

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

**DEGRADAÇÃO DE ABAMECTINA EMPREGANDO FOTO-FENTON COMBINADO
AO PROCESSO BIOLÓGICO DE REATOR UASB**

Thiago Augusto de Freitas Matos

Itajubá, Setembro de 2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

Thiago Augusto de Freitas Matos

**DEGRADAÇÃO DE ABAMECTINA EMPREGANDO FOTO-FENTON COMBINADO
AO PROCESSO BIOLÓGICO DE REATOR UASB**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente e Recursos Hídricos como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de Concentração: Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Matiko Kondo

Co-orientadora: Profa. Dra. Milady R. A. da Silva

Setembro de 2010

Itajubá - MG

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá –
Bibliotecária Margareth Ribeiro- CRB_6/1700

M433d

Matos, Thiago Augusto de Freitas

Degradação de abamectina empregando Foto-fenton combinado
ao processo biológico de Reator UASB / Thiago Augusto de Freitas
Matos. -- Itajubá, (MG) : [s.n.], 2010.

57 p. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Matiko Kondo.

Coorientadora: Profa. Dra. Milady Renata Apolinário da Silva.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Abamectina. 2. Foto-fenton. 3. UASB. 4. Tratamento combi_
nado. 5. Mineralização. I. Kondo, Márcia Matiko, orient. II. Silva,
Milady Renata Apolinário da, coorient. III. Universidade Federal de
Itajubá. IV. Título.

AGRADECIMENTOS

A professora Dra. Márcia Matiko Kondo, pela orientação, apoio, amizade e incentivo dispensado em todos os momentos.

A professora Dra. Milady Renata Apolinário da Silva, por sua atenção e orientação.

À professora Dra. Raquel F. P. Nogueira e ao professor Dr. João Roberto Guimarães por colaborar com o estudo.

À professora Dra. Maria Inês Nogueira Alvarenga pela participação na banca do exame de qualificação e suas recomendações para o aperfeiçoamento do trabalho.

A professora Dra. Herlane Costa Calheiros que na graduação incentivou meu interesse pela pesquisa científica, pela sua participação na banca do exame de qualificação e suas recomendações para o aperfeiçoamento do trabalho.

Aos meus pais, João e Augusta, pelo apoio, dedicação, educação e amor. Aos meus irmãos, Flávio e Mariana pela amizade. E a Talita pela ajuda e companheirismo.

Aos colegas de laboratório, Amanda, Alexandra e Álvaro, e aos técnicos de laboratório João e Cláudio que ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do MEMARH e a UNIFEI pelo suporte.

A todos que direta ou indiretamente participaram e contribuíram com minha vida acadêmica.

A CAPES, CNPQ e REUNI pela ajuda financeira.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	viii
RESUMO.....	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivos Específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Cultivo do morango.....	4
3.2 Avermectinas.....	5
3.2.1 Abamectina.....	7
3.3 Tratamento biológico.....	8
3.4 Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Manta de Lodo (UASB).....	9
3.5 Processo Oxidativo Avançado.....	12
3.5.1 H ₂ O ₂ /UV.....	15
3.5.2 Reação de Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺).....	15
3.5.3 Processo Foto-Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV).....	18
3.6 Combinação processo biológico e físico-químico.....	21
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1 Preparo das amostras.....	24
4.2 Determinação de abamectina.....	24
4.3 Determinação da curva de calibração.....	25
4.4 Degradação de abamectina por processo foto-Fenton.....	26
4.5 Preparo das amostras para Análise Cromatográfica.....	27
4.6 Degradação de abamectina em solução de água natural.....	29
4.7 Determinação do Carbono Orgânico Total (COT).....	29
4.8 Quantificação do H ₂ O ₂	29
4.9 Análise dos dados.....	30
4.10 Determinação de DQO.....	30
4.11 Determinação de DBO.....	31
4.12 Reator UASB.....	32

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
5.1	Determinação de abamectina e da curva de calibração.....	34
5.2	Degradação de abamectina por processo foto-Fenton.....	35
5.3	Degradação de abamectina em solução de água natural.....	38
5.4	Resultados da determinação de H ₂ O ₂ e COT.....	40
5.5	Tratamento no reator UASB e combinação com POA.....	42
6	CONCLUSÃO.....	46
7	REFERÊNCIAS BLIOGRÁFICAS.....	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular e características estruturais das classes de avermectinas.....	6
Figura 2 – Fórmula estrutural de abamectina.....	7
Figura 3 – Representação esquemática de um reator UASB.....	10
Figura 4 – Imagem de satélite do município de Bom Repouso.....	23
Figura 5 – Cromatografo a gás utilizado.....	25
Figura 6 – Foto reator com a lâmpada ($\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$) no interior da jaqueta durante o processo foto-Fenton.....	26
Figura 7 – Extração (a) e eluição (b) de abamectina com o cartucho.....	27
Figura 8 – Fluxograma do experimento de degradação utilizando o processo Foto-Fenton.....	28
Figura 9 - Sistema de tratamento biológico contendo uma grade e um decantador primário (1), caixa de gordura (2), reator UASB (3) e um recipiente de coleta final (4).....	32
Figura 10 – Curva de calibração de abamectina obtida por cromatografia gasosa.....	34
Figura 11 – Degradação de abamectina pelos diferentes experimentos.....	35
Figura 12 – Degradação da abamectina pelos diferentes POAs.....	37
Figura 13 – Teste de comparações múltiplas para os diferentes processos aplicados na remoção de abamectina.....	38
Figura 14 – Degradação de abamectina empregando foto-Fenton em água natural.....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potencial redox de alguns oxidantes.....	14
Tabela 2 – Sistemas típicos de POAs.....	14
Tabela 3 – DBO e DQO da solução do Vertimec e após os tratamentos e a % de remoção de abamectina.....	43
Tabela 4 – COT da solução do Vertimec e após os tratamentos.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
COT	Carbono Orgânico Total
EMATER	Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural
EPAMIG	Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais
FID	Detector de Ionização de Chama
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
POAs	Processos Oxidativos Avançados
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket (reator anaeróbio de manta de lodo de fluxo ascendente)
UV	Ultravioleta
•OH	Radical Hidroxila
σ	desvio padrão

RESUMO

O cultivo do morangueiro faz uso de uma grande quantidade de agrotóxicos, sendo que um dos mais utilizados tem como princípio ativo a abamectina. Estudou-se a aplicação de tratamentos alternativos como os processos oxidativos avançados (POA), que apresentam bons resultados na remoção de compostos orgânicos tóxicos em soluções aquosas. O processo foto-Fenton, utilizando $6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de nitrato férrico, $9,0 \text{ mg L}^{-1}$ de abamectina sob irradiação com lâmpada com emissão em 365 nm, mostrou-se eficiente para o tratamento de água e/ou efluentes contaminados com abamectina. Mesmo quando água de córrego foi empregada, pois 70% de remoção de abamectina foram obtidos em apenas 60 min de irradiação UV, e com 180 min de irradiação obteve-se 60% de mineralização. Experimentos foram feitos empregando o sistema foto-Fenton com 1 hora de irradiação em combinação com o reator UASB (reator anaeróbio de manta de lodo de fluxo ascendente) com tempo de detenção hidráulico de 6 horas. Foram avaliados a remoção de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), DQO (Demanda Química de Oxigênio) e abamectina, e os resultados indicaram que a combinação foto-Fenton seguido de UASB não apresentou remoção da DBO, mas apresentou 45% de redução da DQO, o processo foto-Fenton removeu 67% de abamectina e não resultou em remoção adicional após o tratamento pelo processo biológico. Com o pré-tratamento pelo UASB seguido pelo processo foto-Fenton observou-se que não ocorreu a diminuição do valor da DBO, mas 53% da DQO da solução e aproximadamente 100% de abamectina foram removidos. Os tratamentos combinados apresentaram de 30 a 70% de mineralização da solução do pesticida.

Palavras-chave: Abamectina, foto-Fenton, UASB, tratamento combinado, Mineralização.

1 INTRODUÇÃO

Os biocidas se encontram dentre os compostos mais investigados e que estão sendo introduzidos em corpos aquáticos superficiais. Estes são comumente empregados na agricultura e podem acabar contaminando rios ou outras fontes de água próximas ao local de cultivo empregado (Konstantinou et al., 2006; Santos Neto e Siqueira, 2005; Cerejeira et al., 2003; Biziuk et al., 1996).

O morango é atualmente tido como um dos campeões na utilização de agrotóxicos durante o seu cultivo. Um dos agrotóxicos mais empregados no cultivo do morango é o Vertimec 18 EC[®] que contém 1,8% (m/v) de abamectina, que é o princípio ativo de sua composição.

Os efluentes que contêm inseticidas inclusive a abamectina geralmente não podem ser tratados eficientemente por técnicas biológicas, pois são tóxicos aos microrganismos dificultando a eficiência da biodegradação (Kralj, 2007).

Um tratamento alternativo que vem sendo amplamente estudado baseia-se no emprego dos processos oxidativos avançados (POAs), que se mostram eficientes para a remoção de compostos orgânicos, alguns potencialmente tóxicos em sistemas aquáticos. Nas reações envolvendo os POAs, intermediários altamente reativos, como os radicais hidroxila, são formados, os quais podem mineralizar compostos orgânicos a H₂O, CO₂ e outros ácidos minerais (Klavarioti, 2009; Hermosilla, 2009; Santos e Kondo, 2006; Huang *et al.*, 1994; Kondo e Jardim, 1991).

Um dos POAs mais investigados é o processo foto-Fenton que tem atraído grande interesse devido à sua alta eficiência em gerar radicais hidroxila (\bullet OH) durante a decomposição de H₂O₂ catalisada por Fe²⁺ em meio ácido e irradiação UV-visível.

Dependendo das propriedades do efluente a ser tratado e do objetivo do tratamento, os POAs podem ser empregados sozinhos ou combinados com os processos físico-químico e biológico. Esta combinação pode ser benéfica para a eficiência do tratamento. Os POAs podem ser empregados como pré-tratamento para converter os compostos iniciais biorecalcitrantes para intermediários biodegradáveis seguido por tratamento biológico. E para efluentes contendo frações biodegradáveis o pré-tratamento biológico seguido por pós-tratamento químico podem ser favoráveis, já que os compostos biodegradáveis podem ser facilmente

removidos primeiramente, e subsequentemente não competir com oxidantes químicos (Klavarioti, 2009).

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo investigar e comparar a eficiência de degradação de abamectina, empregando o sistema foto-Fenton e sua combinação com o reator UASB.

2.1 Objetivos Específicos

- Desenvolver uma metodologia para determinar abamectina por cromatografia gasosa.
- Avaliar a eficiência do processo quando a abamectina é misturada as águas de rios.
- Avaliar se ocorre a mineralização do pesticida após a remoção da abamectina.
- Avaliar a remoção de DBO, DQO e abamectina da solução do pesticida quando empregado o sistema foto-Fenton e sua combinação com o reator UASB.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cultivo do morango

A cultura do morangueiro é caracterizada pelo emprego de alta tecnologia e pela grande exigência em mão de obra, principalmente para a colheita que atualmente dura quase todo o ano. Além da produção primária, esta cultura é extremamente importante para a agroindústria regional, fornecendo matéria-prima para a elaboração de bebidas lácteas, doces e licores (Ronque, 1998).

