



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

GABRIEL ARAÚJO ROMANIUC

**PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA APLICADOS AO TRATAMENTO  
DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM AGROTÓXICOS**

JOÃO PESSOA

2019

GABRIEL ARAÚJO ROMANIUC

**PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA APLICADOS AO TRATAMENTO  
DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM AGROTÓXICOS**

Monografia de graduação  
apresentada ao Centro de Tecnologia, da  
Universidade Federal da Paraíba, como  
requisito parcial para a obtenção de título  
de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Raul Rosenhaim

JOÃO PESSOA

2019

## FICHA CATALOGRAFICA

### Catálogo na publicação Seção de Catálogo e Classificação

R758p Romaniuc, Gabriel Araujo.

Processos de oxidação avançada aplicados ao tratamento de águas contaminadas com agrotóxicos / Gabriel Araujo Romaniuc. - João Pessoa, 2019.  
52 f. : il.

Orientação: Raul Rosenhaim.  
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Agrotóxicos. 2. Oxidação Avançada. 3. Tratamento de Efluentes. I. Rosenhaim, Raul. II. Título.

UFPB/BC

# FOLHA DE APROVAÇÃO



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
COORDENAÇÃO DO CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL  
Campus I – Cidade Universitária – João Pessoa/PB



## ATA DE DEFESA PÚBLICA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos 30 dias do mês de Setembro de 2019, às 14h:00min foi realizada, na Sala de Reuniões do DECA, do Centro de Tecnologia – CT, a defesa pública do TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO do discente GABRIEL ARAUJO ROMANIUC, mat. nº 11411530, cujo projeto de pesquisa intitula-se: “PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA APLICADOS AO TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM AGROTÓXICOS”. A Banca Examinadora foi constituída pelo orientador, Prof. Dr. RAUL ROSENHAIM, pelo Prof. Dr. RENNIO FELIX DE SENA e pelo Prof. Dr. JOSÉ SOARES, que emitiu o seguinte parecer:

Orientadora Prof. Dr. RAUL ROSENHAIM \_\_\_\_\_ Nota: 10,0  
1º Avaliador(a) Prof. Dr. RENNIO FELIX DE SENA \_\_\_\_\_ Nota: 10,0  
2º Avaliador(a) Prof. Dr. JOSE SOARES \_\_\_\_\_ Nota: 10,0

Foi aprovado com média GERAL 10,0 ( Dez )


Eu, Prof. Dr. RAUL ROSENHAIM, orientador (a) do TRABALHO FINAL DE CURSO, lavrei a presente ata que segue por mim assinada e pelos demais membros da Banca Examinadora.


  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. RAUL ROSENHAIM

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. RENNIO FELIX DE SENA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. JOSÉ SOARES

De acordo:

  
\_\_\_\_\_  
Secretário CCQI

  
\_\_\_\_\_  
Coordenação CCQI

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Maria da Luz e David por terem sempre apoiado minhas decisões e ideias, por todo sacrifício que fizeram para proporcionar toda a educação e discernimento que tenho hoje, a todo amor e cuidado que tiveram comigo, nada disso seria possível sem eles e serei eternamente grato por tudo o que fizeram por mim.

A Wanessa por todo amor, amizade e companheirismo, por ser esse exemplo de pessoa para mim e estar comigo nos melhores e mais importantes momentos da minha vida.

Aos amigos que fiz durante a graduação Ailson, Debora, Elielson, Karina, Lucas, Tulio e Vinícius agradeço pela amizade e apoio nos momentos difíceis que passamos juntos durante a graduação.

Aos professores Raul e Rennio pela oportunidade que me ofereceram na pesquisa científica, que mudou completamente minha graduação e toda orientação durante minha trajetória na universidade.

A todos os colegas de laboratório: Alexandre, Debora, Esther, Juliana Dantas, Segundo e Wendell, pelo apoio no trabalho e amizade.

À coordenação de Química Industrial, e principalmente a Erson por todo apoio e sinceridade na disposição em tudo que faz pelos alunos de química industrial.

## RESUMO

Em um país tropical como o Brasil é bastante difícil produzir alimentos em escala comercial sem a realização de um controle efetivo de insetos/pragas, sobretudo nas chamadas 'culturas de importância econômica' como soja, milho, algodão e outras, porém o uso crescente e indiscriminado de defensivos agrícolas pode provocar um impacto no ambiente, a contaminação das águas superficiais e subterrâneas é um desses problemas, diante disso surgiu a necessidade de tratar esse efluente para fins e reúso. Inseticidas são amplamente utilizados na agricultura para controle de pragas no Brasil, o inseticida estudado nesta pesquisa é aplicado no controle de lagartas e outros insetos, nas culturas de algodão, batata, hortícolas, milho, soja, tomate e trigo. Esse trabalho propôs, a descontaminação do efluente reproduzido sinteticamente em laboratório, contaminado em uma concentração de 45 mg/L com um inseticida de princípio ativo METOMIL, por processos de oxidação avançada (POA's): Foto-peroxidação (UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Foto-fenton (UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ Fe<sup>2+</sup>), Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ Fe<sup>2+</sup>) e Peroxidação (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Amostras de efluente contaminados, foram testadas em diferentes condições operacionais buscando melhores resultados de desempenho na degradação. No tratamento por processos de foto-peroxidação foram feitos testes em pH natural da solução e variando o pH da amostra em uma faixa de 4 a 7, as amostras foram totalmente descontaminadas em um período de 20 a 75 minutos, sendo observado que o processo oxidativo com a adição do peróxido de hidrogênio funciona melhor em pH mais ácido. Nos testes nos quais foi aplicado o foto-fenton, foram variadas as proporções de FeSO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, conseguindo degradar totalmente o inseticida entre 20 minutos e 110 minutos dependendo da proporção aplicada. O fenton e peroxidação que foram feitos sem a presença da luz UV não conseguiram degradar o contaminante presente na amostra. Chegando-se a conclusão que a utilização dos tratamentos de foto-peroxidação e foto-fenton empregados na remoção do inseticida é eficiente e uma ótima alternativa de baixo custo para o reúso dessas águas contaminadas.

**Palavras-chave:** Agrotóxicos. Oxidação Avançada. Tratamento de Efluentes.

## ABSTRACT

In a tropical country like Brazil it is quite difficult to produce food on a commercial scale without effective insect / pest control, especially in so-called 'crops of economic importance' such as soybean, corn, cotton and others, but the growing irresponsible use of agrochemicals can have an impact on the environment, contamination of surface and groundwater is one of these problems, In view of this the need arose to treat this effluent for purposes and reuse. Agrochemicals are widely used in pest control agriculture in Brazil, the insecticide studied in this research is applied in the control of caterpillars and other insects in plantations of cotton, potato, vegetables, corn, soybeans, tomatoes and wheat. This work proposed, the decontamination of synthetically laboratory reproduced effluent contaminated at a concentration of 45 mg/L with an insecticide who have the active principle METHOMYL by advanced oxidation processes (AOP's): Photo-peroxidation (UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Photo-fenton (UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ Fe<sup>2+</sup>), Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ Fe<sup>2+</sup>) and Peroxidation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Contaminated effluent samples were tested under different operating conditions for better degradation performance results. In the treatment by photo-peroxidation processes tests were done at natural pH of the solution and varying the pH of the sample in a range of 4 to 7, the samples were totally decontaminated in a period of 20 to 75 minutes, being observed that the oxidative process with the addition of hydrogen peroxide it works better at more acidic pH. In the tests in which photo-fenton was applied, the proportions of FeSO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were varied, completely degrading the insecticide between 20 minutes and 110 minutes depending on the proportion applied. The fenton and peroxidation that were done without UV light failed to degrade the contaminant present in the sample. It is concluded that the use of photo-peroxidation and photo-fenton treatments used for insecticide removal is efficient and a great low cost alternative for the reuse of these contaminated waters.

**Keywords:** Pesticides. Advanced Oxidation. Wastewater Treatment

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Classes toxicologias e suas respectivas cores de faixa.....	17
Figura 2 - Fórmula estrutural do metomil.....	17
Figura 3: Vias de contaminação do ambiente aquático por defensivos agrícolas.....	19
Figura 4 - Foto-reator, visão externa e interna.....	28
Figura 5- Espectrofotômetro SHIMADZU, modelo UV-mini-1240.....	33
Figura 6 – Espectro de varredura do inseticida.....	33
Figura 7 – Curva de calibração da solução de inseticida em uma faixa de 0 a 50mg/L....	34
Figura 8 – Desempenho do Foto-reator em 2017 e 2018.....	35
Figura 9 – Resultados dos ensaios de foto-peroxidação H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV.....	36
Figura 10 – Resultados do POA em diferentes pH.....	37
Figura 11 – Resultado do POA em pH 7 com adição de peróxido de hidrogênio.....	38
Figura 12 - Resultado do POA em pH 6 com adição de peróxido de hidrogênio.....	38
Figura 13 - Resultado do POA em pH 5 com adição de peróxido de hidrogênio.....	39
Figura 14 - Resultado do POA em pH 4 com adição de peróxido de hidrogênio.....	40
Figura 15 – Resultados dos ensaios de Foto-Fenton H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV + Fe <sup>2+</sup> .....	41
Figura 16 – Resultados do teste do inseticida + UV-C.....	42
Figura 17 - Fenton e Peroxidação.....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentrações médias em mg/L <sup>-1</sup> de agrotóxicos carbamatos em águas superficiais bruta e tratada do rio Branco em amostras coletadas no período seco e no chuvoso (quantificadas por CLAE) .....	20
Tabela 2 - Potenciais redox de alguns agentes oxidantes usados no tratamento de águas e efluentes.....	22
Tabela 3 – Composição do inseticida. ....	27
Tabela 4 - Propriedades físicas e químicas.....	27
Tabela 5 – Equipamentos utilizados no desenvolvimento da pesquisa. ....	28
Tabela 6 – Variações do tratamento utilizando o processo com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV.....	29
Tabela 7 – Ensaio de oxidação avançada em diferentes pH.....	30
Tabela 8 –Ensaio de oxidação avançada em diferentes pH com dosagens de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	30
Tabela 9 – Variações do tratamento utilizando o processo de Foto-Fenton.....	31
Tabela 10 - Fenton e Peroxidação.....	32
Tabela 11 – Análises feitas para estimar a perda de eficiência do reator.....	32
Tabela 12 – Absorbância dos padrões empregados na curva de calibração da amostra...	34
Tabela 13 – Desempenho do Foto-reator em 2017 e 2018.....	48
Tabela 14 - Resultados dos ensaios de foto-peroxidação H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV.....	48
Tabela 15 – Resultados do POA em diferentes pH.....	48
Tabela 16 – Resultado do POA em pH 7 com adição de peróxido de hidrogênio.....	49
Tabela 17 - Resultado do POA em pH 6 com adição de peróxido de hidrogênio.....	50
Tabela 18 - Resultado do POA em pH 5 com adição de peróxido de hidrogênio.....	50
Tabela 19 - Resultado do POA em pH 4 com adição de peróxido de hidrogênio.....	51
Tabela 20 – Resultados dos ensaios de Foto-Fenton H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV + Fe <sup>2+</sup> .....	51
Tabela 21 – Resultados do teste do inseticida + UV-C.....	52
Tabela 22 - Fenton e Peroxidação.....	52

