*, **25**: 777, 1991.
- SMITH, F.E. & ARSENAULT, E.A. "Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry – review", *Talanta*, **43**: 1207, 1996.
- SOUZA, K.V.; TAUCHERT, E.; LIMA, L.; SOTTORIVA, P.; CERRI, J. A.; SALES, L.M.; KUNTZ, A. & ZAMORA, P.P., "Descoloração de corantes têxteis via processo combinados", *Livro de resumos 11º Encontro nacional de química analítica*. Campinas - SP, 2001, AB-90.
- SOTTORIVA, P.R.; RODRIGUES, M.B.; KUNZ, A. & ZAMORA, P.P., "Degradação de corantes reativos via processo fotoquímico assistido por peróxido de hidrogênio", *Livro de resumos 11º Encontro nacional de química analítica*. Campinas - SP, 2001, AB-88.
- SPACEK, W.; BAUER, R. & HEISLER, G., "Heterogeneous and homogeneous wastewater treatment – comparison between photodegradation with TiO<sub>2</sub> and the Photo-Fenton reaction", *Chemosphere*, **30**: 477, 1995.

- TANG, W. Z. & CHEN, R. Z. "Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/iron powder system". *Chemosphere*, **32**:947, 1996.
- TEIXEIRA, C. P. A. B., "Introdução a conceitos teóricos e práticos sobre processos oxidativos avançados". I Escola de Química Ambiental do IQ-UNICAMP, 26-30/07/2004.
- TERMORSHUIZEN, F.; GARSSEM, J.; NORVAL, M. & KOULA, L., "A review of studies on the effects of ultraviolet irradiation on the resistance to infections: evidence from rodent infection models and verification by experimental and observational human studies", *International Immunopharmacology*, **2**: 263, 2002
- TITUS, M. P.; MOLINA, V. G.; BANÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J. & ESPULGAS, S., "Degradation of chlorphenols by means of advanced oxidation processes: a general review", *Applied Catalysis B : Environmental*, **47**: 219, 2004.
- TOLOSA, I.; READMAN, J. W. & MEE, L. D. "Comparison of the performance of solid-phase extraction techniques in recovering organophosphorus and organochlorine compounds from water". *Journal of Chromatography A*, **725**: 93, 1996.
- XU, Y., "Comparative studies of the Fe<sup>3+/2+</sup> - UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-UV, TiO<sub>2</sub>-UV/vis systems for the decolorization of a textile dye X-3B in water", *Chemosphere*, **43**:1103, 2001.
- WANG, G.S.; HSIEH, S.T. & HONG, C.S., "Destruction of humic acid in water by uv light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide", *Water Research*, **34**: 3882, 2000.
- WÜRFELS, M.; JACKWERTH, E. & STOEPLER, M., "Residues from biological materials after pressure decomposition with nitric acid. Part 1. Carbon conversion during sample decomposition", *Analytica Chimica Acta*, **226**: 1, 1989.
- ZEPP, R. G.; FAUST, B.C. & HOIGNÉ, J. "Hydroxyl radicals formation in aqueous reactions (pH3-8) of iron (II) with hidrogen peroxide: the photo-Fenton reaction". *Environmental Science Technolgy*, **26**: 313, 1992.