O morangueiro pertence à família Rosaceae, ao gênero *Fragaria* e possui cerca de 18 espécies e 4 híbridos. Atualmente o híbrido octaplóide *Fragaria x ananassa* Duch. é o mais cultivado, resultante de uma hibridação natural ocorrida entre as espécies também octaplóides, *F. chiloensis* e *F. virginiana* (Castro, 2004).

O Brasil, apesar de não figurar entre os principais produtores mundiais de morango, apresenta uma área representativa de pelo menos 3.500 hectares plantados em todo o território (FAO, 2005). O morango é cultivado principalmente nos estados do sul e do sudeste, com destaque para Minas Gerais, que é o maior produtor, São Paulo, Rio Grande do Sul e Espírito Santo (Verdial, 2004; Randmann et al., 2006).

Em Minas Gerais, a cultura foi introduzida no município de Estiva, por volta de 1958, e, posteriormente, estendeu-se para os demais municípios circunvizinhos. A região Sul de Minas Gerais é a principal produtora de morango do país, com destaque para os municípios de Pouso Alegre, Estiva e Bom Repouso. Nessa região a cultura vem-se expandindo em função dos bons resultados econômicos obtidos e da localização privilegiada, próxima aos grandes centros urbanos, o que estimula o incremento da área plantada e a adesão de novos produtores (Carvalho, 2006).

Variedades mais produtivas; mudas de alta qualidade genética e fitossanitária; aplicação de cobertura do canteiro com plásticos de polietileno negro; túneis baixos de plásticos transparentes e/ou leitosos; sistemas de irrigação por gotejo e fertirrigação foram tecnologias inseridas no sistema e que contribuíram para melhor eficiência da produção (Antunes et al., 2007).

Muitos problemas, principalmente os fitossanitários, foram amenizados e/ou reduzidos drasticamente, como as novas técnicas de cultivo. Por outro lado, novos

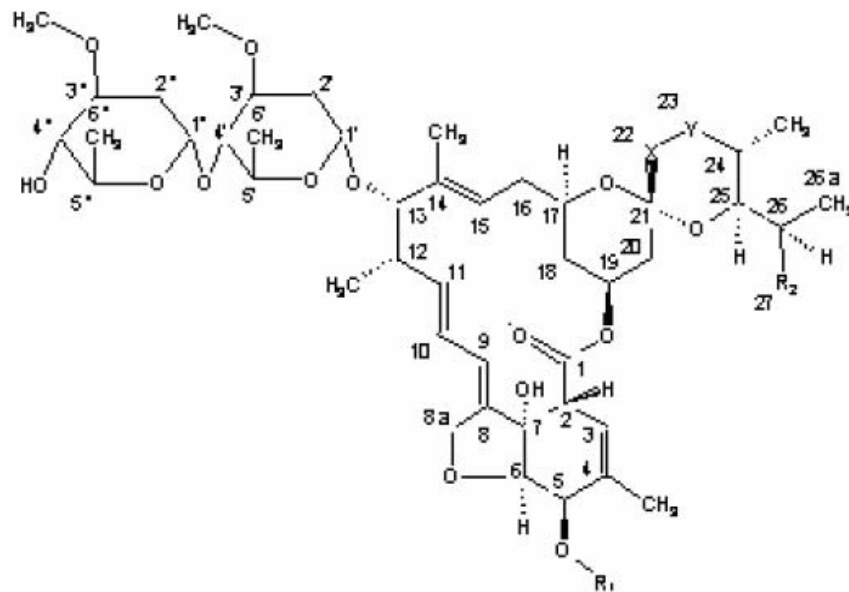
problemas surgiram como as infestações por ácaro e a maior intensidade de oídio em ambientes protegidos (Antunes et al., 2007).

Paralelo aos avanços tecnológicos e com a redução nos custos de aquisição de plásticos, arcos e irrigação localizada; a indústria de agrotóxicos desenvolveu e colocou no mercado moléculas mais eficientes, em baixas concentrações e com menor impacto ambiental. Com isso, evitaram-se danos aos inimigos naturais (predadores, fitoseídeos, etc.) e aos polinizadores como abelhas e outros insetos benéficos. Mesmo assim, cuidados ainda são necessários no uso desses agrotóxicos, para evitar problemas de intoxicações aos aplicadores e para não exceder os limites de resíduos nos morangos. O mau uso desses agrotóxicos faz com que ainda haja elevados riscos de intoxicação de operadores, de consumidores e danos ao ambiente. Vários estudos mostram uma relação direta entre a utilização excessiva de agrotóxicos, em uma determinada cultura e região, e o índice de suicídios por mil habitantes. Portanto, a situação é preocupante, em especial, para o cultivo do morango, cujo uso indiscriminado de agrotóxicos tem levado o Ministério Público a multar produtores e revendas de insumos pela má utilização de produtos, falta de fornecimento de nota fiscal e respectivo receituário agrônômico (Antunes et al., 2007).

3.2 Avermectinas

Avermectinas são lactonas macrocíclicas produzidas pela fermentação do fungo actinomiceto *Streptomyces avermitilis*. Este actinomiceto produz uma mistura de 8 diferentes componentes: A1a, A1b, A2a, A2b, B1a, B1b, B2a e B2b (Figura 1) (Burg et al., 1979; Alberr-Schomberg et al., 1981).

Elas são classificadas de acordo com algumas características estruturais. Aquelas da série “A” possuem um grupo metoxila em C-5 e as da série “B” possuem um grupo hidroxila nesta posição. As avermectinas da série “1” possuem uma dupla ligação entre C-22 e C-23, enquanto que os componentes da série “2” têm uma ligação simples com o grupo hidroxila em C-23. As avermectinas da série “a” têm um grupo sec-butyl em C-25 e as da série “b” possuem um substituinte isopropil naquela posição (Alberr-Schomberg et al., 1981).



- | | |
|--|---|
| $R_1 = \text{CH}_3$: série A | $X-Y = -\text{CH}=\text{CH}-$: série 1 |
| $R_1 = \text{H}$: série B | |
| $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$: série a | $X-Y = -\text{CH}_2-\text{CHOH}-$: série 2 |
| $R_2 = \text{CH}_3$: série b | |

Figura 1 – Estrutura molecular e características estruturais das classes de avermectinas

Fonte: (Jesus, 2007)

A série “a” e a série “b” são homólogas e possuem atividades antiparasitárias idênticas não sendo necessária sua separação durante o processo de produção. As diferenças estruturais entre os componentes da série “1” e os da série “2”, por outro lado, proporciona um efeito na conformação do anel, ocasionando diferenças na bioatividade. A avermectina B1, por exemplo, é mais ativa que a B2 quando administrada via oral (Chabala et al., 1980).

O modo de ação das avermectinas resulta da alta afinidade delas com os receptores de glutamato. Ao se ligarem a estes receptores elas produzem um incremento na permeabilidade dos íons cloreto o que origina uma hiperpolarização da membrana celular, abrindo os canais de cloreto controlados pelo ácido glutâmico e pelo ácido gamaaminobutírico. Com o aumento do fluxo de íons cloreto para

dentro das sinapses nervosas em vermes, e no sistema neuromuscular em artrópodes, resulta na paralisia levando à morte de nematóides e artrópodes (Shoop et al., 1995; Ikeda e Omura, 1997).

3.2.1 Abamectina

As avermectinas B1a e B1b são produtos naturais da fermentação do *S. avermitilis*, comercializadas com o nome genérico de abamectina (Figura 2). Elas são produzidas pelo fungo numa proporção de 80% e 20%, respectivamente.

A abamectina é considerada a mais potente das avermectinas contra nematóides, artrópodes e insetos (Jesus, 2007).

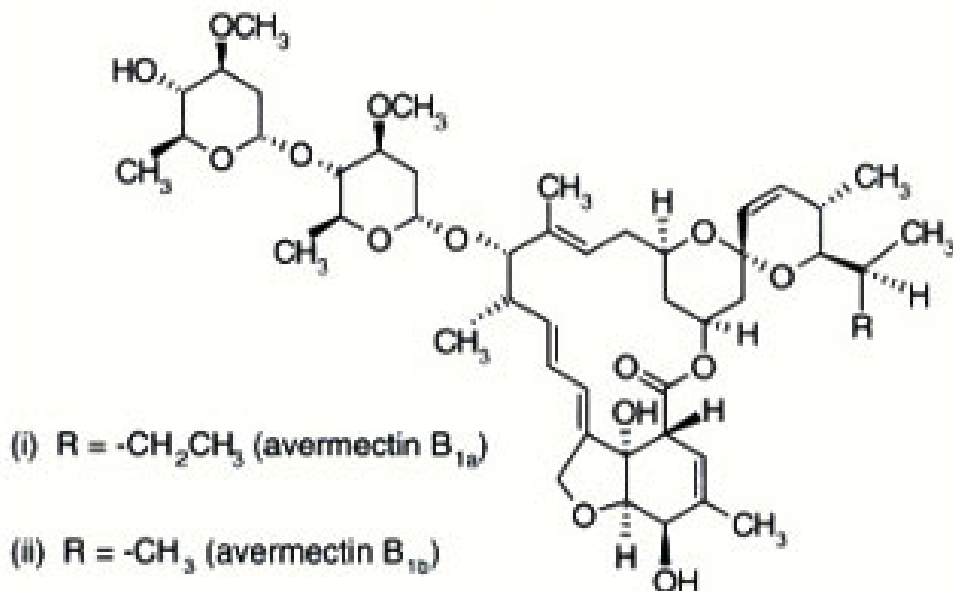


Figura 2 – Fórmula estrutural de abamectina

Fonte: (Jesus, 2007)

Efluentes contendo pesticidas não podem ser tratados eficientemente por técnicas biológicas, desde que estes sejam tóxicas aos microrganismos, tornando a biodegradação impossível (Kralj, 2007). Neste contexto, processos oxidativos avançados (POAs) se apresentam como tecnologias capazes de reduzir os problemas ambientais gerados por estes efluentes (Bauer et al., 1999).

3.3 Tratamento biológico

A natureza tem condições de promover o “tratamento” dos esgotos, desde que não ocorra sobrecarga e que haja boas condições ambientais que permitam a evolução, reprodução e crescimento de organismos que decompõem a matéria orgânica. Em outras palavras, tratamento biológico de esgotos é um fenômeno que pode ocorrer naturalmente no solo ou na água, desde que predominem condições apropriadas (Campos et al., 1999).

O tratamento de esgotos consiste em algumas etapas para chegar a níveis legais previamente estabelecidos, cujo objetivo final está relacionado à minimização de impactos ambientais e aos impactos na saúde pública (Hurst et al., 2002).