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	15
2.1	OBJETIVO GERAL.....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEORICA</b> .....	16
3.1	AGROTÓXICOS.....	16
3.1.1	<b>Metomil</b> .....	17
3.2	CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA POR AGROTÓXICOS.....	18
3.3	PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO.....	20
3.3.1	<b>Foto-Peroxidação (UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b> .....	23
3.3.2	<b>Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ Fe<sup>2+</sup>)</b> .....	24
3.3.3	<b>Foto-Fenton (UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ Fe<sup>2+</sup>)</b> .....	25
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTAL</b> .....	27
4.1	MATERIAIS E REAGENTES.....	27
4.1.1	<b>Solução estoque do inseticida</b> .....	27
4.1.2	<b>Equipamentos</b> .....	28
4.1.3	<b>Foto-reator</b> .....	28
4.1.4	<b>Reagentes</b> .....	29
4.2	MÉTODOS.....	29
4.2.1	<b>POA em pH natural da solução (UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b> .....	29
4.2.2	<b>POA em diferentes pH (UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b> .....	30
4.2.2.1	<b>POA sem a adição de peróxido de hidrogênio</b> .....	30
4.2.2.2	<b>POA com a adição de peróxido de hidrogênio</b> .....	30
4.2.3	<b>Ensaio do processo Foto-Fenton (UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ Fe<sup>2+</sup>)</b> .....	31
4.2.4	<b>Ensaio do processo Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ Fe<sup>2+</sup>) e Peroxidação (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b> .....	31
4.2.5	<b>Eficiência do foto-reator</b> .....	32
4.2.6	<b>Método analítico</b> .....	32
4.2.7	<b>Varredura do inseticida</b> .....	33
4.2.8	<b>Curva de calibração</b> .....	34
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	35
5.1	JUSTIFICATIVA PARA PERDA DE EFICIÊNCIA DO FOTO-REATOR.....	35
5.2	AVALIAÇÃO DO POA EM PH NATURAL DA SOLUÇÃO.....	36
5.3	AVALIAÇÃO DO POA EM DIFERENTES PH.....	36
5.3.1	<b>POA sem a adição de peróxido de hidrogênio</b> .....	36
5.3.2	<b>POA com a adição de peróxido de hidrogênio</b> .....	37

5.3.2.1	Em pH 7 .....	37
5.3.2.2	Em pH 6 .....	38
5.3.2.3	Em pH 5 .....	39
5.3.2.4	Em pH 4 .....	39
5.4	AVALIAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON ( $H_2O_2 + UV + Fe^{2+}$ ).....	40
5.5	INSETICIDA + UV-C.....	41
5.6	FENTON E PEROXIDAÇÃO .....	42
6	CONCLUSÃO.....	44
	REFERÊNCIAS.....	46
	ANEXO .....	48

## 1 INTRODUÇÃO

Em um país tropical como o Brasil é bastante difícil produzir alimentos em escala comercial sem a realização de um controle efetivo de insetos/pragas, sobretudo nas chamadas ‘culturas de importância econômica’ como soja, milho, algodão e outras.

Um dos maiores consumidores mundiais de praguicidas é o Brasil, que gasta anualmente mais de 2 bilhões de dólares com a comercialização destes venenos. E é o terceiro maior consumidor, após os E.U.A., França/Japão. 50 % da comercialização de agrotóxicos da América Latina, (herbicidas, fungicidas, inseticidas, acaricidas, nematicidas, etc.) é realizada no Brasil. A Organização Mundial da Saúde – OMS estimou que, só em 1985, ocorreram 3 milhões de intoxicações agudas por agrotóxicos, com 220 mil mortes. Neste ano, o número calculado de casos de câncer por resíduos em alimentos foi da ordem de 200 mil. E no Brasil, de 1985 a 1993, foram registrados 22.499 casos com 742 mortes. Um estudo científico feito pelo Instituto Biológico de São Paulo revelou que uma média de 40 % das amostras de produtos hortícolas e cereais pesquisadas na CEAGESP estavam contaminadas com resíduos de agrotóxicos, e alguns destes pesticidas encontrados são proibidos (Tagliari, 1999, p. 13).

Vale ressaltar que os resíduos não se encontram apenas nos alimentos *in natura*, alimentos processados pela indústria e que fazem uso de ingredientes como trigo, milho e soja; exemplos deste tipo de alimentos são biscoitos, salgadinhos, pães, cereais matinais, lasanhas, pizzas e afins. Carnes e leites de animais podem apresentar resíduos se forem animais que se alimentem de ração com traços de agrotóxicos (INCA, 2015).

Segundo (Sarana Héren e Ribeiro, 2016) a realidade é preocupante, pois além de todos os efeitos maléficos de agrotóxicos já comprovados, em relação à saúde humana, evidencia-se mais um: os prejuízos causados à microbiota humana pela ingestão de resíduos de agrotóxicos, depois do nascimento e da exposição ao meio ambiente, é a alimentação o principal fator de interferência no desenvolvimento da microbiota intestinal.

O leite materno tem gerado inúmeras discussões e preocupações no ramo da saúde humana desde o ano de 2011, quando foi publicado o estudo da pesquisadora Danielly Cristina de Andrade Palma, provando a existência de resíduos de agrotóxicos no leite humano de mães residentes em Lucas do Rio Verde – MT (Sarana Héren e Ribeiro, 2016, p. 13).

Em países da baixa renda que não possuem estrutura organizacional, que possa gerenciar de forma eficaz os riscos, e que não possa impor aos agricultores que têm apenas um conhecimento e consciência limitados sobre o uso adequado de produtos químicos perigosos ou outros usuários, o uso de pesticidas e os riscos que eles trazem é um grande problema (Praneetvatakul *et al.*, 2013, p. 104).

Segundo (Verônica Flores *et al.*, [s.d.], p. 112), uma vez no solo, os pesticidas podem ser transportados em grandes quantidades, pelas águas das chuvas, podendo atingir, principalmente, águas superficiais como rios e lagos. Os pesticidas podem também se infiltrar no solo, atingindo as águas subterrâneas e ser encontrados em poços utilizados para abastecimento de água para uso doméstico ou animal. A importância relativa dessas duas formas de transporte depende, em grande parte, do tipo de solo e do relevo da região (apud RIGITANO & BARBOSA, 1994, p.955-960).

No Brasil a presença de setores agropecuários e industriais próximos as bacias hidrográficas, que alimentam o sistema de mananciais responsáveis pelo abastecimento das estações de tratamento de águas (ETA's) para consumo humano, podem ocasionar contaminações por agrotóxicos, e outros elementos químicos, afetando a saúde da população.

Embora o tratamento nas estações de tratamento de águas (ETAs) atenuem a carga destes contaminantes na água, não há a eliminação total dos mesmos, tornando-se necessário a utilização de poderosos oxidantes como o peróxido de hidrogênio, que já são usados em estações de tratamento de efluentes (ETEs). Além desses oxidantes em sua forma natural, processos que usam a sua combinação com outros reagentes também podem ser empregados. Estes tratamentos são chamados de Processos de Oxidação Avançada (POAs), e como exemplo, podemos citar os processos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Foto-Fenton e Fenton.

Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido extensivamente estudados devido ao seu potencial como alternativas ou complementos aos processos convencionais de tratamento de efluentes, uma vez que os radicais hidroxila gerados são altamente reativos e pouco seletivos, podendo atuar na oxidação química de uma vasta gama de substâncias (S. Melo, A. Trovó e Nogueira, 2009).

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o processo de fotoperoxidação e fotocatalise de águas contaminadas por agrotóxico, utilizando peróxido de hidrogênio, sulfato de ferro II, e como fotocatalisadores as lâmpadas de UV de vapor de mercúrio.

Para esta pesquisa foi manufacturado um reator fotocatalítico de bancada onde os ensaios oxidativos avançados ocorreram, foi utilizado um pesticida adquirido em comercio local, cujo princípio ativo é o Metomil, com classificação toxicológica I (Extremamente tóxico) de acordo com a ANVISA, e classificação do potencial de periculosidade ambiental II (Muito perigoso ao meio ambiente) pelo IBAMA, pertencente ao grupo químico Metilcarbamato de oxima.

Amostras de efluente contaminados por esse inseticida foram reproduzidos sinteticamente em laboratório para proceder com os tratamentos propostos e a diminuição da concentração ao longo do tempo foi quantificada utilizando um espectrofotômetro.

Este processo avançado de oxidação permitirá a maior potabilidade das águas destinadas ao consumo humano, adequando melhor as características físico-químicas e microbiológicas aos padrões exigidos pela legislação. Desta forma, nossos interesses estão voltados o aumento da eficiência de tratamento das águas destinadas ao consumo humano (potável), promovendo assim, a sustentabilidade do setor e a redução dos impactos ao meio ambiente.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o desempenho de processos oxidativos avançados no tratamento de águas contaminadas pelo inseticida metomil, utilizando peróxido de hidrogênio, sulfato de ferro II, e como fotocatalisadores as lâmpadas de UV de vapor de mercúrio.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o tratamento terciário da água contaminada pelo agrotóxico, através dos processos de Foto-peroxidação (UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Foto-fenton (UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ Fe<sup>2+</sup>), Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ Fe<sup>2+</sup>) e Peroxidação (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), avaliando a influência do tempo de residência, do pH e da concentração de peróxido de hidrogênio e/ou da quantidade de do catalisador suportado, na eficiência do processo;
- Submeter o inseticida à oxidação química com peróxido de hidrogênio;
- Comparar variações processo de oxidação avançada como foto-peroxidação (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV), foto-Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV) e Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) no que diz respeito à degradação e do inseticida;
- Avaliar a eficiência global dos processos aqui estudados no tratamento da água contaminada por agrotóxicos para fins de consumo humano.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 AGROTÓXICOS

A Lei Federal nº 7.802/89 (regulamentada pelo decreto nº 4.074/2002), em seu artigo 2, inciso 1, conceitua agrotóxico como um:

‘Produto e componente de processos físicos, químicos ou biológicos destinado ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.’

Os pesticidas podem ser classificados por diferentes critérios, estando estes relacionados à estrutura química, ao grau de toxicidade, periculosidade e ao grupo de organismos que os controlam.

Quanto à estrutura química, os pesticidas são agrupados em classes de substâncias, cujo princípio ativo é formado por estruturas moleculares semelhantes. São divididos em organoclorados, bipiridílios, clorofenoxiacéticos, organofosforados, carbamatos, piretróides, triazinas e triazinonas (HONÓRIO, 2013).

- Organoclorados – São compostos formados de carbono, com radicais de cloro. Derivam do clorobenzeno, ciclo-hexano ou do ciclodieno. Atualmente, têm uso restrito ou, até mesmo, proibido. O DDT é um exemplo deste grupo;
- Organofosforados – Também formados à base de carbono, estes compostos derivam do ácido fosfórico, tiofosfórico ou ditiofosfórico;
- Carbamatos – São derivados do ácido carbâmico;
- Piretróides – Estes compostos sintéticos se assemelham estruturalmente à piretrina, substância encontrada nas flores do *Chrysanthemum cinerariifolium*, popularmente conhecida como “flor de crisântemo”.

Figura 1 – Classes toxicológicas e suas respectivas cores de faixa.

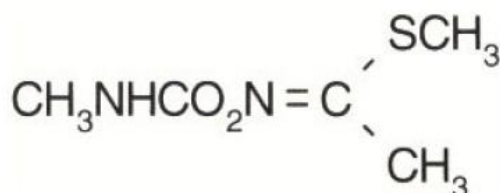
CLASSE	TOXICIDADE	COR DA FAIXA DE RÓTULO E BULA	PANTONE MATCHING SYSTEM (PMS)
I	EXTREMAMENTE TÓXICO	faixa vermelha	Vermelho PMS Red 199 C
II	PRODUTO ALTAMENTE TÓXICO	faixa amarela	Amarelo PMS Yellow C
III	PRODUTO MODERADAMENTE TÓXICO	faixa azul	Azul PMS Blue 293 C
IV	PRODUTO POUCO TÓXICO	faixa verde	Verde PMS Green 347 C

Fonte: GUIA N ° 12/2018, (ANVISA, 2018).

### 3.1.1 Metomil

Metomil (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S) também é amplamente utilizado como inseticida e acaricida e pertence ao grupo químico Metilcarbamato de oxina, de classe toxicológica I (extremamente tóxico). Sua ingestão diária aceitável (IDA) é de 0,02 mg/kg p. c (peso corporal) (Sarana Héren e Ribeiro, 2016). Esse praguicida é utilizado em aplicação foliar em culturas de algodão, batata, brócolis, couve, milho, repolho, soja, tomate e trigo (ANVISA).