A primeira etapa é o tratamento preliminar composto por estruturas físicas responsáveis pela remoção de sólidos mais grosseiros através de gradeamento, peneiras, desarenadores e caixa de gordura. Seguido pelo tratamento primário responsável pela remoção de sólidos sedimentáveis via decantadores primários, tanque séptico, entre outros (Von Sperling, 2005).

A etapa seguinte é o tratamento secundário que envolve processos de oxidação biológica, onde ocorre remoção de matéria orgânica, nutrientes e redução no nível de patógenos. Os sistemas mais conhecidos e aplicados são lagoas de estabilização (anaeróbias, facultativas, de maturação e de alta taxa), lodos ativados (convencionais, por aeração prolongada, com fluxo intermitente, com remoção de nitrogênio e/ou fósforo), filtro anaeróbio, reator anaeróbio de manta de lodo de fluxo ascendente, reatores aeróbios com biofilme (filtro de baixa carga, filtro de alta carga, biofiltro aerado submerso e biodisco), disposição no solo (infiltração lenta, rápida ou subsuperficial, escoamento superficial e terras úmidas construídas) etc (Von Sperling, 2005).

O tratamento terciário é implantado quando existe a necessidade de um polimento para o efluente que já passou pelo tratamento secundário. Nesta etapa podem estar associadas alternativas, para obter os níveis desejados pela legislação, de coliformes, matéria orgânica e poluentes específicos como nitrogênio, fósforo, metais pesados, entre outros (Von Sperling, 2005).

Existem várias formas e alternativas para a elaboração de um sistema de tratamento, deve-se avaliar para o que está sendo projetado, qual é a vazão e composição do efluente a ser tratado (Von Sperling, 2005).

O princípio do tratamento biológico de efluentes apóia-se nas atividades de microrganismos que se alimentam de matéria orgânica dos próprios resíduos, podendo-se ocorrer na presença de oxigênio - processo aeróbio - e na ausência de oxigênio - processo anaeróbio (Berni e Bajay, 2003).

A digestão anaeróbia de resíduos poluentes vem despertando grande interesse e sendo utilizada, com sucesso, para vários tipos de efluentes, tanto domésticos quanto industriais, em diversas partes do mundo. Comparado com o método convencional de tratamento aeróbio e do ponto de vista da implementação de tecnologias sustentáveis, o processo anaeróbio equaciona o problema dos efluentes de uma maneira mais abrangente, pois requer pouco espaço para a sua implantação; requer menores custos de investimentos para maiores cargas volumétricas; produz energia útil na forma de biogás; produz pouco lodo podendo ser operado com baixo custo, pois os reatores são relativamente simples e utiliza pouco ou nenhum aditivo de alto conteúdo energético (Berni e Bajay, 2003).

No processo de digestão anaeróbia, a matéria orgânica presente nos efluentes é transformada pela ação dos microrganismos em aproximadamente 78% de biogás, sendo uma mistura principalmente de metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2), 20% de material orgânico continua em dissolução e 1 a 2 % são novos microrganismos (Arrieta e Cantera, 1999).

Um dos mais importantes acontecimentos na área de tratamento de efluentes, nas décadas recentes, foi o desenvolvimento do reator UASB. É o biodigestor de elevada eficiência mais estudado e aplicado em todo mundo (Verstraete et al., 1996).

3.4 Reator Anaeróbio de Manta de Lodo de Fluxo Ascendente (UASB)

No Brasil, esse reator obteve várias denominações (RAFA, DAFA, RAFAALL, RALF, entre outros), mas foi consagrado no mundo todo pela nomenclatura original inglesa UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) (Lettinga et al., 1980).

Reatores anaeróbios são reatores biológicos nos quais o esgoto é tratado na ausência de oxigênio livre, ambiente anaeróbio, ocorrendo a formação de uma biomassa anaeróbia, também chamado, lodo anaeróbio. O biogás é um dos

subprodutos principais da degradação da matéria orgânica e tem como compostos principais o gás metano e gás carbônico (Campos, 1999).

Seu princípio é bem simples: o efluente é bombeado de baixo para cima, através do reator, que se encontra sob estritas condições anaeróbias, a uma velocidade de ascensão que varia de 0,5 a 1,5 m h⁻¹; dentro dele ocorre um processo de seleção que pode resultar no crescimento de microorganismos anaeróbios em conglomerados compactos (grânulos) de tamanho variando entre 0,5 a 5 mm. Estes grânulos são poderosos biocatalisadores que podem converter a matéria orgânica degradável em biogás, de maneira rápida e completa, com cargas de DQO variando de 10 a 25 kg DQO por m³ de reator por dia (Verstraete et al, 1996). Na Figura 3 apresenta-se uma representação de um biodigestor UASB.

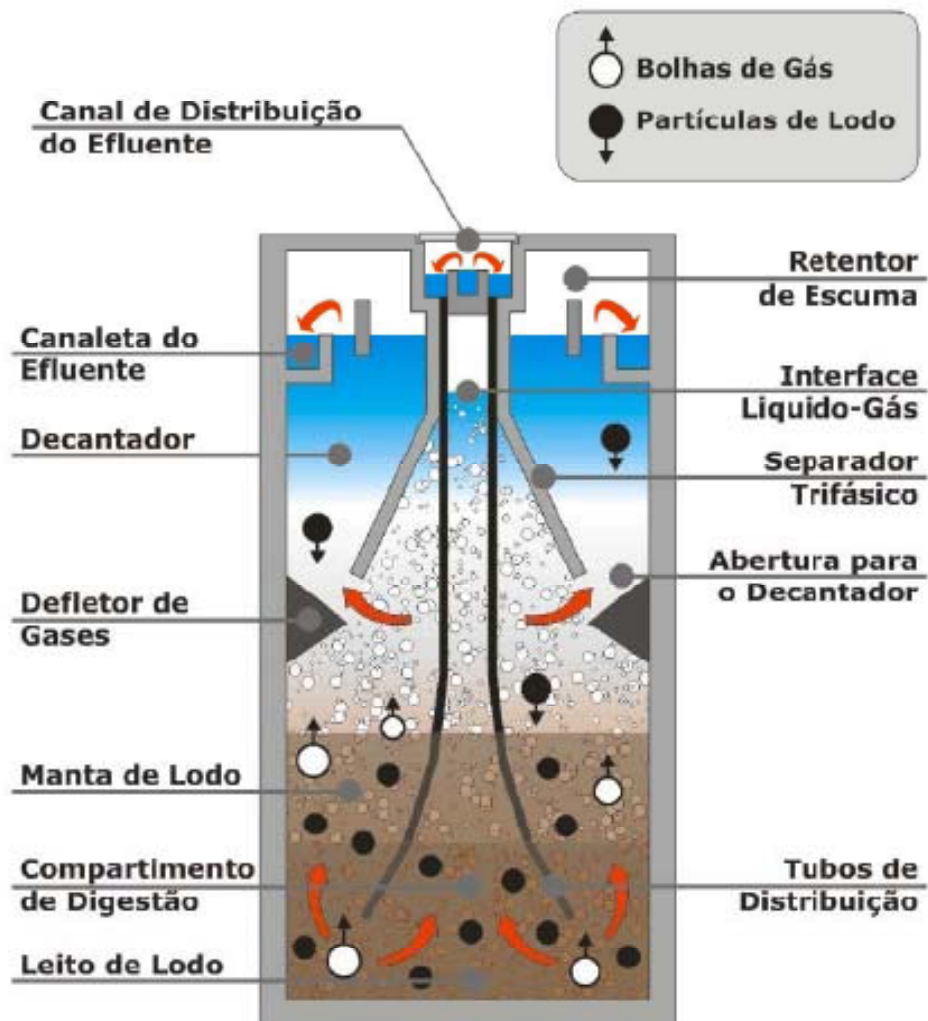


Figura 3 – Representação esquemática de um reator UASB

Fonte: (Chernicharo, 2008)

As principais características do reator UASB são o sistema de distribuição do afluente e o chamado separador de três fases. No reator UASB, o substrato a ser tratado é distribuído ao longo da parte inferior, através de uma densa camada de lodo anaeróbio. O efluente flui na direção da parte superior, passando pelo leito de lodo, no qual sua DQO é parcialmente convertida em biogás. No topo do reator, o separador de três fases atua sobre o efluente tratado, o lodo bacteriano granuloso que foi arrastado e o biogás. Enquanto o biogás é retirado do sistema, o lodo granuloso, mais pesado, volta a se depositar no fundo e o efluente sai pela parte mais alta do reator. Um bom contato entre o efluente a ser tratado e o lodo anaeróbio é de fundamental importância para o desempenho do reator, por isso é necessário um sistema de distribuição que evite recirculação e espaços desperdiçados, e seja de fácil limpeza por causa de entupimentos. Em geral, os reatores UASB podem ser limpos durante a operação, não sendo preciso esvaziá-los para realizar a manutenção. A retenção da biomassa dentro do reator influi de maneira decisiva na capacidade de conversão da DQO em biogás, o que chama atenção, também, para a importância do separador (Hickey et al., 1991; Pinto, 1999).

O reator UASB representa um grande avanço na aplicação da tecnologia anaeróbia para o tratamento direto de águas residuárias, sejam de natureza simples ou complexa, de baixa ou de alta concentração, solúveis ou com material particulado. Como qualquer reator biológico, ele tem vantagens e desvantagens, no entanto sua utilização tem demonstrado ser ele o de maior sucesso entre os reatores anaeróbios até o momento (Kato et al., 1999).

Esse sucesso pode ser explicado por vários motivos técnicos e econômicos. Entretanto, uma das principais características, sem dúvida, é a configuração que lhe permite essencialmente o desenvolvimento de uma grande quantidade de biomassa ativa, de flocos ou de grânulos de alta densidade e resistência mecânica, e sua retenção no reator, o que lhe confere um elevado tempo de retenção celular. Com isso, ele pode acomodar altas cargas orgânicas volumétricas, com tempo de detenção hidráulica curto, da ordem de grandeza de algumas horas, dependendo das condições operacionais e das características dos esgotos. O outro requisito essencial, além da alta retenção de lodo biológico, é a adequada agitação e mistura hidráulica e o conseqüente contato biomassa/esgoto, promovidos pelo próprio fluxo

hidráulico ascendente e gases gerados das reações de processamento da matéria orgânica (Kato et al., 1999).

Além do separador de sólidos, que funciona também como separador de gases do líquido, é essencial que o UASB tenha uma distribuição bem uniforme e adequada do afluente no fundo, para evitar os problemas de mau contato biomassa/esgoto, devido ao possível surgimento de zonas mortas, curtos-circuitos hidráulicos, caminhos preferenciais etc., no interior do reator (Campos et al., 1999).

Quanto às condições operacionais, os fatores que mais influem são a temperatura, o pH, a presença de elementos nutrientes e a ausência de materiais tóxicos no afluente (Foresti et al., 1999).

O reator UASB desempenha simultaneamente várias funções que, em outras estações de tratamento aeróbio convencional, são usualmente efetuadas em tanques separados. No tanque do UASB ocorre a sedimentação dos sólidos suspensos do esgoto, que, pela sua densidade e devido ao fluxo hidráulico ascendente, ficam retidos no manto de lodo biológico espesso. Para a sedimentação do lodo biológico que eventualmente possa subir, é essencial a instalação também de um separador de sólidos na parte superior do tanque. O UASB é um reator, portanto, desempenha o papel de digestor da parte sólida retida, seja o lodo dos esgotos, como de parte da própria biomassa presente. Isto resulta num lodo bem estabilizado, requerendo somente secagem, quando for necessário o descarte do lodo em excesso. Este reator também processa as reações da parte solúvel que estão presentes nos esgotos. Portanto, de modo geral, o UASB é ao mesmo tempo um decantador primário, um reator biológico propriamente dito, um decantador secundário e um digestor de lodo (Campos et al., 1999).

3.5 Processo Oxidativo Avançado

Sob certas circunstâncias, sistemas de oxidação química podem ser usados economicamente para tratar substâncias orgânicas que sejam normalmente tóxicas ou recalcitrantes a microrganismos, servindo como etapas de pré-tratamento para processos biológicos ou processos de transformação de contaminantes orgânicos ou inorgânicos a produtos de oxidação/ redução ambientalmente aceitáveis (Weber e Leboeuf, 1999).

Os estudos em processos oxidativos têm focalizado principalmente a velocidades de reação, desde que é este o aspecto que geralmente governa o desempenho das diferentes reações de oxidantes fortes com seus contaminantes alvo (Eckenfelder, 1989).

Dentre os processos de oxidação química conhecidos, surgiu na década de 70 uma nova linha, onde os principais agentes oxidantes são os radicais livres. Estes processos são chamados de Processos Oxidativos Avançados (POAs). Dentre estes processos incluem-se a ozonização, H_2O_2 , a irradiação UV, a reação de Fenton e foto-Fenton, e a fotocatalise heterogênea com o emprego de fotocatalisadores como o TiO_2 (Huang et al., 1993; Kondo e Jardim, 1991; Teixeira e Jardim, 2004).

Devido à necessidade de uma maior eficiência para o tratamento de efluentes, os POAs vêm sendo utilizados com resultados eficazes como alternativas para tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes. Os POAs se destacam por poderem efetivamente ser usados na mineralização de componentes tóxicos, uma vez que destroem as moléculas orgânicas poluentes, ao invés de simplesmente removê-las para outra fase (Salgado, 2009).

Estes processos têm como característica a geração, principalmente, de radicais hidroxilas ($\bullet OH$), que são espécies altamente oxidantes, em quantidade suficiente para mineralizar matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (Lin e Lo, 1997).

Nogueira et al. (2007) relatam que a geração de radicais hidroxilas na presença de um substrato orgânico pode ocorrer por três vias distintas: abstração de hidrogênio; adição eletrofílica e transferência de elétrons.

A eficiência dos POAs é inerente à geração dos radicais hidroxilas, uma vez que estes condicionam o poder oxidante (Dezotti, 2003).

O potencial de oxidação do $\bullet OH$ é de 2,8 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, que é menor apenas que o do flúor, que é de 3,03 V (Tabela 1), conferindo-lhe baixa seletividade na oxidação da maioria dos compostos (Doménech et al., 2001).

Tabela 1 – Potencial redox de alguns oxidantes

Agente oxidante	Potencial de oxidação (V)
Flúor (F)	3,03
Radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$)	2,8
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
H_2O_2	1,78

Segundo Guimarães (2000), os radicais hidroxila têm vida curta (da ordem de nanosegundos), e podem ser obtidos a partir de oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3), combinados ou não com radiação.

Os POAs dividem-se em sistemas heterogêneos e homogêneos, onde radicais são gerados com ou sem irradiação ultravioleta (Santana et al., 2003). Nos POAs homogêneos as reações ocorrem em sistema de uma única fase, com a ausência de catalisadores na forma sólida. Já nos POAs heterogêneos, as reações ocorrem em sistema de mais de uma fase. Geralmente são processos que possuem catalisadores na forma sólida. As reações feitas na presença de tais substâncias são chamadas reações catalíticas (Teixeira e Jardim, 2004; Guimarães, 2000). A Tabela 2 apresenta os principais POAs e suas classificações.

Tabela 2 – Sistemas típicos de POAs

Sistemas	Com radiação	Sem radiação
Homogêneos	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ O_3/UV $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$
Heterogêneos	Catalisador/UV Catalisador/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Catalisador/ H_2O_2

Embora os POAs sejam vários, optou-se por detalhar os processos estudados neste trabalho, que foram: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton e Foto-Fenton.

3.5.1 H₂O₂/UV

O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é a fonte mais comum de radicais •OH, seja por sua decomposição catalítica na presença de íons metálicos ou de óxidos semicondutores, ou por irradiação com luz ultravioleta (UV). Os radicais •OH são extremamente reativos e fortes agentes oxidantes ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$), capazes de mineralizar contaminantes orgânicos por reações sucessivas de oxidação (Gogate e Pandit, 2004). No entanto, em alguns casos podem originar intermediários ou subprodutos mais tóxicos do que os compostos originais.

Segundo Teixeira e Jardim (2004), o mecanismo mais aceito para a fotólise com H₂O₂/UV é a quebra da molécula em radicais hidroxila, com um rendimento de dois radicais OH• para cada molécula de H₂O₂ (Equação 1).



Podendo ocorrer também a recombinação desses radicais, transformando-se em H₂O₂ Equação (2):



Existem muitos trabalhos utilizando o processo oxidativo H₂O₂/UV como oxidante na degradação de compostos, como éter metil terc-butil (Cater et al., 2000; Stefan et al., 2000), corantes (Ince, 1999) e como pré-tratamento para aumentar a biodegradabilidade de surfactantes (Adams e Kuzhikannil, 2000). Alaton e Balcioglu (2001) degradaram o corante preto direto utilizando o processo H₂O₂/UV obtendo uma completa descoloração e mineralização média de carbono orgânico total, COT, de 75% após 2 horas de reação. Marmitt et al. (2010) aplicaram H₂O₂/UV no tratamento de um efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios obtendo uma redução de 38,56% de DQO.

3.5.2 Reação de Fenton (H₂O₂/Fe²⁺)

Uma outra maneira de produzir radicais hidroxila é a partir de uma mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos em meio ácido (Engwall et al., 1999; Huston e Pignatello, 1999).

Neste caso tem-se o chamado reagente de Fenton (Fenton, 1894). Bigda (1995) enfatizou o potencial do processo Fenton no tratamento de efluentes, à temperatura e pressão ambiente, que pode ser aplicado na degradação de vários compostos.

O mecanismo básico de tratamento pelo sistema Fenton é tradicionalmente atribuído à oxidação por radicais hidroxila e coagulação química de compostos orgânicos. Se peróxido de hidrogênio é adicionado a um sistema contendo um substrato orgânico (RH) em meio ácido e com excesso de íons ferrosos, uma complexa sequência de reações redox ocorrerá (Walling e Kato, 1971):



Os íons Fe^{2+} reagem com o peróxido de hidrogênio para gerar radicais $\bullet\text{OH}$ (Equação 3), os quais então reagem com os poluentes orgânicos RH, causando sua decomposição química.

Outras reações competitivas que podem também ocorrer são mostradas a seguir:

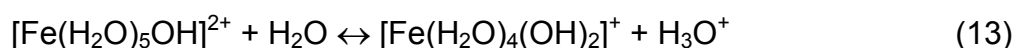
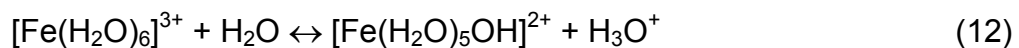


A decomposição do peróxido de hidrogênio é também catalisada pelos íons Fe^{3+} . Neste processo, o peróxido é decomposto e uma concentração estacionária de Fe^{2+} é mantida durante a decomposição, como mostrada nas equações (10) e (11).



A velocidade inicial de remoção de poluentes orgânicos pelo sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ é muito menor do que a do reagente $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, provavelmente devido à menor reatividade do Fe^{3+} com respeito ao H_2O_2 (Araújo, 2002).

O processo de coagulação, que ocorre simultaneamente à oxidação, envolve a formação de complexos de ferro:



Há atualmente um questionamento se a oxidação pelo reagente de Fenton é causada mais por espécies tais como $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ do que pelos radicais hidroxila, sendo que até o momento não se obteve evidências conclusivas (Araújo, 2002).

O ferro atua como catalisador, sendo o íon ferroso regenerado pela reação do íon férrico com H_2O_2 , embora este processo seja relativamente lento, ocasionando a presença de ferro na forma de Fe^{3+} , em sua maioria.

A eficiência do processo Fenton depende de fatores tais como pH da solução, a quantidade de peróxido de hidrogênio adicionado e a dosagem de íon ferroso (Araújo, 2002).

Pignatello (1992) e Nogueira e Guimarães (2000) observaram em seus trabalhos que uma estreita faixa de pH, entre 2,5 e 3,0, proporciona uma máxima eficiência de degradação de compostos orgânicos.

Em pH elevados, flocos e precipitados de ferro podem se formar. A inatividade do reagente de Fenton a pH acima de 4 pode ocorrer devido a três fatores: decomposição mais rápida de H_2O_2 em água e oxigênio; oxidação de Fe^{2+} por outro oxidante que não seja o peróxido de hidrogênio; ou a ausência de produção de radicais hidroxila pela reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 nesta região de pH (Aplin e Waite, 2000).

Excessos de peróxido de hidrogênio contribuem para o “seqüestro” dos radicais hidroxila, ocorrendo reação entre o radical $\bullet\text{OH}$ e o H_2O_2 , formando o radical hidroperoxila ($\bullet\text{HO}_2$) o qual apresenta um menor potencial de redução, reduzindo a eficiência de degradação do poluente, conforme a Equação (14) (Balanosky et al., 2000, Herrera et al., 2000). Quando há uma elevada concentração de H_2O_2 , a concentração de Fe^{2+} no meio é menor em relação à de Fe^{3+} , uma vez que a reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 é muito mais lenta que a decomposição de H_2O_2 na presença de Fe^{2+} . Paterlini e Nogueira (2005) relatam o efeito prejudicial do excesso de H_2O_2 na degradação de herbicidas e efluentes.



O tratamento por Fenton ocorre em 4 estágios (Bigda, 1995): ajuste de pH, reação de oxidação, neutralização-coagulação e precipitação, ocorrendo a remoção das substâncias orgânicas por oxidação e coagulação.