Figura 2 - Fórmula estrutural do metomil.



Fonte: (ANVISA, 2015).

Segundo portaria nº 03, de 16 de janeiro de 1992 do Ministério da Saúde Secretaria de Vigilância Sanitária, enquadram-se como produtos agrotóxicos da classe I - Extremamente Tóxico:

- As formulações líquidas que apresentam DL 50 oral, para ratos, igual ou inferior a 20 mg / kg;
- As formulações sólidas que apresentam DL 50 oral, para ratos, igual ou inferior a 5 mg / kg;
- As formulações líquidas que apresentam DL 50 dérmica, para ratos, igual ou inferior a 40 mg / kg;

- As formulações sólidas que apresentam DL 50 dérmica, para ratos, igual ou inferior a 10 mg / kg.

Segundo a ficha de informações de segurança deste produto químico (“FISPq - FQ.028/02-08\_DP\_AG DU PONT DO BRASIL S.A.”, 2018) a classificação da substância de acordo com a Portaria n° 3, de 16 de janeiro de 1992 (ANVISA); Portaria Normativa n° 84, de 15 de outubro de 1996 (IBAMA):

- Classificação Toxicológica I - Extremamente tóxico (ANVISA);
- Classificação do Potencial de Periculosidade Ambiental II - Muito perigoso ao meio ambiente (IBAMA).

O metomil é um dos mais utilizados entre os carbamatos, introduzido em 1996 pela Du pont como inseticida com grande poder de alcance. Utiliza-se metomil como acaricida, controle de insetos e aranhas, tratamento foliar de frutos vegetais e no cultivo de algodão, bem como inseticida de contato (mata em contato direto com as espécies-alvo) e como inseticida sistêmico (é absorvido de a aplicação foliar ou aplicação no solo e é transportado para outras porções da planta) (Sarana Héren e Ribeiro, 2016).

### 3.2 CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA POR AGROTÓXICOS

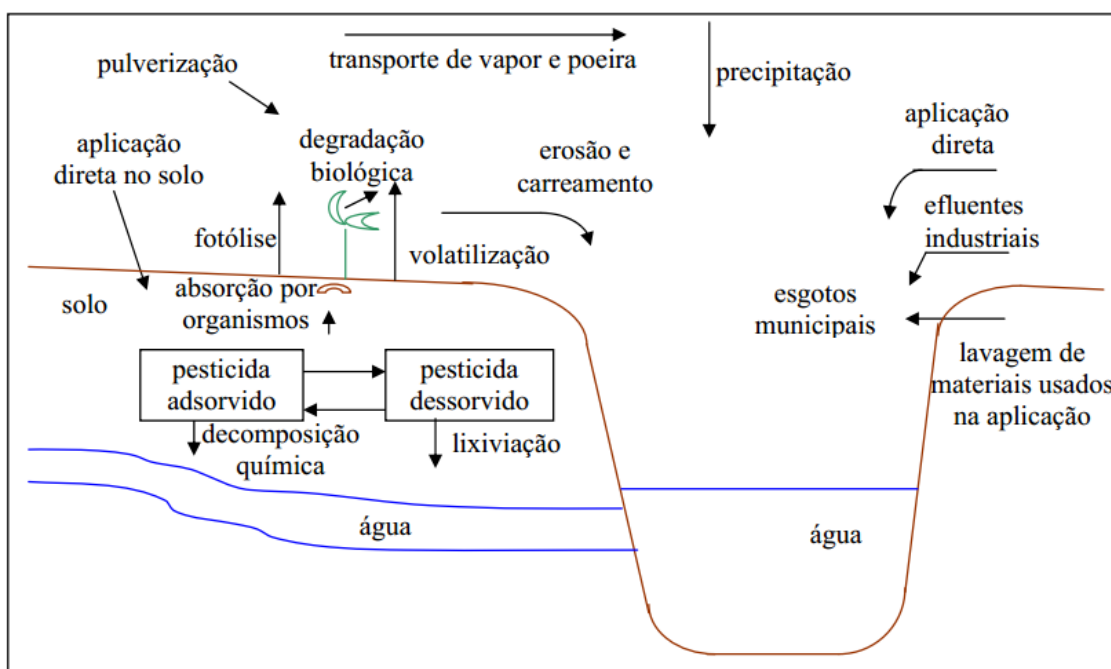
Os pesticidas podem ser degradados por vias químicas, fotólise ou ação de microrganismos, quando aplicados diretamente no solo. Entretanto, as moléculas com alta persistência (baixa taxa de degradação) podem permanecer no ambiente sem sofrer qualquer alteração. Essas moléculas podem ser adsorvidas nas partículas do solo, desorvidas a partir dessas mesmas partículas, sofrer lixiviação (lavagem do solo pela água da chuva) e atingir os lençóis subterrâneos ou, ainda, serem levadas para águas superficiais. Nos ambientes aquáticos, os pesticidas podem sofrer adsorção (ligar-se ao sedimento por interações químicas e físicas) ou desorção das partículas de sedimentos. Podem ser degradados por via química, biológica ou fotólise, além de serem volatilizados. No ar, as moléculas na forma de gás ou de vapor podem ser transportadas por muitos quilômetros, atingindo áreas muito distantes da região de aplicação (SANCHES, 2003, p. 56).

Segundo um documento publicado pela EMBRAPA por (Oliveira-Filho, 2002) publicou um documento que esclarece há diferentes maneiras, além da lixiviação, pelas quais os ambientes aquáticos podem ser atingidos por defensivos agrícolas, sendo elas:

- Aplicação direta do produto no curso d'água para controle de plantas aquáticas, algas e moluscos;
- Pela deriva, durante a aplicação dos produtos na agricultura;
- Pela infiltração no solo;
- Pelo escoamento superficial.

Os defensivos agrícolas podem atingir o ambiente aquático por diferentes formas. A lixiviação pode acarretar na contaminação de águas subterrâneas. As águas superficiais podem ser contaminadas por carreamento; devido à erosão do solo; aplicação direta dos defensivos agrícolas; lançamento de efluentes industriais no manancial e devido à lavagem de materiais utilizados na aplicação dos defensivos agrícolas (Tateoka, 2014).

Figura 3 - Vias de contaminação do ambiente aquático por defensivos agrícolas.



Fonte: (Tateoka, 2014).

Em um trabalho onde os agrotóxicos presentes em águas superficiais do rio Branco em Roraima, a montante e a jusante da Estação de tratamento de água da cidade de Boa Vista e na água tratada (reservatórios) foram quantificados, utilizando técnica de cromatografia líquida de alta eficiência – CLAE, todas as amostras de águas superficiais coletadas no rio Branco, bruta e tratada, apresentaram ao menos um agrotóxico em nível

detectável, sendo que as análises do período de inverno apresentaram maior quantidade de pesticidas, observados na Tabela 1 (FILHO, 2013, p. 58).

Tabela 1 – Concentrações médias em mg/L<sup>-1</sup> de agrotóxicos carbamatos em águas superficiais bruta e tratada do rio Branco em amostras coletadas no período seco e no chuvoso (quantificadas por CLAE).

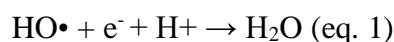
Agrotóxicos	Concentração (mg/L <sup>-1</sup> )	
	Verão	Inverno
Aldicarbe sulfona	2,26	9,1
Carbofurano	nd	9,68
Carbaril	2,18	10,5
Hidroxicarbofurano	0,24	nd
Metomil	4,78	12,32
Nafitol	nd	10,15

Fonte : (FILHO, 2013).

Segundo (Tateoka, 2014, p. 40), como o Brasil não possui valores máximos permitidos para o metomil, o limite máximo permitido pela legislação australiana é de 20 µg/L ( apud, NRMMC, 2011).

### 3.3 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são baseados na geração de radicais livres, em especial o radical hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ). Este radical possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos, ele reage de forma rápida e indiscriminada com muitos compostos orgânicos de diferentes formas, como por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. O resultado dessas reações é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando assim início a uma série de reações de degradação, que podem resultar em espécies inócuas, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , exemplificado na eq. 1 (Fioreze, Santos e Schmachtenberg, 2014).



Os POA são conhecidos pelo potencial de produzir radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), espécies altamente oxidantes, em quantidade suficiente para mineralizar matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Os radicais hidroxila podem ser obtidos a partir de oxidantes fortes, como  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$ , combinados ou não com irradiação (Polezi, 2003, p. 18).

Entre as vantagens dos processos oxidativos avançados estão:

- A inespecificidade dos POA's viabiliza a sua utilização para a degradação de substratos de qualquer natureza química, sendo destaque a degradação de contaminantes refratários e tóxicos, cujo tratamento biológico pode ser viabilizado através da oxidação avançada parcial (Gogate e Pandit, 2004);
- Na maioria dos casos, os POA's não geram resíduos, com exceção de alguns processos que podem envolver precipitação (óxidos férricos, por exemplo), é um fator relevante, uma vez que evita a execução de processos complementares de tratamento e disposição (Morais, 2005);
- Geralmente se consegue a mineralização completa (destruição) do contaminante;
- Os POA's podem ser aplicados para reduzir a concentração de compostos formados em etapas de pré-tratamento, como por exemplo, aromáticos halogenados formados durante a desinfecção convencional (TABRIZI & MEHRVAR, 2004);
- Servem para tratar contaminantes em concentração muito baixa (por exemplo, ppb) (Gogate e Pandit, 2004);
- Eliminam os efeitos sobre à saúde humana provocada por desinfetantes e oxidantes como o cloro.

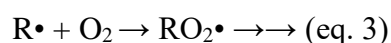
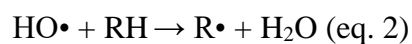
Os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) possuem propriedades adequadas para degradar todos os compostos orgânicos e reagir várias vezes mais rápido que oxidantes alternativos como o  $\text{O}_3$ . A tabela 2 apresenta os potenciais de oxidação algumas espécies, e pode-se observar que após o flúor, o radical livre  $\bullet\text{OH}$  é o oxidante que possui o maior potencial de oxidação (Domènech, Jardim e Litter, 2001).

Tabela 2 - Potenciais redox de alguns agentes oxidantes usados no tratamento de águas e efluentes.

Agente Oxidante	E <sup>0</sup> (V, 25 °C)
Flúor, F <sup>-</sup>	3,03
Radical hidroxila, <sup>•</sup> OH	2,80
Oxigênio (atômico), <sup>•</sup> O	2,42
Ozônio	2,08
Peroxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido Hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Fonte: (Domènech, Jardim e Litter, 2001).

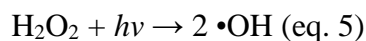
O radical hidroxila é um agente oxidante de curta duração e extremamente potente, capaz de oxidar compostos orgânicos principalmente por abstração de hidrogênio (eq. 2). Essa reação gera radicais orgânicos que, por adição de oxigênio molecular, produzem radicais peroxil (eq. 3). Esses intermediários iniciam reações térmicas (em cadeia) de degradação oxidativa, levando finalmente a dióxido de carbono, água e sais inorgânicos. Além da abstração do hidrogênio, a transferência de elétrons para os radicais hidroxila (eq. 4) constitui outro mecanismo de degradação oxidativa. A reação da eq. 4 combinada com uma subsequente transferência de prótons dificilmente pode ser diferenciada da eq. 2 (Legrini, Oliveros e Braun, 1993).



### 3.3.1 Foto-Peroxidação (UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

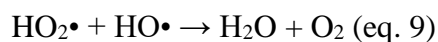
Entre os inúmeros processos de aplicação potencial para tratamento de água, aqueles que garantem a oxidação completa de poluentes orgânicos são de particular interesse, onde os níveis mais baixos de poluição são desejados. Processos oxidativos avançados que envolvem a geração de radicais hidroxila em concentrações relativamente altas no estado estacionário, a fim de afetar contaminantes orgânicos dissolvidos ou dispersos com alta eficiência. Esses processos implicam reações simples como a fotólise UV de peróxido de hidrogênio, ozônio, entre outros oxidantes fotoativos (Legrini, Oliveros e Braun, 1993).