O reagente de Fenton é bastante adequado para a oxidação de compostos presentes em águas residuárias que sejam tóxicas ou que inibam o tratamento biológico. Embora ofereça as vantagens de redução de DQO, cor e toxicidade, este processo também possui desvantagens, visto que o mecanismo pode também envolver floculação, e, deste modo, impurezas podem ser transferidas da água para o lodo. Já o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ não possui este problema, pois o peróxido de hidrogênio é o único reagente químico utilizado, que ao fim é decomposto em oxigênio (Slokar e Le Marechal, 1998).

Huang et al. (1993) discutem as vantagens e desvantagens dos POAs e sugerem que o sistema Fenton é uma tecnologia promissora para o tratamento de efluentes. Além de que o Fenton apresenta alta eficiência e um baixo custo comparado aos demais POAs (Esplugas et al., 2002; Rivas et al., 2004).

O reagente de Fenton tem sido utilizado com sucesso na degradação de diversos tipos de efluentes, como clorofenóis (Kwon et al., 1999), surfactantes (Lin et al., 1999), na oxidação de resíduo de lixiviação de aterro (Kang e Hwang, 2000) e na degradação de corantes, onde se mostrou mais vantajoso que os demais tratamentos (Szpyrkowicz et al., 2001).

Além disso, ele também pode ser usado apenas para aumentar a biodegradabilidade do contaminante, visando um posterior tratamento biológico (Kitis et al., 1999; Zhu et al., 2001).

3.5.3 Processo Foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$)

Quando o reagente de Fenton é utilizado juntamente com a irradiação ultravioleta em determinados comprimentos de onda, o processo é denominado de foto-Fenton (Zeep et al., 1992). Este é mais eficiente que o processo de Fenton uma vez que a foto-redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} recupera o íon ferroso e gera mais radicais hidroxilas. A principal reação que leva à foto-redução de Fe^{2+} está descrita na Equação (15).



Os comprimentos de onda mais importantes nas reações foto-Fenton estão entre 300 e 400 nm (Mesquita, 2004), de um modo geral, a luz auxilia na geração de radical hidroxila e na regeneração de Fe^{2+} a partir do $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, este absorve

fortemente a luz nesta faixa de comprimento de onda. A absorvância de íons férricos pode se estender até a região do visível, dependendo do pH, pois o pH influencia a formação de espécies hidroxiladas, as quais apresentam maior absorção no visível (Nogueira et al., 2007).

Segundo Spinks e Woods (1990) esta faixa limitada de pH 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 Fe permanecerem solúveis, pois altas concentrações de H^+ podem seqüestrar radicais hidroxila.

Esta estreita faixa de pH em que é máxima a eficiência da reação de Fenton e foto-Fenton é uma das grandes limitações do processo, pois há a necessidade de ajuste de pH, além da necessidade de neutralização após tratamento antes do descarte em corpos d'água (Sabhi e Kiwi, 2001).

Ressalta-se que muitas reações fotoquímicas podem ocorrer no sistema foto-Fenton dependendo do espectro de emissão da fonte de irradiação e da absorvância das espécies presentes (Nogueira et al., 2007).

Segundo Rabelo (2005), os fatores que influenciam nas reações de Fenton e Foto-Fenton são:

- As características do efluente a ser tratado (pH, temperatura, quantidade e natureza dos contaminantes orgânicos e inorgânicos).
- A concentração e proporção inicial entre os reagentes (peróxido de hidrogênio, íons ferrosos e férricos).
- Tempo de reação.

O aumento das velocidades de reação é provavelmente devido a (Safarzadeh-Amiri et al., 1996):

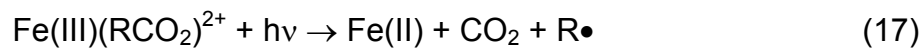
- Foto-redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} ;
- Foto-descarboxilação de complexos de carboxilato férrico;
- Fotólise de H_2O_2 .

A foto-redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} ocorre devido a incidência de radiação ultravioleta ao íon Fe(III) hidroxilado, Fe(III)(OH)^{2+} , em solução aquosa que produz o íon Fe^{2+} e o radical $\bullet\text{OH}$, Equação (16):



Esta é uma reação catalítica dependente do comprimento de onda da luz, sendo que a geração de Fe^{2+} e $\bullet\text{OH}$ diminui com o aumento do comprimento de onda. Além da produção de radicais hidroxilas tem-se que o íon Fe^{2+} gerado pode participar da reação de Fenton (Equação 6), gerando radicais $\bullet\text{OH}$ adicionais, assim, acelerando a remoção dos contaminantes orgânicos.

A foto-descarboxilação de complexos de carboxilato férrico, ocorre devido ao fato dos íons Fe^{3+} formarem complexos estáveis e pares de íons associados com carboxilatos e policarboxilatos. Estes complexos são fotoquimicamente ativos e geram íons Fe^{2+} quando irradiados, conforme pode ser visto na Equação (17):



O radical $\text{R}\bullet$ pode sofrer degradação ao reagir com o oxigênio (O_2) dissolvido. Os íons Fe^{2+} podem, por sua vez, participar da reação de Fenton, gerando radicais $\bullet\text{OH}$ adicionais. Os carboxilatos são formados durante a oxidação fotocatalítica de poluentes orgânicos e, portanto, a foto-descarboxilação, Equação (17), geralmente desenvolve um papel importante no tratamento e mineralização de contaminantes orgânicos.

Segundo Trovó et al (2005), a fotólise do ferrioxalato resulta na geração contínua de Fe^{2+} com alto rendimento quântico que reage com o peróxido aumentando a geração de $\bullet\text{OH}$. Isso explica a melhor eficiência de degradação de herbicidas quando o nitrato férrico é substituído por FeOx .

O ajuste de pH e a complexidade adicional dos processos Fenton e foto-Fenton em comparação ao processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ devem ser considerados na avaliação da alternativa de tratamento (EPA, 1999).

Arslan et al. (2000) encontrou maior eficiência de remoção de COT pelo processo foto-Fenton comparado aos processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e TiO_2/UV para degradação de águas residuárias têxteis.

Teixeira e Canela (2007) utilizaram o processo Fenton e foto-Fenton na degradação do pesticida Padron, tendo uma remoção de 42% de COT para o Fenton e de 60% para o processo foto-Fenton.

Diversas matrizes de efluentes passíveis de degradação por processo Fenton/foto-Fenton são encontrados na literatura, tais como efluentes de indústria têxtil (Rodriguez et al., 2002), papelreira (Perez et al., 2002), petroquímica (Moraes e Quina, 2004), farmacêutica (Martínez et al., 2003), pesticidas (Fallmann et al., 1999;

Silva et al., 2007; Silva et al., 2010), fermento (Zak, 2005), béclica (Oh, 2003) e químicu (Bandara, 1997).

3.6 Combinação processo biológico e físico-químico

Existem compostos que são biorecalcitrantes e tóxicos aos microrganismos e, portanto não são passíveis de tratamento biológico. Por outro lado, os processos oxidativos avançados possuem capacidade de mineralizar o composto orgânico à CO_2 e H_2O (Farah, 2007). O objetivo do tratamento oxidativo avançado não é, geralmente, mineralizar o composto, mas preferivelmente convertê-lo em subprodutos que sejam biodegradáveis aos processos de tratamento biológicos convencionais (Dinsdale et al., 2000).

Os custos de investimento, operação e manutenção dos processos biológicos são usualmente bem menores que os dos processos químicos (Marco et al., 1997).

Uma forma de se saber se o composto alvo, em processo de degradação, está se tornando menos tóxico, é por meio do índice de biodegradabilidade, que é dado pela quociente $\text{DBO}_5 / \text{DQO}$ (quantidade de oxigênio consumido biologicamente em 5 dias comparado com a quantidade necessária para a mineralização total da amostra). Se esta relação aumentar, durante a degradação do composto, pode-se dizer que o tratamento está sendo satisfatório (Park et al., 2001).

Uma outra forma, é por meio de testes de toxicidade, podendo-se assim, também determinar, se durante o tratamento de degradação do composto alvo estão se formando intermediários mais ou menos tóxicos (Jardim et al., 1997).

Dependendo das propriedades do efluente a ser tratado e do objetivo do tratamento, os POAs podem ser empregados sozinhos ou combinados com os processos físico-químico e biológico. Esta combinação é benéfica para a eficiência do tratamento. POAs podem ser empregados como pré-tratamento para converter os compostos iniciais biorecalcitrantes para intermediários biodegradáveis seguido por tratamento biológico (Klavarioti, 2009).

Para efluentes contendo frações biodegradáveis o pré-tratamento biológico seguido por pós-tratamento químico podem ser favoráveis, já que os compostos biodegradáveis podem ser facilmente removidos primeiramente, e subsequentemente não competir com oxidantes químicos (Klavarioti, 2009).

Bandara et al. (1997) utilizaram o processo foto-Fenton na degradação de um composto de efluente de indústria química, concluindo que não é viável financeiramente o tratamento único, pois a DQO remanescente pode ser mineralizada por processos biológicos. A combinação dos POAs com processos físico-químicos nas indústrias têxteis é apresentado por Kang et al. (2000), onde o material particulado e metais são removidos e posteriormente são aplicados os processos Fenton/foto-Fenton para remoção de cor, carbono orgânico total e odor.

Recentemente na literatura vem sendo apresentados estudos utilizando UASB em remoção de pesticidas. Sponza e Ulukoy (2008) avaliaram o uso do UASB no tratamento de 2,4 diclorofenol (2,4 DCF) e constataram uma remoção de até 80% em um tempo de retenção de até 20 h. Bhatt et al. (2008) utilizaram o UASB na biodegradação de hexaclorociclohexano, constatando remoção de 85% em 48 h de tempo de detenção hidráulico.

Os reagentes necessários para a completa mineralização de compostos orgânicos são caros comparado ao tratamento por processos biológicos. Nos últimos anos muitas pesquisas combinando POAs e tratamento biológico tem apresentado altas taxas de degradação e redução de custos (Mantzavinos e Psillakis, 2004). Há casos em que ocorre a formação de intermediários tóxicos, os quais não podem ser tratados biologicamente, implicando em tratamentos longos que apenas degradam os intermediários biodegradáveis, e no término resulta em baixa eficiência de degradação. Portanto, a biodegradabilidade da mistura de intermediários formados na reação química deve ser avaliada, com o intuito de formar intermediários que podem ser eficientemente removidos biologicamente (Martín et al., 2009).

Há vários estudos publicados recentemente com foco na degradação de pesticidas usando o tratamento combinado (Parra et al., 2000; Farré et al., 2006; Lapertot et al., 2006; Oller et al., 2007; Martín et al., 2009). Estes estudos primeiramente estudam o tratamento com os POAs identificando o melhor momento para aplicar o processo biológico. Para isso é feita uma análise da biodegradabilidade e toxicidade dos intermediários formados com a aplicação do POA, devido ao fato de que estes produtos formados devem ser biodegradáveis e não podem ser tóxicos, consequentemente permitindo a maior eficiência de degradação por diferentes tratamentos biológicos (Martín et al., 2009).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi visitada a cidade de Bom Repouso, cidade do sul de Minas Gerais, onde a cultura do morangueiro ocupa praticamente toda a área cultivável do município. Na Figura 4 apresenta-se uma imagem de satélite obtido do Google Earth, onde se visualiza o município de Bom Repouso. As manchas brancas são plantações de morango.