Nesse processo, a radiação emitida por lâmpadas ultravioleta com comprimentos de onda abaixo de 400 nm é capaz de fotolizar a molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O mecanismo aceito para a fotólise do peróxido de hidrogênio é a clivagem da molécula em radicais hidroxila (•OH), como mostrado na equação 5 (Esplugas, 2002).



A fotólise do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se realiza quase sempre utilizando lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa e média pressão. São recomendadas lâmpadas com emissão máxima em 254 nm, mas como a absorção do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é máxima a 220 nm, seria mais efetivo o uso de lâmpadas de Xe/Hg, que são mais caras, mas que emitem num intervalo de 210-240 nm. É necessário estabelecer condições de fluxo turbulento para renovar continuamente a solução nas proximidades da fonte luminosa (Polezi, 2003).

O excesso de peróxido e com altas concentrações de •OH, ocorrem reações competitivas que produzem um efeito inibitório para a degradação. Os •OH são suscetíveis a recombinar-se ou de reagir de acordo com as seguintes equações:



As reações 6 e 9 consomem  $\bullet\text{OH}$  e diminuem a probabilidade de oxidação. Se deve determinar a quantidade ótima de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , para evitar um excesso que poderia retardar a degradação (Domènech, Jardim e Litter, 2001).

Em algumas aplicações, ácido é adicionado para baixar o pH do efluente e alterar o equilíbrio ácido carbônico-bicarbonato-carbonato, deslocando para a formação da forma mais ácida ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Este equilíbrio é importante, pois íons de carbonato e bicarbonato são conhecidos sequestradores de  $\bullet\text{OH}$ , provocando uma diminuição da eficiência do sistema (Polezi, 2003).

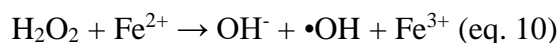
Sozinho o peróxido de hidrogênio não alcança bons resultados, entretanto, com o auxílio da radiação ultravioleta e/ou um catalisador torna-se um excelente oxidante. A taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxilas bem como depende da matéria orgânica presente e da quantidade de oxidante adicionada ao sistema, sendo estas apontadas como desvantagens da utilização do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Teodosio, 2015, p. 19).

### 3.3.2 Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ )

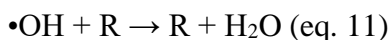
Os processos de tratamento de águas residuais da reação de Fenton são conhecidos por serem muito eficazes no remoção de muitos poluentes orgânicos perigosos da água. A principal vantagem é a destruição completa de contaminantes a compostos inofensivos, por exemplo,  $\text{CO}_2$ , água e inorgânicos sais. A reação de Fenton causa a dissociação do oxidante e a formação de radicais hidroxila altamente reativos que atacam e destroem os poluentes orgânicos (Neyens e Baeyens, 2003).

“Em 1894, H.J.H Fenton reportou que íons ferrosos promovem a oxidação de ácido maléico na presença de peróxido de hidrogênio. Seus trabalhos posteriores mostraram que a combinação entre ferro II e peróxido de hidrogênio são eficientes processos para oxidação de compostos orgânicos” (Brito, Borges e Silva, 2012, p. 42).

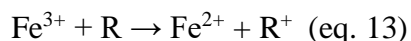
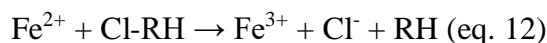
A Reação de Fenton consiste na reação redox de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalisada por  $\text{Fe}^{3+}$  (eq. 10), que leva à geração de um radical hidroxil para cada mol de peróxido de hidrogênio presente no meio (Brito, Borges e Silva, 2012).



Os íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) agem como catalizadores para a decomposição do peróxido de hidrogênio em meio ácido, gerando o radical hidroxil. Os radicais hidroxila formados podem atuar sob vários mecanismos diferentes, com adição nucleofílica, abstração de hidrogênio, substituição no anel, produzindo compostos oxidados. A atuação dos radicais hidroxila sobre substratos orgânicos pode ser genericamente representada pela equação 11.



A oxidação a partir do processo Fenton pode ocorrer de maneira direta, onde íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  podem reduzir ou oxidar diretamente a matéria orgânica (eq. 12 e 13), e indireta, onde há a formação do radical hidroxil (eq. 11) (Brito, Borges e Silva, 2012).



Porém, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode também atuar como sequestrador do radical hidroxil, formando o radical hidroperoxil ( $\text{HO}_2\bullet$ ), que possui menor potencial de redução ( $E^0 = 1,42 \text{ V}$ ) que o radical hidroxil, prejudicando assim o processo de degradação (eq. 14) (Brito, Borges e Silva, 2012).

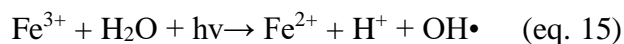


A potencialidade do uso desse processo para o tratamento de efluentes se deve principalmente à sua simplicidade, uma vez que a reação ocorre à temperatura e pressão ambientes e se aplica a uma grande variabilidade de compostos, além de o ferro ser o quarto elemento mais abundante da crosta (Fioreze, Santos e Schmachtenberg, 2014).

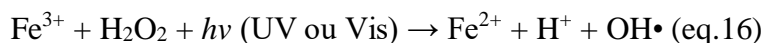
### 3.3.3 Foto-Fenton (UV + $\text{H}_2\text{O}_2$ + $\text{Fe}^{2+}$ )

O uso combinado de peróxido de hidrogênio, radiação UV com os íons  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  resulta no processo denominado foto-Fenton. Esta técnica produz uma quantidade superior de radicais hidroxil se comparado ao processo Fenton convencional ou a fotólise, promovendo assim altas taxas de degradação de poluentes (Gogate e Pandit, 2004).

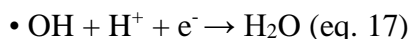
A combinação da aplicação da radiação UV a uma reação de Fenton e denominada de foto-fenton. A produção de radicais  $\bullet\text{OH}$ , é acelerada pela fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o que contribui para alcançar uma maior eficiência. Esse processo pode aumentar a eficiência de degradação dos compostos orgânicos, devido à contínua regeneração do ferro (II) via foto-redução do ferro (III) como mostrado na equação 15 (Teodosio, 2015).



Reação de Foto-Fenton, é menos favorecida que a Reação de Fenton, com uma constante  $k = 0,02 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  (a reação de Fenton possui  $k = 76 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  a  $30^\circ\text{C}$  e  $\text{pH} = 3,0$ ). Na prática, isso significa que, embora as duas reações ocorram concomitantemente em um meio racional, há a predominância de íons férricos, o que determina que o pH deve ser mantido abaixo de 4,0 para evitar a precipitação de oxi-hidróxidos férricos (Brito, Borges e Silva, 2012).



Uma faixa estreita de pH, entre 2,5 e 3,0 proporciona uma máxima eficiência de degradação. Esta faixa limitada é decorrência da precipitação de Fe (III) em valores de pH acima de 3, diminuindo drasticamente sua interação com peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, a produção de  $\bullet\text{OH}$ . Abaixo de pH 2,5 a velocidade de degradação também diminui apesar das espécies de ferro permanecerem solúveis, pois altas concentrações de  $\text{H}^+$  podem sequestrar radicais hidroxila de acordo com a Equação 17 (Brito, Borges e Silva, 2012).



## 4 EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS E REAGENTES

#### 4.1.1 Solução estoque do inseticida

O inseticida que foi usado nesta pesquisa foi adquirido no comércio local, o princípio ativo do inseticida é o METOMIL de concentração 215 g/L. Foi preparada uma solução estoque do inseticida, utilizando água destilada, com uma concentração de 10g/L.

Utilizando a solução estoque previamente preparada, foi feita a solução com concentração de 45mg/L que foi utilizada em todos os testes feitos no presente trabalho, composta apenas pelo inseticida e água destilada, e que possui pH igual a 5,85.

Tabela 3 – Composição do inseticida.

Nome Técnico	Concentração
Etanol	> 200 - 800 g/L
Metomil	215 g/L

Fonte: FISPq - Ficha de informações de segurança do produto químico.

Tabela 4 - Propriedades físicas e químicas.

Aspecto	Líquido límpido, de coloração levemente âmbar
pH	6,3 (solução aquosa a 1% a 20°C)
Ponto de fulgor	104 Pa (714 mmHg)
Inflamabilidade (sólido; gás)	Líquido inflamável
Limite inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade (Etanol)	Limite inferior: 3,3% limite superior: 19%
Solubilidade	Solúvel em água e metanol; parcialmente solúvel em hexano
Coefficiente de partição - n-octanol/água	Etanol: Log POW = -0,31 (EFSA, 2008) Methomyl Técnico: Log KOW = 1,24.

Fonte: FISPq - Ficha de informações de segurança do produto químico.

### 4.1.2 Equipamentos

Tabela 5 – Equipamentos utilizados no desenvolvimento da pesquisa.

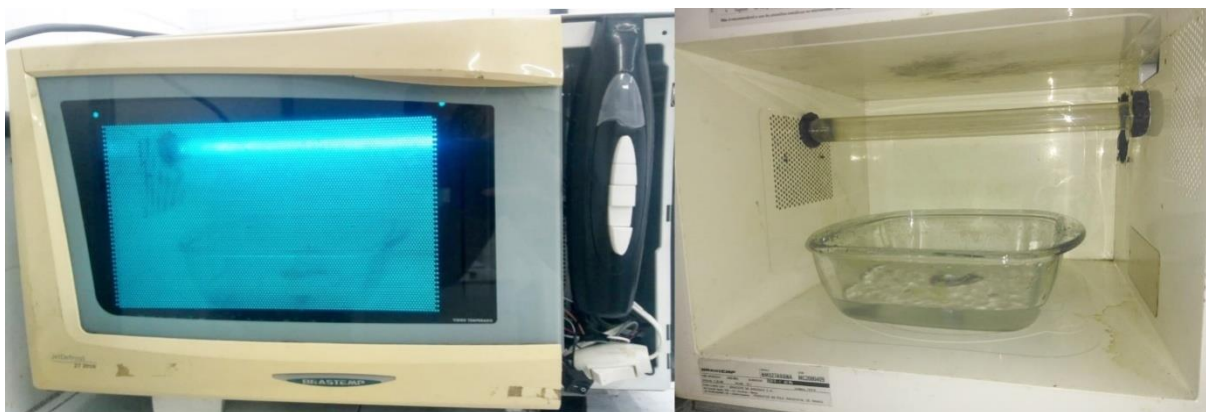
Lampada germicida tubular UV-C 15 W (Osram)	Espectrofotômetro UV-Vis (SHIMADZU UVmini 1240)
Fotoreator	Balança analítica (SHIMADZU AX200)
Cubeta de Quartzo	Centrifugador ( Excelsa®2)
Agitador magnético	Peagâmetro

Fonte: O Autor.

### 4.1.3 Foto-reator

O foto-reator utilizado nos processos de oxidação avançada, consiste em uma carcaça de um equipamento micro-ondas utilizado como estrutura do reator, uma lâmpada emissora de radiação ultravioleta tubular da marca *Osram* localizada na parte superior central do reator, ela fornece uma radiação UV-C com emissão de 254 nm, o mesmo possui aberturas nas laterais para entrada de ar e saída de gases e um agitador magnético. Exceto a lâmpada UV-C e a carcaça do micro-ondas o restante dos componentes utilizados são provenientes de sucata de computador.

Figura 4 - Foto-reator, visão externa e interna.



Fonte: O Autor.

#### 4.1.4 Reagentes

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico (P.A.), sendo eles:

- Peroxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ );
- Sulfato de ferro II ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ );
- Ácido Clorídrico (HCl);
- Hidróxido de Sódio (NaOH).