Figura 4 – Imagem de satélite do município de Bom Repouso
(Fonte: Google Earth, acessado em 07/07/2010)

Através do contato com os técnicos da EMATER-MG (Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural) e EPAMIG (Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais) foi realizado um levantamento dos agrotóxicos que são mais utilizados nas plantações desta região. Devido às dificuldades existentes nos laboratórios da UNIFEI de se detectar vários agrotóxicos, optou-se por escolher um dentre os mais utilizados e estudar a sua degradação. O agrotóxico selecionado

para estudo foi o Vertimec 18 EC. Este agrotóxico contém 1,9% (p/p) de abamectina, que é o princípio ativo em sua composição.

4.1 Preparo das amostras

As amostras a serem degradadas foram preparadas em uma solução aquosa contendo 9 mg L^{-1} (0,5 mL de Vertimec em 1 L de água destilada) de abamectina. Esta concentração é semelhante à utilizada pelos agricultores para aplicação no cultivo de morangueiro.

4.2 Determinação de abamectina

A determinação de abamectina foi realizada através da cromatografia gasosa (cromatografo a gás Varian modelo CP 3380 com detector FID, coluna AB-5 25 m x 0,25 mm x 0,25 μm). Injeção de 1 μL da solução foi quantificada nas seguintes condições cromatográficas: Temperatura inicial de 50°C por 1 minuto, com rampa de temperatura de 15°C min^{-1} , até atingir a temperatura final de 200°C que foi mantida por 1 minuto. Temperatura do injetor em 240°C e temperatura do detector (FID) em 300°C.

A eficiência de remoção foi avaliada comparando-se as áreas sob os picos de cada tempo com a área do pico da amostra inicial, a partir dos cromatogramas obtidos em cada análise.

Todas as determinações cromatográficas foram feitas em quadruplicatas e os resultados apresentados neste trabalho são referentes a média destas determinações. Todos os experimentos foram feitos em triplicatas.

Na Figura 5 apresenta-se uma foto do cromatografo utilizado para a determinação.



Figura 5 – Cromatografo a gás utilizado

4.3 Determinação da curva de calibração

Para obter a curva de calibração foi utilizado o padrão de abamectina (Sigma Aldrich).

A curva de calibração foi feita utilizando-se amostras de concentrações de $0,018 \text{ g L}^{-1}$, $0,0135 \text{ g L}^{-1}$, $0,009 \text{ g L}^{-1}$, $0,0045 \text{ g L}^{-1}$ e $0,0018 \text{ g L}^{-1}$ de abamectina.

A partir do desvio padrão da curva de calibração e sua inclinação determinou-se o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) do método utilizado. Estes foram calculados segundo recomendação da IUPAC (Long & Winefodner, 1983), o LD corresponde à medida de 3σ /inclinação da curva analítica e o LQ, foi calculado correspondendo a medida de 10σ /inclinação da curva analítica.

4.4 Degradação de abamectina por processo foto-Fenton

Adicionou-se $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de nitrato férrico à solução aquosa de abamectina, ajustou-se o pH em 2,5 e a mistura da reação foi colocada em um recipiente cilíndrico. A fonte de irradiação artificial utilizada foi de uma lâmpada de mercúrio de média pressão, modelo HPL-N de 125 W de potência (Phillips), com o bulbo externo removido. Interessante mencionar que em λ menor de 300 nm não se observa os picos esperados para o mercúrio, indicando que o vidro Pyrex está absorvendo as radiações da lâmpada nesta região do espectro. A lâmpada ($\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$) foi inserida no interior de uma jaqueta, resfriada pela circulação de água através do compartimento de parede dupla, e esta foi imersa no interior da mistura de reação (Figura 6). Posteriormente adicionou-se $6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 à solução, para o início da reação. Foram retiradas amostras ao longo de 60 minutos e o valor de pH destas amostras foi ajustado para 10, visando a formação de precipitado de hidróxido de ferro e, conseqüentemente, a interrupção da reação de Fenton. O sobrenadante foi separado por centrifugação e utilizado para as diferentes análises químicas.

Foi utilizado um agitador magnético para homogeneizar a solução no reator. E para manter a temperatura, evitando degradação térmica, ocorria a circulação de água através do compartimento de parede dupla.



Figura 6 – Foto reator com a lâmpada ($\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$) no interior da jaqueta durante o processo foto-Fenton

4.5 Preparo das amostras para Análise Cromatográfica

Todas as amostras aquosas foram pré tratadas antes das análises cromatográficas. Foi necessária a separação de abamectina das soluções aquosas devido ao fato de a solução ser proveniente de um agrotóxico comercial que contém outros compostos além de abamectina. Para a extração de abamectina utilizou-se a separação em fase sólida com o cartucho Sep-Pak C₁₈ Waters (Hernández-Borges et al., 2007). 50 mL do sobrenadante das amostras centrifugadas foram passados pelo Sep-Pak a uma vazão de 1,66 mL min⁻¹ empregando-se uma seringa de vidro.

A abamectina retida no Sep-Pak foi eluída com uma solução de metanol e água (85% e 15% respectivamente). As Figuras 7 (a) e (b) mostram a sequência de extração e a eluição sendo realizadas, utilizando o cartucho Sep-Pak C₁₈ Waters.

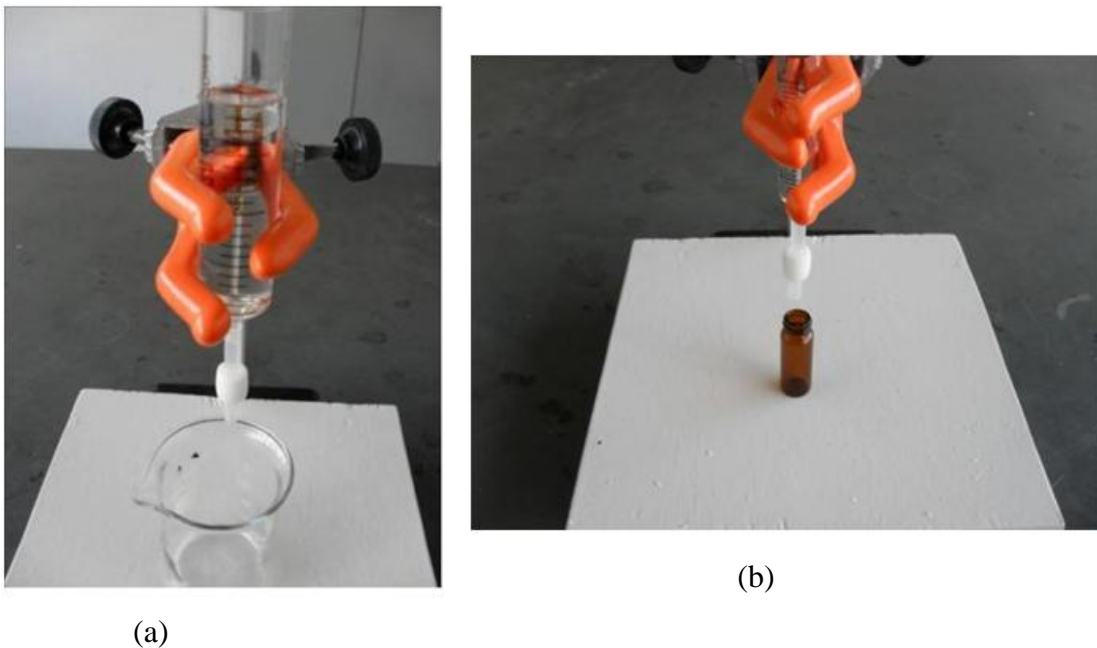


Figura 7 – Extração (a) e eluição (b) de abamectina com o cartucho

A Figura 8 apresenta o fluxograma experimental, desde o preparo da solução do pesticida para iniciar o processo Foto-Fenton até a injeção no cromatógrafo para a determinação de abamectina remanescente nas amostras.

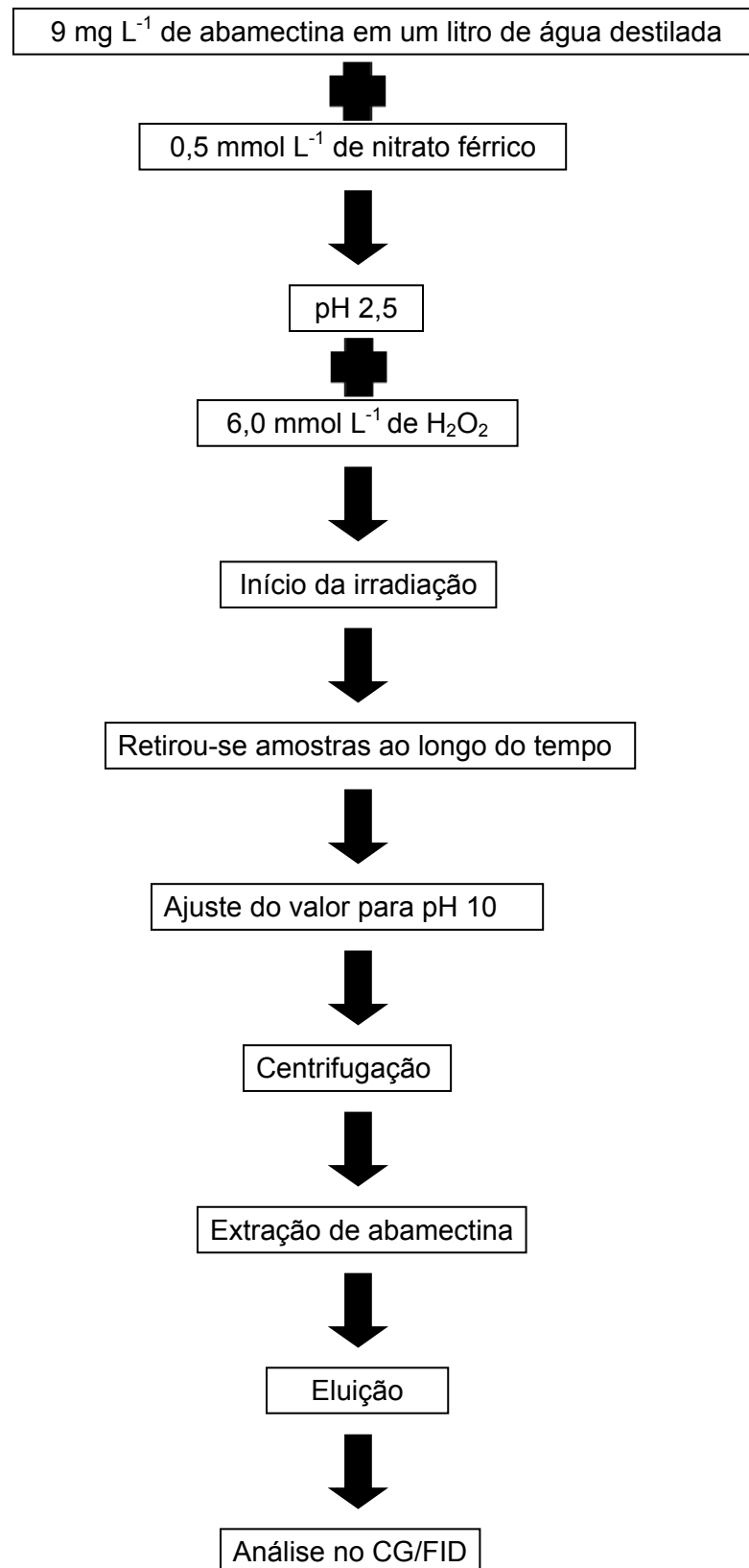


Figura 8 – Fluxograma do experimento de degradação utilizando o processo Foto-Fenton

Com os cromatogramas obtidos foi avaliado se houve a ocorrência de repetitividade nas extrações através das determinações cromatográficas.