#### 4.2 MÉTODOS

Para todos os ensaios neste trabalho, foi feita uma solução do inseticida a 45 mg/L utilizando água destilada, a partir da solução estoque, desta 500ml foram transferidos para um recipiente, que foi posto dentro do foto-reator sobre um agitador magnético, a cada 5 minutos eram retiradas alíquotas de 3 ml para quantificação no espectrofotômetro, que posteriormente eram retornadas ao processo.

Os 500ml da solução de efluente sintético dentro do recipiente geraram uma lamina d'água com profundidade de 2cm, buscando gerar uma maior superfície de exposição com maior penetração da irradiação sobre a amostra.

##### 4.2.1 POA em pH natural da solução (UV + $H_2O_2$ )

Para esses ensaios realizados em pH natural da solução que é de 5,85, foram testadas diferentes dosagens de  $H_2O_2$  a fim de se ter uma maior eficiência na degradação do inseticida tendo em vista custo benefício.

Tabela 6 – Variações do tratamento utilizando o processo com  $H_2O_2$ /UV.

Teste	UV	$H_2O_2$ (mg)
A - 01	Presente	5
B - 01	Presente	10
C - 01	Presente	20

D - 01                      Presente                      40

---

Fonte: O Autor.

#### 4.2.2 POA em diferentes pH (UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Os ensaios a seguir foram realizados testando diferentes pH 4,5,6 e 7 que foram ajustados com auxílio de soluções de HCl e NaOH.

##### 4.2.2.1 POA sem a adição de peróxido de hidrogênio

Tabela 7 – Ensaio de oxidação avançada em diferentes pH.

Teste	pH	UV
A - 02	7	Presente
B - 02	6	Presente
C - 02	5	Presente
D - 02	4	Presente

Fonte: O Autor.

##### 4.2.2.2 POA com a adição de peróxido de hidrogênio

Tabela 8 – Ensaio de oxidação avançada em diferentes pH com dosagens de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Teste	pH	UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg)
E - 02	7	Presente	10
F - 02	7	Presente	20
G - 02	6	Presente	10
H - 02	6	Presente	20
I - 02	5	Presente	10
J - 02	5	Presente	20
L - 02	4	Presente	10
M - 02	4	Presente	20

Fonte: O Autor.

### 4.2.3 Ensaios do processo Foto-Fenton (UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ Fe<sup>2+</sup>)

Também com uma solução de 45 mg/L inseticida, 500ml dela foram transferidos para um recipiente, onde foi adicionado o peróxido de hidrogênio e Sulfato de ferro II em diferentes proporções, dependendo do teste feito, e esse recipiente foi posto dentro do foto-reator.

Os ensaios do processo foto-fenton foram feitos com o pH em aproximadamente 3, pois segundo (Brito, Borges e Silva, 2012) essa faixa proporciona uma máxima eficiência de degradação, o pH foi ajustado por meio da adição de HCl.

Antes da alíquota ser quantificada no espectrofotômetro ela foi transferida para um tubo de ensaio e o pH foi elevado para 5, para provocar a precipitação do Fe presente na amostra, utilizando uma solução de NaOH, após isso ela foi centrifugada para separar o precipitado da amostra, e em seguida quantificada no espectrofotômetro.

Tabela 9 – Variações do tratamento utilizando o processo de Foto-Fenton.

Teste	UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg)	FeSO <sub>4</sub> (mg)
A - 03	Presente	10	2
B - 03	Presente	10	1,5
C - 03	Presente	5	1
D - 03	Presente	5	0,5
F - 03	Presente	20	10

Fonte: O Autor.

### 4.2.4 Ensaios do processo Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ Fe<sup>2+</sup>) e Peroxidação (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Os testes A-04 e B-04 foram realizados nas mesmas condições dos experimentos anteriores com exceção da radiação UV que não foi empregada nesta análise.

Tabela 10 - Fenton e Peroxidação.

Teste	UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg)	FeSO <sub>4</sub> (mg)
A-04	Presente	10	0
B-04	Presente	5	1

Fonte: O Autor.

#### 4.2.5 Eficiência do foto-reator

As análises feitas neste trabalho ocorreram em diferentes anos sendo, os testes de foto-peroxidação em pH natural da solução, foto-fenton, fenton e Peroxidação ocorrendo em 2017 e os testes de foto-peroxidação em diferentes pH sendo realizados em 2018, disto isto, é importante salientar que durante esse período de tempo, a lâmpada UV-C que já tinha um certo tempo de uso e foi instalada no foto-reator utilizado nesse trabalho, perdeu parte de sua eficiência.

Para estimar essa perda de eficiência e melhor entender os resultados obtidos nesta pesquisa, foram feitos testes iguais de degradação do inseticida na mesma concentração de 45mg/L, sob irradiação da lâmpada UV-C, no mesmo reator, porem em diferentes anos.

Tabela 11 – Análises feitas para estimar a perda de eficiência do reator.

Teste	UV	Ano
A - 05	Presente	2017
B - 05	Presente	2018

Fonte: O Autor.

#### 4.2.6 Método analítico

As soluções foram analisadas em um espectrofotômetro da marca SHIMADZU, modelo UV-mini-1240 para identificar inicialmente a absorbância através do modulo

espectro e para análise quantitativa da concentração dos dados através do modulo fotométrico. Todos os experimentos foram realizados a temperatura e pressão ambiente.

Figura 5- Espectrofotômetro SHIMADZU, modelo UV-mini-1240.

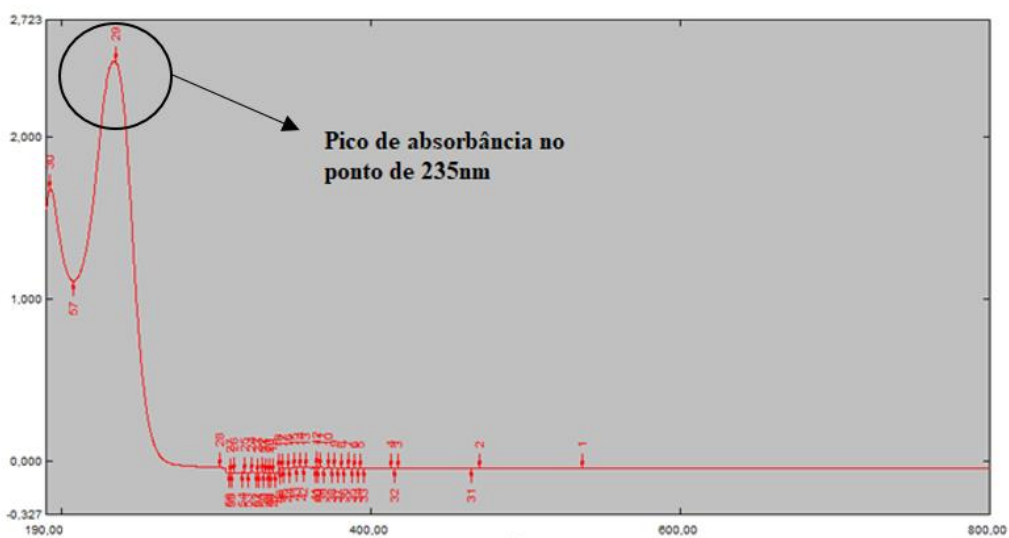


Fonte: O Autor.

#### 4.2.7 Varredura do inseticida

Para detectar a faixa de comprimento de onda em que as amostras deveriam ser lidas, foi feita uma varredura de uma solução do inseticida onde foi detectado o pico de absorvância em 235nm então, as leituras foram feitas em um comprimento de onda de  $235 \pm 0,5$  nm.

Figura 6 – Espectro de varredura do inseticida.



Fonte: O Autor.

#### 4.2.8 Curva de calibração

A curva de calibração feita para quantificar as amostras foi feita a partir de padrões de 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45 e 50 mg/L.

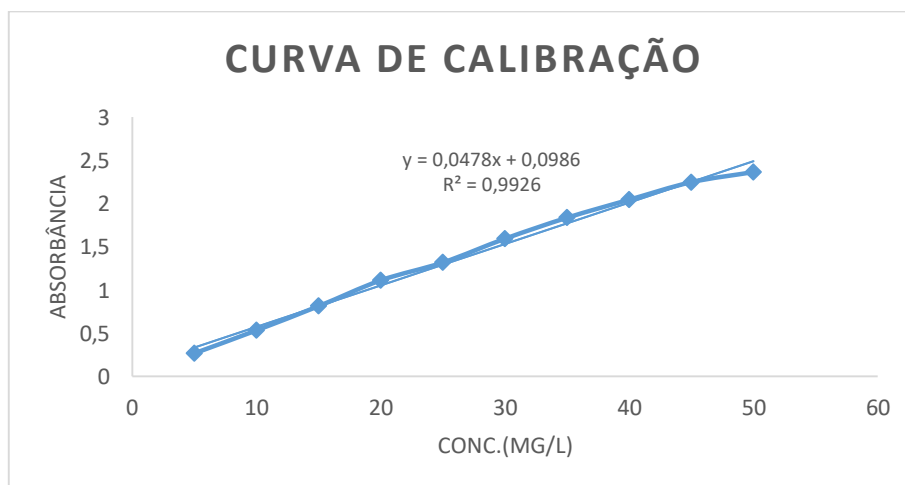
E a equação de inclinação da reta obtida foi  $y = 0,0478x + 0,0986$  com  $R^2 = 0,9926$ .

Tabela 12 – Absorbância em 235nm dos padrões empregados na curva de calibração da amostra.

Concentração (mg/l)	Absorbância
5	0,269
10	0,534
15	0,814
20	1,112
25	1,318
30	1,593
35	1,836
40	2,044
45	2,246
50	2,363

Fonte: O Autor.

Figura 7 – Curva de calibração da solução de inseticida em uma faixa de 0 a 50mg/L.



Fonte: O Autor.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

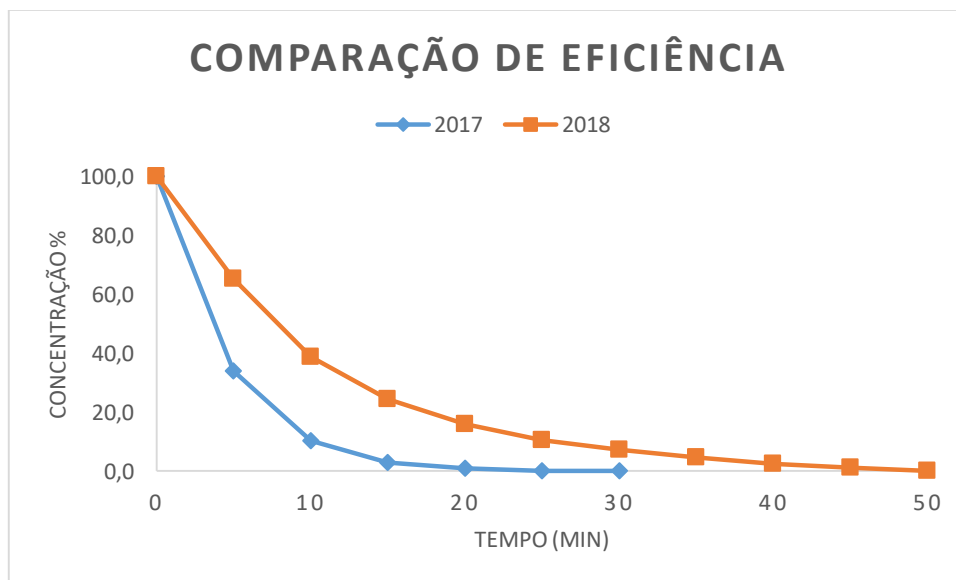
Todos os gráficos no formato de figuras, apresentados na discussão dos resultados desse trabalho, estão no formato de concentração percentual em relação ao tempo de análise. No anexo podem ser encontradas a tabelas que mostram a diminuição da concentração em mg/L com o tempo decorrido de todos os testes realizados.

### 5.1 JUSTIFICATIVA PARA PERDA DE EFICIÊNCIA DO FOTO-REATOR

Os testes feitos sob as mesmas condições operacionais, em diferentes anos ajudaram a ter uma estimativa da perda de eficiência da lâmpada do foto-reator, ao longo dos anos. Como pode ser visualizado na Figura 8, o mesmo processo perdeu aproximadamente 50% de sua eficiência entre os anos de 2017 e 2018, isso deve ser levado em consideração ao analisar os resultados discutidos a seguir.

Relembrando que os testes de foto-peroxidação em pH natural da solução, foto-fenton, fenton e Peroxidação ocorreram em 2017 e os testes de foto-peroxidação em diferentes pH foram realizados em 2018.

Figura 8 – Desempenho do Foto-reator em 2017 e 2018.



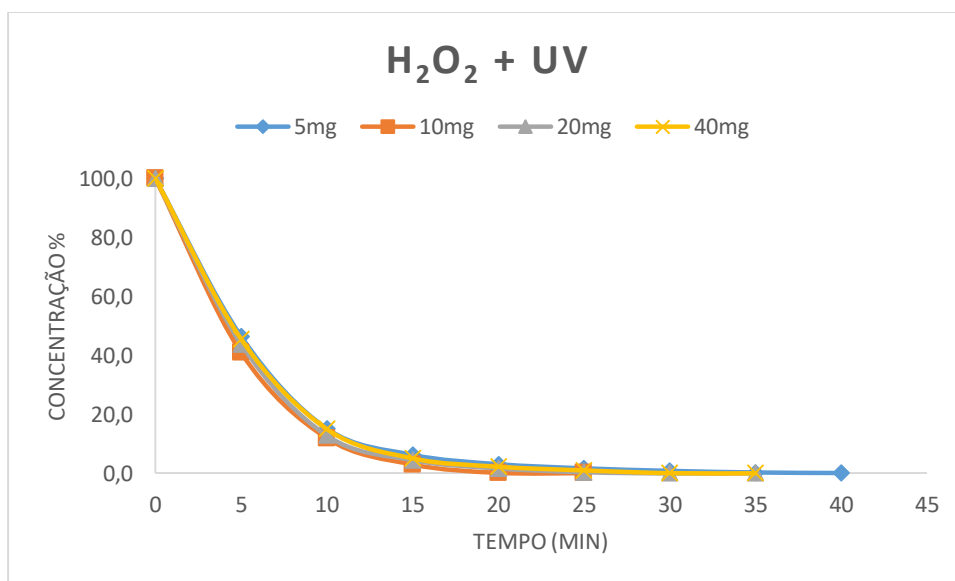
Fonte: O Autor.

## 5.2 AVALIAÇÃO DO POA EM PH NATURAL DA SOLUÇÃO

Os ensaios de foto-peroxidação foram feitos variando a quantidade de peróxido de hidrogênio adicionado (realizado em 2017), o  $H_2O_2$  demonstrou capacidade de influenciar na degradação das amostras, o ensaio onde foi adicionado 10mg de peróxido de hidrogênio foi o que descontaminou a amostra de efluente sintético em menor quantidade de tempo, fazendo isso em 20 minutos, porém todas as variações do processo  $H_2O_2 + UV$  se mostram extremamente eficientes na descontaminação.

Na Figura 9, é possível visualizar as variações do processo de degradação oxidativa das soluções de inseticida, examinando os ensaios é perceptível que o comportamento das variações do teste foi bastante similar, isso indica que o principal responsável pela degradação do analito foi a luz UV-C, sendo que a variação entre o teste mais curto e o mais demorado foi de 15 minutos.

Figura 9 – Resultados dos ensaios de foto-peroxidação  $H_2O_2 + UV$ .



Fonte: O Autor.

## 5.3 AVALIAÇÃO DO POA EM DIFERENTES PH

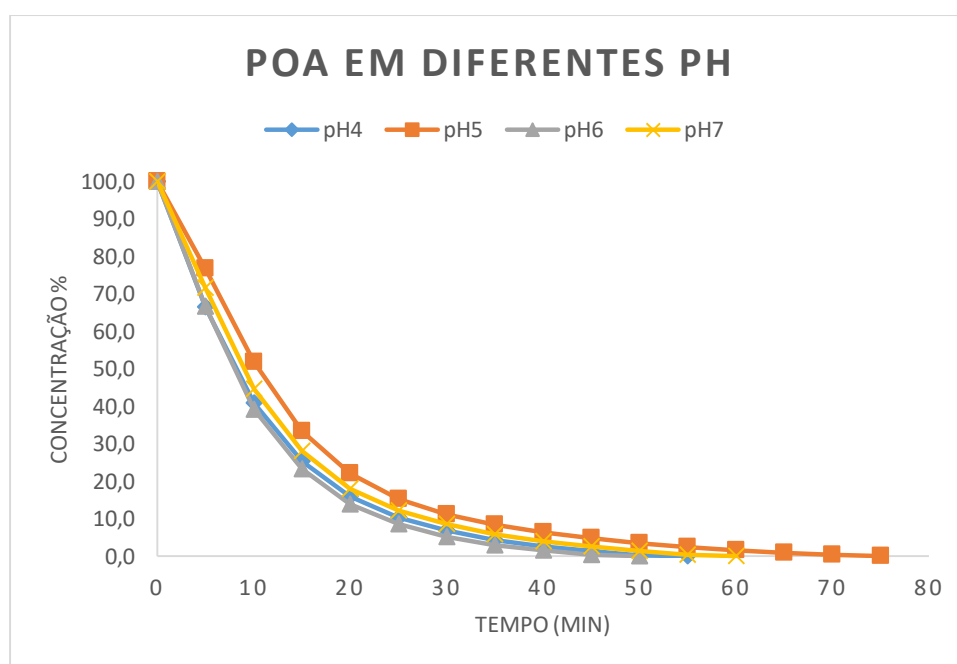
No tópico 5.3 são mostrados os resultados da pesquisa obtidos em 2018.

### 5.3.1 POA sem a adição de peróxido de hidrogênio

Os ensaios de oxidação avançada como descrito no tópico 4.2.2.1, se mostraram eficientes na remoção do inseticida nos diferentes pH testados em até 75 minutos, com a degradação ocorrendo mais rapidamente no pH de 6 e 4 com o tempo necessário para a descontaminação do efluente sintético entre 50 e 55 minutos respectivamente, e o mais demorado sendo no pH 5.

Esse ensaio demonstra de a luz UV sozinha, já é eficiente na remoção do metomil presente na amostra.

Figura 10 – Resultados do POA em diferentes pH.



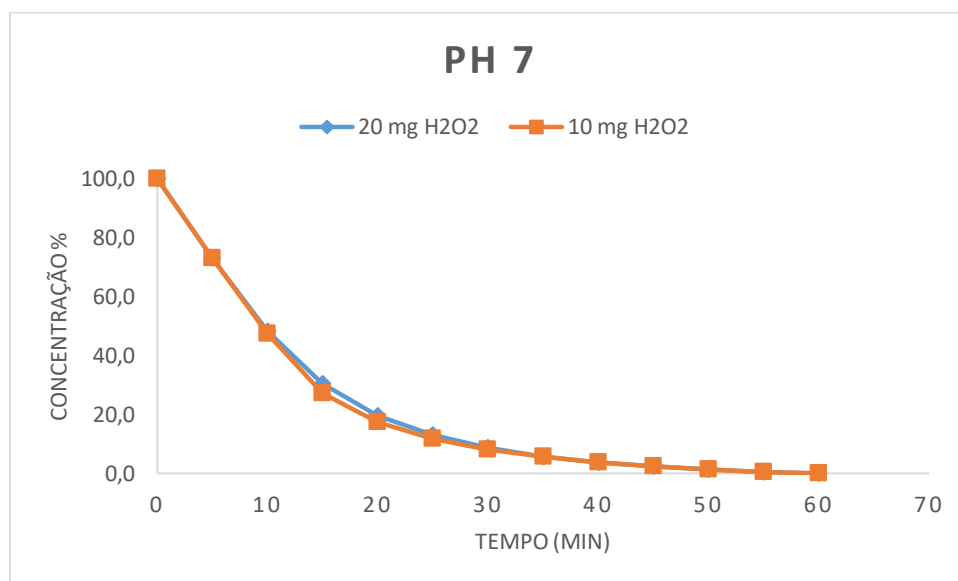
Fonte: O Autor.

### 5.3.2 POA com a adição de peróxido de hidrogênio

#### 5.3.2.1 Em pH 7

A adição de peróxido de hidrogênio como auxiliar no processo de oxidação do inseticida em pH 7, não se mostrou eficiente nas concentrações testadas visto que, ele não acelerou o processo de degradação. Os processos com 10 e 20 mg de peróxido de hidrogênio duraram igualmente 60 minutos para a descontaminação, que é também o tempo necessário para a descontaminação da amostra sem adição do catalizador no mesmo pH (teste A – 02).

Figura 11 – Resultado do POA em pH 7 com adição de peróxido de hidrogênio.

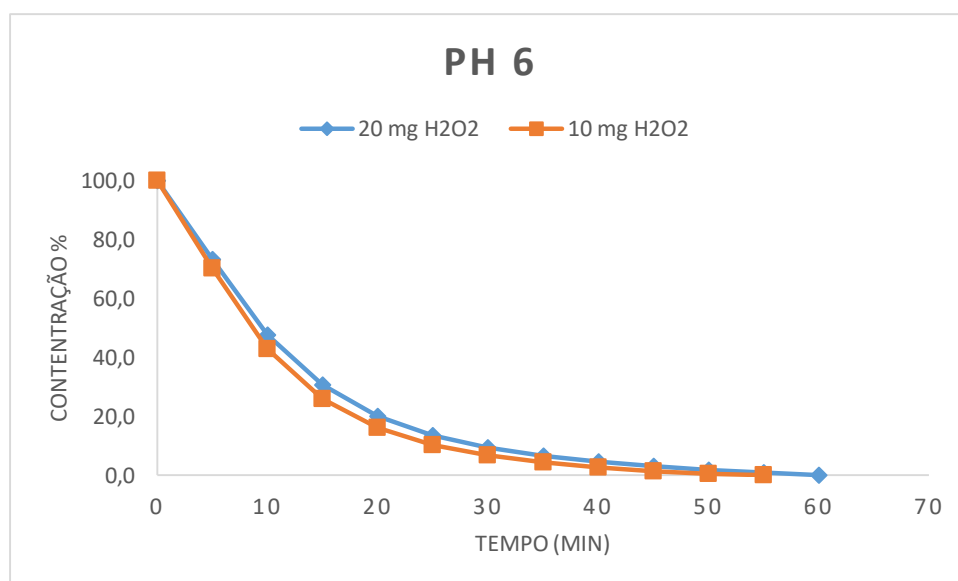


Fonte: O Autor.

### 5.3.2.2 Em pH 6

O ensaio feito em pH 6, não mostrou diferença significativa na aceleração do processo por meio da adição do peróxido, e em relação ao processo sem a adição do mesmo, se mostrou um pouco mais lento, contudo todas as amostras de efluente sintético foram totalmente descontaminadas nos diferentes procedimentos realizados.

Figura 12 - Resultado do POA em pH 6 com adição de peróxido de hidrogênio.