Também foram feitos experimentos na ausência de irradiação (processo Fenton) e aplicando o processo oxidativo avançado de H_2O_2 + UV. Para avaliar a influência de cada um dos parâmetros dos experimentos de degradação foram feitos experimentos controles: apenas UV (fotólise direta), somente H_2O_2 e Ferro + UV.

4.6 Degradação de abamectina em solução de água natural

Amostras de água natural do ribeirão José Pereira também foram contaminadas com a mesma concentração de abamectina e irradiadas nas mesmas condições já apresentadas.

As coletas no corpo hídrico ocorreram nas coordenadas (22° 24' 50" S de latitude e 45° 24' 02" W de longitude no DATUM WGS 84), este local selecionado para a coleta de amostra foi próximo à ponte na entrada da Universidade Federal de Itajubá. As coletas foram realizadas em períodos anteriores e posteriores à precipitação pluvial na bacia hidrográfica, e com ambientação dos frascos de coleta.

4.7 Determinação do Carbono Orgânico Total (COT)

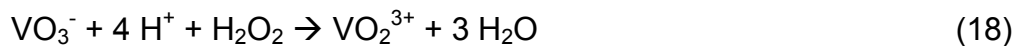
A mineralização de matéria orgânica na solução durante fotodegradação foi monitorada por determinações de carbono orgânico total em um analisador de carbono TOC 5000A – Shimadzu. Essa análise foi feita no LAPOA/IQ – UNESP Araraquara. A análise do COT seguiu a metodologia estabelecida pela APHA-AWWA-WEF (1995) método 5310-B.

4.8 Quantificação do H_2O_2

A determinação da decomposição de H_2O_2 durante a sua fotodegradação foi monitorada espectrofotometricamente pela geração de peroxovanádio, formado pela

reação do H_2O_2 com metavanadato de amônio, sendo o máximo de absorção no comprimento de onda de 450 nm (Nogueira et al., 2005b).

O método se baseia na reação da solução contendo peróxido de hidrogênio com uma solução ácida de metavanadato de amônio, que se dá através de oxidação e redução, formando um produto colorido que absorve luz na região visível do espectro. A reação pode ser vista na Equação (18).



Átomos de vanádio presentes na forma de metavanadato (solução amarela, em meio ácido) são oxidados pelo peróxido de hidrogênio que, por sua vez, é decomposto (reduzido), produzindo moléculas de água. A coloração da solução passa de amarela para vermelha-alaranjada, e a concentração de peróxido de hidrogênio (que está relacionada com a cor da solução e a quantidade de luz absorvida) pode ser medida por meio de espectrofotometria.

4.9 Análise dos dados

Para a análise estatística utilizou-se o programa R e seu complementar Tinn-R considerando os dados como delineamento inteiramente ao acaso. A normalidade dos dados e dos resíduos foram verificadas pelo teste de Lilliefors. Para a verificação da homogeneidade de variâncias utilizou-se o teste de Bartlett. Para o teste de comparações múltiplas aplicou-se o teste de Tukey a 5% de significância.

4.10 Determinação de DQO

A análise da DQO seguiu a metodologia estabelecida pela APHA-AWWA-WEF (1995) no método 5220-D.

Adicionou-se nos tubos de digestão, 1,2 mL da solução de digestão contendo dicromato de potássio (K_2CrO_4) e sulfato de prata (HgSO_4), 2,8 mL da solução reagente de H_2SO_4 , e 2,0 mL da amostra. Os tubos foram levados ao digestor (Aparelho Digestor Cod Reactor, marca Hach) para efetuar a digestão por 2 horas a

uma temperatura de 150°C, e após esfriar efetuou-se a leitura da absorvância no espectrofotômetro (Espectrofotômetro Potable Datalogging Spectrophotometer, modelo DR/2010, marca Hach), no comprimento de onda de 620 nm. Com o emprego de uma curva de calibração previamente preparada com 5 amostras de concentrações conhecidas, de biftalato de potássio ($C_8H_5KO_4$), foi possível determinar o valor da concentração de DQO da amostra.

4.11 Determinação de DBO

A análise da DBO seguiu a metodologia estabelecida pela APHA-AWWA-WEF (1995) método 5210-B.

Foram preparados 4 frascos de DBO para cada amostra. Em cada frasco, foram adicionados 2 mL de semente (amostra de esgoto) e as respectivas quantidades de amostra completando-se o volume com água de diluição. Também foram feitos os experimentos de controle, contendo a semente e a água de diluição para quantificar o oxigênio consumido na degradação da matéria orgânica contida na semente.

A água de diluição foi preparada com a adição de 1 mL de cada uma das soluções abaixo e posterior diluição para 1 L com água destilada. Aerou-se por aproximadamente 2h.

- Tampão fosfato: dissolveu-se 8,5 g de KH_2PO_4 ; 21,75 g de K_2HPO_4 ; 33,4 g de $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$; e 1,7 g de NH_4Cl em 1 L de água destilada;
- Sulfato de magnésio: dissolveu-se 22,5 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ em 1 L de água;
- Cloreto de cálcio: dissolveu-se 27,5 g de $CaCl_2$ em 1 L de água destilada;
- Cloreto férrico: dissolveu-se 0,25 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ em 1 L de água destilada.

Com o oxímetro (marca SCHOTT, modelo HANDYLAB OX1/SET), mediu-se a concentração de oxigênio dissolvido em cada frasco, incluindo o controle. Os frascos foram levados à incubadora (marca FANEM, modelo 347 CD) mantendo a temperatura de 20°C, durante 5 dias, após o qual foi realizada a leitura de oxigênio dissolvido remanescente.

4.12 Reator UASB

As amostras foram tratadas pelo sistema anaeróbio UASB empregando um reator em escala laboratorial (Figura 9) (Kondo e Rosa, 2007). Pela Figura 9 observa-se que o efluente passa por uma grade antes de entrar no decantador primário (1) seguindo para uma caixa de gordura (2), por fluxo ascendente o efluente entra no reator UASB (3) sendo o efluente que sai do UASB direcionado ao recipiente de coleta final (4).



Figura 9 – Sistema de tratamento biológico contendo uma grade e um decantador primário (1), caixa de gordura (2), reator UASB (3) e um recipiente de coleta final (4)

Fonte: Kondo e Rosa, 2007

Foram feitos experimentos analisando a remoção de abamectina, DBO e DQO utilizando este sistema de tratamento biológico tratando a solução do pesticida misturada na água do ribeirão José Pereira. E também foram feitos experimentos combinando este tratamento com o processo foto-Fenton.

Ressalta-se que como não se conhecia a toxicidade que o Vertimec poderia causar para os microrganismos do reator, a solução do Vertimec foi diluída em 1:10

e no caso de não apresentar toxicidade, testes em maiores concentrações do pesticida seriam avaliados. Para avaliar se foi tóxico ao tratamento biológico, foi verificado se haveria diferença na eficiência do tratamento em termos de remoção de DBO no tratamento com efluente sanitário.

Após os testes iniciais com a diluição para a verificação das condições do tratamento, foi avaliado posteriormente o tratamento da solução com a concentração de abamectina de 9 mg L^{-1} em água do ribeirão José Pereira.

Para saber se o composto poderia estar se tornando menos tóxico e mais biodegradável foi avaliado o índice de biodegradabilidade da solução de Vertimec inicial e após o tratamento pelo processo biológico, foto-Fenton e com sua combinação.

Este reator em escala laboratorial apresenta boa eficiência, e suas características como tempo de detenção hidráulico de 6 horas e volume são viáveis ao estudo (Kondo e Rosa, 2007).

A solução teve o pH ajustado para 7 quando o tratamento seria pelo tratamento biológico e ajustado para 2,5 no tratamento pelo sistema foto-Fenton.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Determinação de abamectina e da curva de calibração

Diversos estudos apresentam metodologias de determinação de abamectina por cromatografia líquida (Hernando, 2007; Danaher, 2006; Valenzuela, 2001; Diserens, 1999), porém não foram encontrados relatos de determinações por cromatografia gasosa. Como a UNIFEI possui somente um cromatógrafo a gás como equipamento para determinação de compostos orgânicos, foi realizado um estudo para verificar a viabilidade de se determinar a abamectina por cromatografia gasosa.

Pela injeção do padrão de abamectina, determinou-se que o tempo de retenção deste analito foi de 5,7 minutos, nas condições aplicadas. A partir do padrão de abamectina obteve-se a curva de calibração (Figura 10) e verificou-se uma boa linearidade e um elevado coeficiente de correlação de 0,9988. O LD e LQ calculados foram de 0,0168 mg L⁻¹ e 0,0511 mg L⁻¹, respectivamente.