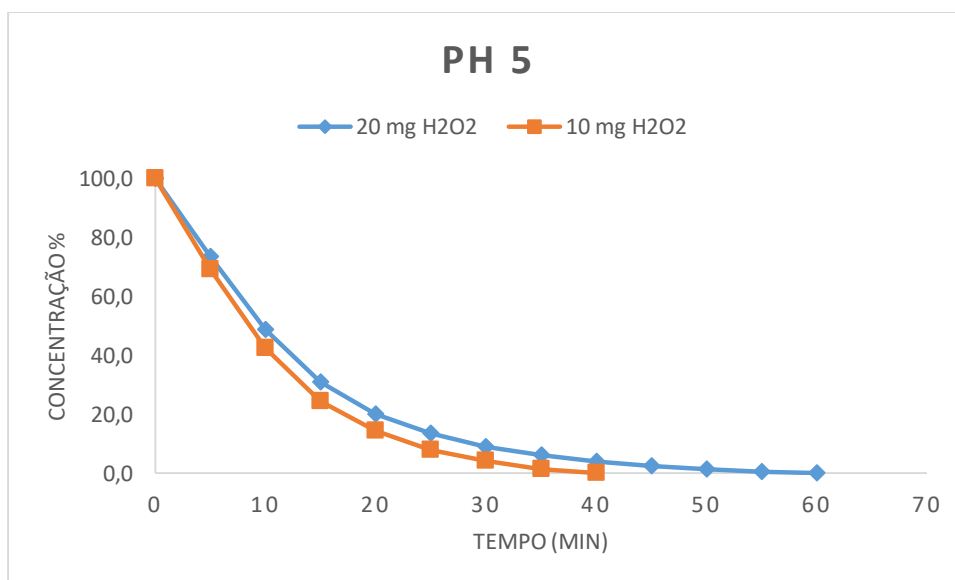


Fonte: O Autor.

### 5.3.2.3 Em pH 5

Em pH 5, a adição de peróxido de hidrogênio se mostrou eficaz na diminuição do tempo necessário para a degradação do inseticida, o processo que demorava até 75 minutos sem a adição do catalizador, no mesmo pH (Teste C – 02), teve o tempo necessário reduzido para 60 minutos com a adição de 20mg de  $H_2O_2$ , e com a adição de 10mg de  $H_2O_2$  necessitou de apenas 40 minutos para a descontaminação completa da amostra, isso indica que o excesso desse peróxido pode retardar o processo de oxidação.

Figura 13 - Resultado do POA em pH 5 com adição de peróxido de hidrogênio.

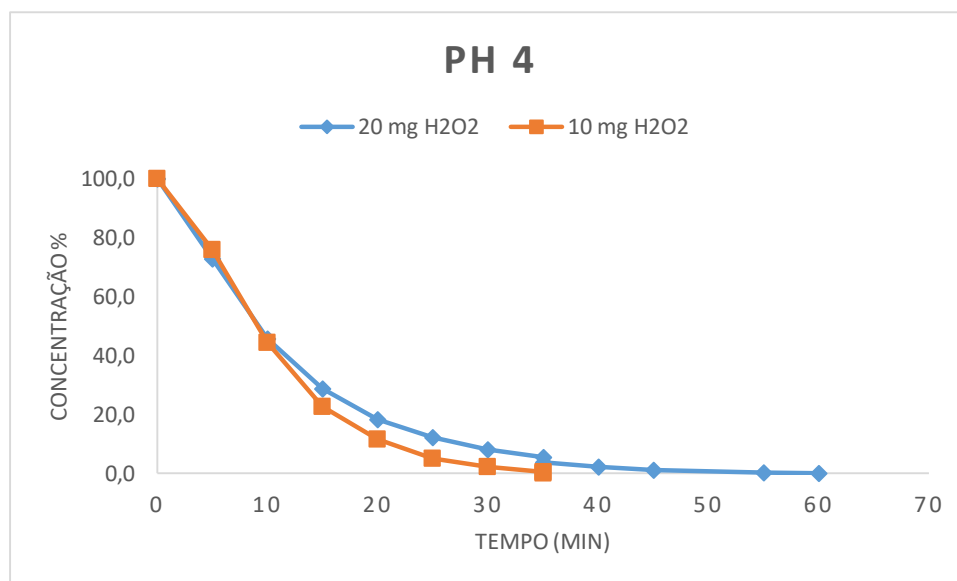


Fonte: O Autor.

### 5.3.2.4 Em pH 4

O teste feito com a adição de 20mg de  $H_2O_2$  em relação ao que foi feito sem a adição desse catalizador (Teste D – 02), não mostrou diferença significativa na melhoria do processo durando entre 55 a 60 minutos, já com a adição de 10mg de peróxido de hidrogênio, foram necessários 35 minutos até a descontaminação da amostra sintética, a qual teve a descontaminação mais rápida entre os processos de foto-peroxidação realizados em 2018.

Figura 14 - Resultado do POA em pH 4 com adição de peróxido de hidrogênio.



Fonte: O Autor.

#### 5.4 AVALIAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV} + \text{Fe}^{2+}$ )

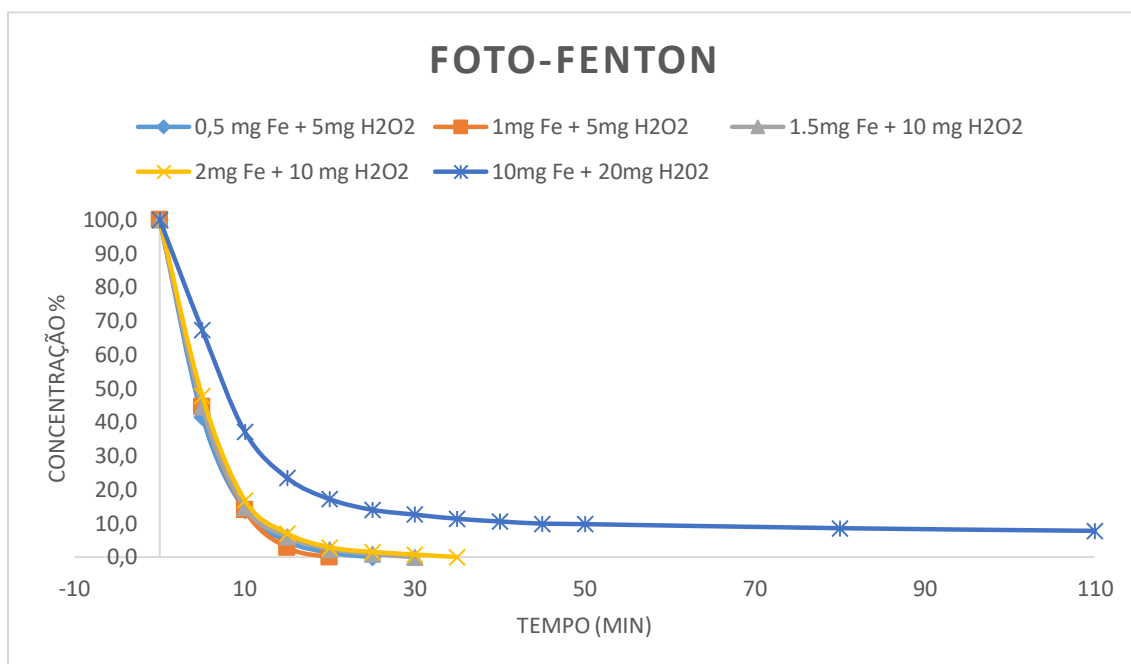
Os resultados exibidos na Figura 15, são referentes aos ensaios realizados utilizando o processo de foto-fenton no qual a quantidade de Sulfato de Ferro e de peróxido de hidrogênio adicionados variaram, buscando um melhor desempenho.

Dos testes feitos, o que conseguiu descontaminar a amostra em menor quantidade de tempo foi o C-03 com 1mg de  $\text{FeSO}_4$  com 5mg de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , realizando isso entre 15 e 20 minutos, e o procedimento que provocou a degradação mais lenta foi o com maior quantidade do Sulfato de Ferro adicionado 10mg e 20mg de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (F-03) que demorou 110 minutos para diminuir a concentração do inseticida presente em 92,18%, isso pode ter ocorrido devido ao aumento da turbidez da solução com a adição de uma grande quantidade da solução de  $\text{FeSO}_4$ .

Todos os testes de foto-fenton realizados demonstraram eficiência no cumprimento do objetivo proposto, tendo os melhores desempenhos os testes A-03 e B-03.

Na Figura 15, mostra o comportamento exibido nos ensaios de foto-fenton realizados, novamente o principal responsável pela degradação do contaminante presente na amostra foi a radiação UV-C emitida pela lâmpada do foto-reator, isso é reforçado pelo fato das variações de desempenho entre os testes de foto-fenton e fotoperoxidação realizados em 2017 serem bem pequenas.

Figura 15 – Resultados dos ensaios de Foto-Fenton  $\text{H}_2\text{O}_2$  + UV +  $\text{Fe}^{2+}$ .



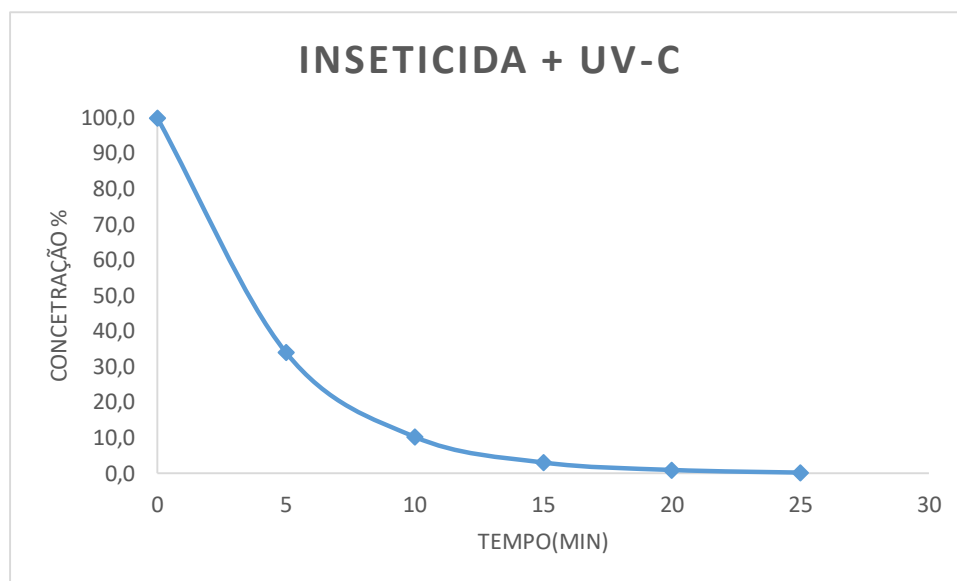
Fonte: O Autor.

### 5.5 INSETICIDA + UV-C

Esse teste foi realizado em 2017 com o propósito de avaliar a capacidade da lâmpada UV-C sozinha na degradação da substância contaminante presente na amostra em pH natural da solução, apenas a radiação emitida pela lâmpada UV de vapor de mercúrio demonstra alta eficiência na decomposição do inseticida.

Na figura 16, é possível visualizar o comportamento da degradação ao longo do tempo. Em 25 minutos a amostra foi descontaminada, mostrando que é um tratamento eficiente sem a necessidade de adicionar reagentes para auxiliar na degradação, a eficiência da fotólise já foi observada nos testes anteriores presentes nos tópicos 5.2 e 5.3.1.

Figura 16 – Resultados do teste do inseticida + UV-C.



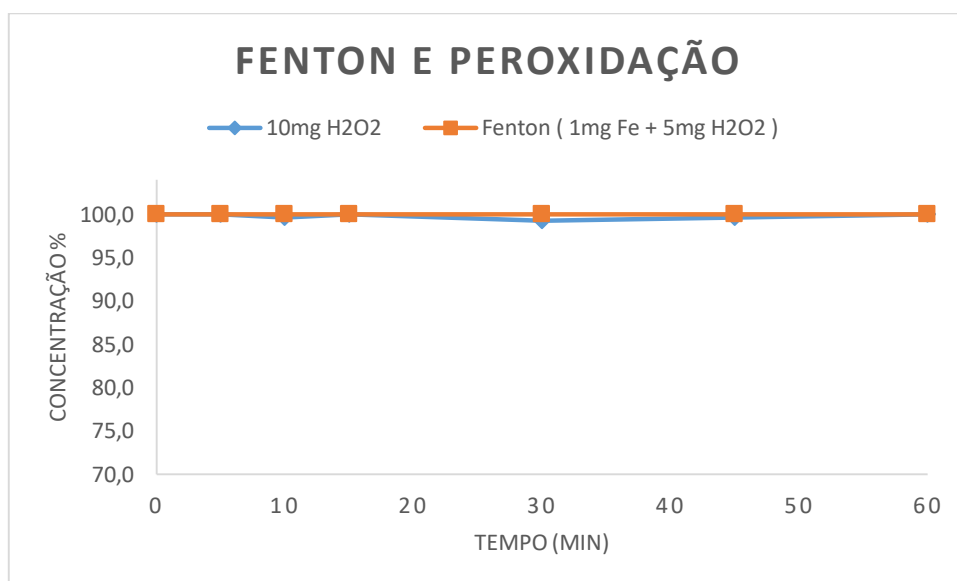
Fonte: O Autor.

## 5.6 FENTON E PEROXIDAÇÃO

Também foram feitos testes de oxidação avançada sem a presença da radiação UV-C e em pH natural da solução, o fenton no qual no efluente sintético foi adicionado 1mg de Sulfato de ferro e 5mg de peróxido de hidrogênio, e outro, onde foi adicionado apenas 10mg de peróxido de hidrogênio, esses valores foram escolhidos a partir dos melhores desempenhos obtidos nos testes de foto-fenton e foto-peroxidação realizados em 2017.

Do início ao fim do teste, as concentrações em ambos se mantiveram constantes, isso mostra que sem a radiação UV sobre as amostras não haveria degradação nos testes feitos anteriormente.

Figura 17 - Fenton e Peroxidação.



Fonte: O Autor.

## 6 CONCLUSÃO

- Todos os testes de foto-peroxidação se mostraram eficientes na decontaminação das amostras contaminadas em laboratório, tendo alcançado total degradação do contaminante entre 25 e 40 minutos de tratamento, porém a quantidade de peróxido de hidrogênio adicionado nas variações do teste, não afetou de forma drástica o desempenho da degradação, nos testes realizados em 2017;
- O tratamento de foto peroxidação funciona em diferentes condições de pH, tendo um melhor desempenho em pH 4 e 5, com a adição de 10mg de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- As águas contaminadas por esse inseticida podem ser tratadas pelo processo de oxidação avançada e sem a necessidade de um pré-tratamento com um ajuste de pH se o efluente estiver em uma faixa de pH de 4 a 7;
- Quantidades elevadas de peróxido de hidrogênio atrapalham o processo, deixando-o mais lento, isso foi observado nos testes em pH natural da solução onde foi adicionado 10 e 40 mg de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> realizados em 2017 e nos testes em pH 5 e 4 onde foram adicionados 10 e 20 mg de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 2018 que tinham desempenhos melhores com a adição de menos peróxido;
- Os processos de oxidação avançada com a adição de peróxido de hidrogênio aplicados a degradação desse inseticida, tem melhores desempenhos em faixas de pH mais ácidas, tendo uma degradação mais rápida em relação a faixas de pH mais elevadas que foram testadas;
- O tratamento pelo processo de Foto-fenton também se mostrou eficiente, tendo melhor desempenho nos testes com menor quantidade de sulfato de ferro II, removendo completamente o inseticida em 20 minutos;
- Uma degradação bem mais lenta foi observada na amostra com maior quantidade do sulfato de ferro II, isso mostra que quantidades elevadas desse sulfato acabam tornando a degradação do inseticida menos eficaz, isso pode ser causado pelo aumento da turbidez da amostra que interfere na difusão da radiação na solução do efluente;
- Apenas a luz UV aplicada a degradação de metomil (fotólise) sem a necessidade de nenhum reagente auxiliar, é a melhor alternativa de tratar o efluente pelo

processo de oxidação avançada, pois será a alternativa de menor custo e mais sustentável

- Testes sem a presença da radiação UV foram realizados, Fenton e Peroxidação, não foi observada degradação do inseticida durante o experimento, reforçando que o principal agente causador da degradação foi a radiação emitida pela lâmpada.

## REFERÊNCIAS

- ANVISA. **M17 - Metomil**, 2015.
- \_\_\_\_\_. Guia Para Elaboração De Rótulo E Bula De Agrotóxicos, Afins E Preservativos De Madeira. v. GUIA Nº 12, p. 47, 2018.
- BRITO, N. N. DE; BORGES, V.; SILVA, M. Processo Oxidativo avançado e suas aplicações ambientais. v. 3, p. 36–47, 2012.
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**, n. August 2016, p. 3–26, 2001.
- ESPLUGAS, S. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, v. 1354, n. MARCH 2002, p. 1034–1042, 2002.
- FILHO, L. D. H. F. INVESTIGAÇÃO DE AGROTÓXICOS CARBAMATOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS BRUTA E TRATADA DO RIO BRANCO EM RORAIMA. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2013.
- FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÃO AMBIENTAL. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, 7 abr. 2014.
- FISPq - FQ.028/02-08\_DP\_AG DU PONT DO BRASIL S.A.** , 2018.
- GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, 2004.
- HONÓRIO, M. O. **ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA METRIBUZIM POR MEIO DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO**. [s.l: s.n.].
- INCA. **POSICIONAMENTO DO INSTITUTO NACIONAL DE CâNCER JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA ACERCA DOS AGROTÓXICOS OINCA**. [s.l: s.n.].
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671–698, 1993.
- MORAIS, J. L. DE. Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados - morais 2005. p. 229, 2005.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique **Journal of Hazardous Materials**. [s.l: s.n.].

- OLIVEIRA-FILHO, E. **Potencial de Impacto da Agricultura sobre os Recursos Hídricos na Região do Cerrado** Planaltina, DF Embrapa Cerrados, , 2002.
- 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. 2003.
- PRANEETVATAKUL, S. *et al.* Pesticides, external costs and policy options for Thai agriculture. **Environmental Science and Policy**, v. 27, p. 103–113, 2013.
- S. MELO, A. TROVÓ, I. B. E R.; NOGUEIRA. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, p. 188–197, 2009.
- SANCHES, S. M. Pesticidas e os seus respetivos. p. 53–58, 2003.
- SARANA HÉREN; RIBEIRO, P. Efeitos Isolados De Cipermetrina E Metomil Na Microbiota Humana. p. 46, 2016.
- TAGLIARI, P. S. Situação atual e perspectivas da agroecologia. p. 12–21, 1999.
- TATEOKA, M. S. S. TRATAMENTO DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO POR NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA PARA REMOÇÃO DOS CARBAMATOS : CARBARIL , CARBOFURANO E METOMIL Florianópolis. 2014.
- TEODOSIO, J. R. **ESTUDO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS CONTENDO HIDROQUINONA POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**. [s.l: s.n.].
- VERÔNICA FLORES, A. *et al.* **Organoclorados: um problema de saúde pública** **Organoclorados: um problema de saúde pública** **Organoclorados: um problema de saúde pública** **Organoclorados: um problema de saúde pública** **Organoclorados: um problema de saúde pública**. [s.l: s.n.].

## ANEXO

Tabela 13 – Desempenho do Foto-reator em 2017 e 2018.

Tempo (min)	2017 A -05	2018 B - 05
0	46,729	44,318
5	15,878	28,928
10	4,78	17,233
15	1,398	10,857
20	0,416	7,079
25	0,068	4,671
30	0	3,19
35		2,027
40		1,109
45		0,56
50		0

Tabela 14 - Resultados dos ensaios de foto-peroxidação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV.

Tempo (min)	A - 01 (5mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	B - 01 (10mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	C - 01 (20mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	D - 01 (40mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
0	45,8	45,766	45,547	46,692
5	21,259	18,752	19,984	21,283
10	6,907	5,441	5,85	7,009
15	2,827	1,344	2,051	2,37
20	1,373	0,042	0,776	1,041
25	0,726	-	0,186	0,463
30	0,336	-		0,026
35	0,081	-	-	-

Tabela 15 – Resultados do POA em diferentes pH.

Tempo (min)	A – 02 pH4	B – 02 pH5	C - 02 pH6	D – 02 pH7
0	44,543	43,166	44,213	45,068
5	29,627	33,17	29,461	32,262

10	18,242	22,363	17,305	20,15
15	11,307	14,437	10,285	12,678
20	7,101	9,557	6,171	8,111
25	4,612	6,587	3,785	5,52
30	3,097	4,779	2,296	3,831
35	1,94	3,596	1,327	2,667
40	1,18	2,711	0,662	1,811
45	0,612	2,051	0,166	1,133
50	0,124	1,483		0,614
55		1,069		0,158
60		0,707		
65		0,392		
70		0,18		

Tabela 16 – Resultado do POA em pH 7 com adição de peróxido de hidrogênio.

Tempo (min)	F – 02	E – 02
	20 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0	44,395	44,998
5	32,496	32,938
10	21,453	21,318
15	13,571	12,244
20	8,691	7,865
25	5,826	5,343
30	3,88	3,666
35	2,572	2,597
40	1,682	1,73
45	1,061	1,107
50	0,567	0,645
55	0,197	0,24
60	0	0

Tabela 17 - Resultado do POA em pH 6 com adição de peróxido de hidrogênio.

Tempo (min)	H – 02	G – 02
	20 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

0	43,897	43,715
5	32,089	30,682
10	20,874	18,694
15	13,415	11,258
20	8,794	6,979
25	5,935	4,446
30	4,102	2,949
35	2,856	1,885
40	1,952	1,149
45	1,275	0,512
50	0,755	0,142
55	0,353	0
60	0,012	

Tabela 18 - Resultado do POA em pH 5 com adição de peróxido de hidrogênio.

Tempo (min)	J – 02	I – 02
	20 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0	44,803	42,519
5	32,94	29,369
10	21,813	18,03
15	13,831	10,337
20	9,01	6,099
25	6,029	3,346
30	4,06	1,779
35	2,743	0,614
40	1,769	0
45	1,127	
50	0,587	
55	0,215	
60	0	

Tabela 19 - Resultado do POA em pH 4 com adição de peróxido de hidrogênio.

Tempo (min)	M – 02	L – 02
	20 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10 mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

0	45,052	48,957
5	32,821	37,178
10	20,599	21,736
15	12,91	11,064
20	8,27	5,601
25	5,45	2,502
30	3,65	1,017
35	2,496	0,191
35	1,625	0
40	0,964	
45	0,478	
55	0,079	
60	0	

Tabela 20 – Resultados dos ensaios de Foto-Fenton H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + UV + Fe<sup>2+</sup>.

Tempo (min)	A - 03 (0.5 Mg	B - 03 (1Mg	C - 03 (1.5Mg	D - 03 (2Mg Fe	F - 03 (10Mg Fe + 20Mg H2O2)
	Fe + 5Mg H2O2)	Fe + 5Mg H2O2)	FE + 10 Mg H2O2)	+ 10 Mg H2O2)	
0	44,45	44,717	46,359	45,704	44,086
5	18,498	19,969	20,705	21,846	29,696
10	6,189	6,272	6,871	7,741	16,411
15	2,055	1,271	2,779	3,213	10,359
20	0,57	-	1,099	1,337	7,579
25	-	-	0,427	0,702	6,198
30	-	-	-	0,36	5,569
35	-	-	-	-	5,021
40	-	-	-	-	4,672
45	-	-	-	-	4,392
50	-	-	-	-	4,326
80	-	-	-	-	3,795
110	-	-	-	-	3,447

Tabela 21 – Resultados do teste do inseticida + UV-C.

Tempo (min)	A – 05
	Conc (mg/l)
0	46,729
5	15,878
10	4,78
15	1,398
20	0,416
25	0,068

Tabela 22 - Fenton e Peroxidação.

Tempo (min)	A – 04	B – 04
	5mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fenton ( 1mg Fe + 5mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
0	45,376	45,376
5	45,376	45,376
10	45,22	45,376
15	45,376	45,376
30	45,064	45,376
45	45,22	45,376
60	45,376	45,376

Fonte: O Autor.