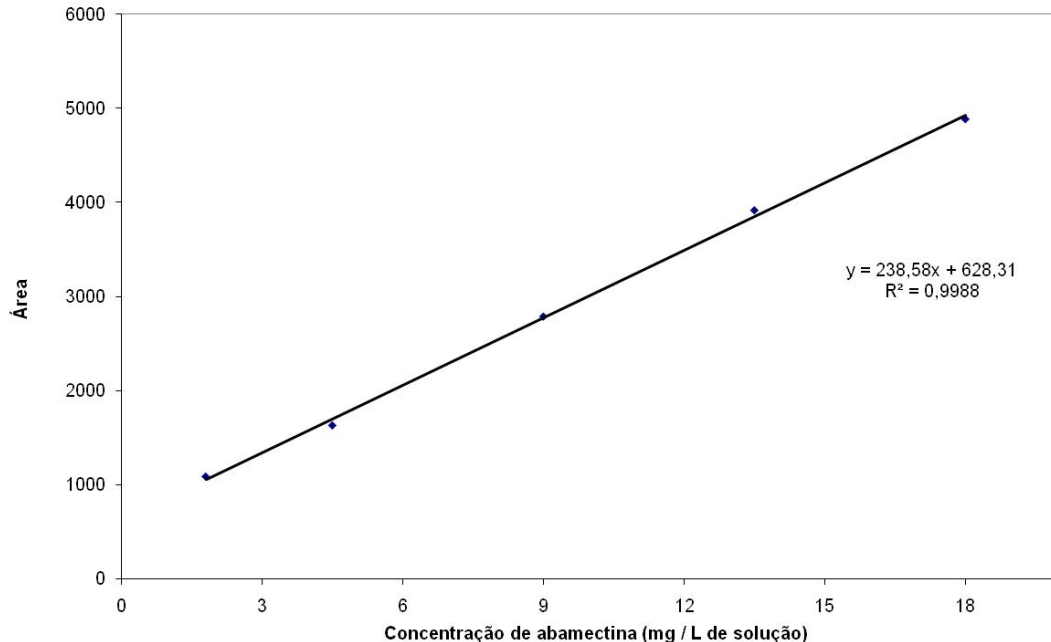


Figura 10 – Curva de calibração de abamectina obtida por cromatografia gasosa

5.2 Degradação de abamectina por processo foto-Fenton

Para avaliar a influência de cada reagente na degradação de abamectina, foram feitos experimentos utilizando cada reagente separadamente. Também foram feitos experimentos combinando alguns dos reagentes como, por exemplo, ferro e UV, os quais foram denominados experimentos controle. A Figura 11 apresenta os resultados comparativos destes estudos.

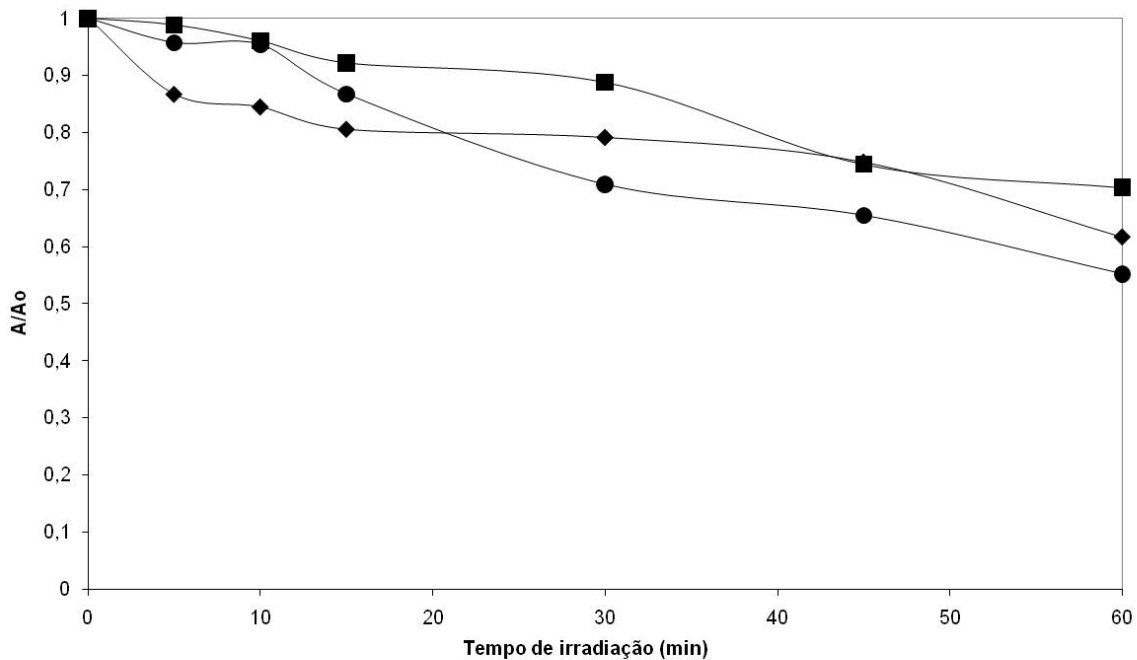


Figura 11 – Degradação de abamectina pelos diferentes experimentos. —◆— Fotólise direta, —■— H₂O₂, —●— Fe + UV, [H₂O₂] = 6,0 mmol L⁻¹, [Fe³⁺] = 0,5 mmol L⁻¹, Abamectina = 9,0 mg L⁻¹, pH inicial: 2,50

Como pode ser observado a abamectina sofreu fotólise direta com remoção de 39% do composto em 1 h de irradiação. Isto indica que aparentemente este pesticida pode ser fotodegradado se presente em águas superficiais dentro da zona fótica. Mushtaq et al. (1998) destacam que as avermectinas, grupo químico da abamectina, sofre a fotólise direta em água natural após 22 dias. No entanto, caso este composto esteja adsorvido no sedimento ou se estiver presente abaixo da zona fótica, não se observará degradação pela fotólise direta no meio natural.

Kamel et al. (2007) estudaram a degradação de abamectina quando aplicada no solo da Arábia Saudita, o qual constatou que em 7 dias sob irradiação solar

ocorreu a remoção de 66% da abamectina aplicada inicialmente e, após 14 dias houve a remoção de 88% de abamectina, no entanto, o resíduo deste composto ainda permaneceu superior ao permitido pela legislação.

O experimento empregando ferro + UV na ausência de peróxido de hidrogênio resultou em aproximadamente 45% de remoção de abamectina em 60 minutos, o que indica que prováveis complexos fotoativos entre ferro e os compostos da amostra e/ou seus intermediários podem estar se formando durante o processo de degradação (Nogueira et al., 2005a; Silva et al., 2007). Este comportamento foi verificado na literatura por Park (2003) com o corante laranja ácido 7 e também por Sun e Pignatello (1993) que atribuíram o segundo estágio da degradação de 2,4-D à fotólise de complexos de ferro formados com produtos da degradação do pesticida. Este resultado é interessante pela não utilização de H_2O_2 que pode reduzir os custos de tratamento.

O emprego do H_2O_2 que é um forte agente oxidante, o qual pode ser utilizado para oxidar poluentes orgânicos ou inorgânicos, já é uma prática comum há mais de 30 anos para diversos tratamentos (Neyens, 2003; Venkatadri, 1993). Os experimentos realizados neste trabalho aplicando-se H_2O_2 na ausência de irradiação indicaram uma remoção de 30% de abamectina em 60 minutos de irradiação nas condições utilizadas.

Como a remoção de abamectina pelos experimentos controles não ultrapassou 45%, foram investigados e comparados a eficiência de três diferentes POAs na degradação deste composto. A Figura 12 apresenta os resultados para os experimentos aplicando Fenton, foto-Fenton e H_2O_2/UV .

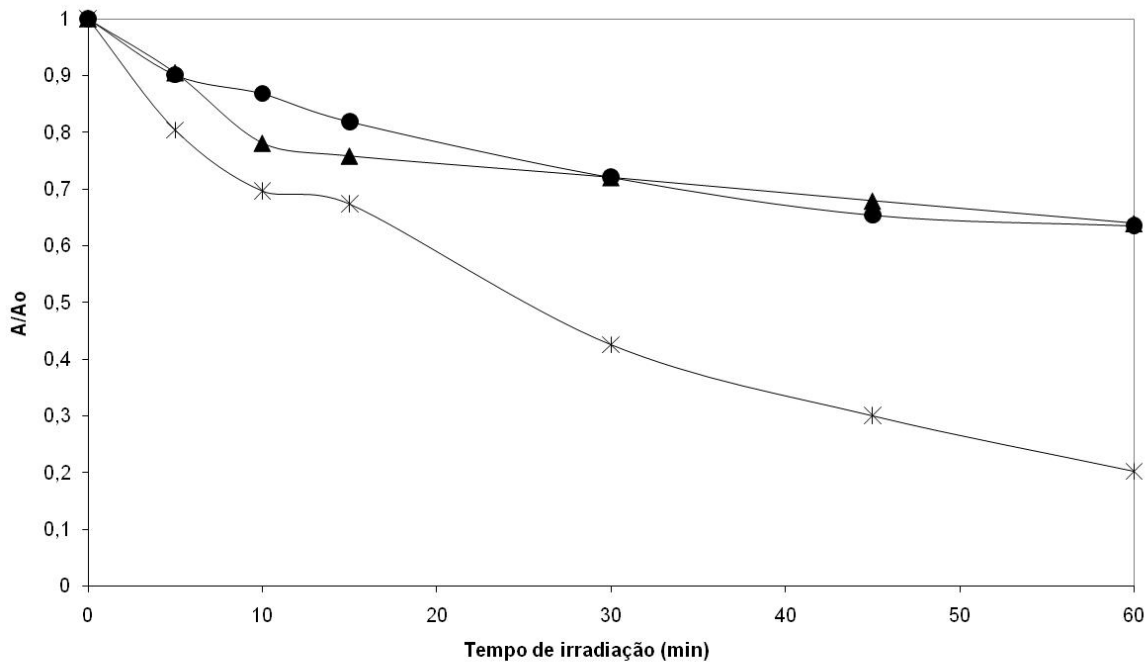


Figura 12 – Degradação da abamectina pelos diferentes POAs. —▲— H₂O₂ + UV, —●— Fenton, —*— Foto-Fenton, [H₂O₂] = 6,0 mmol L⁻¹, [Fe³⁺] = 0,5 mmol L⁻¹, Abamectina = 9,0 mg L⁻¹, pH inicial: 2,50

Os experimentos empregando reação de Fenton apresentaram remoção de abamectina de aproximadamente 40% em 1 hora de irradiação. No mesmo intervalo de tempo, também foi verificada uma eficiência de degradação similar quando se empregou H₂O₂ + UV. Pelo comprimento de onda utilizado ($\lambda = 365$ nm), a radiação UV não é capaz de decompor o H₂O₂, que necessita de comprimento de onda próximo a 254 nm (Bauer et al., 1999). Nesse processo provavelmente a radiação UV esteja apenas influenciando a remoção direta de abamectina por fotólise direta.

Quando o sistema Fenton foi irradiado (foto-Fenton) melhores resultados foram obtidos, atingindo-se aproximadamente 55% de remoção de abamectina em 30 minutos e 80% em 60 minutos. Como destacado por Pignatello (1992) o processo foto-Fenton apresenta maior eficiência quando comparado ao processo Fenton, devido a foto-redução dos íons Fe³⁺ a Fe²⁺ aumentar o efeito catalítico do processo. O Fe²⁺ reage novamente com o H₂O₂ e prossegue a reação de Fenton. Esses resultados indicam que o processo foto-Fenton é eficiente para o tratamento de águas e/ou efluentes contaminados com abamectina com alta eficiência de remoção em um curto período de irradiação (60 min).

Pelo teste de comparações múltiplas (teste de Tukey a 5% de significância), apresentado na Figura 13, pode-se afirmar que o tratamento foto-Fenton após 60 minutos apresentou maior eficiência de degradação de abamectina que os demais tratamentos. O tratamento Fe + UV apresentou maior eficiência de degradação comparado aos tratamentos H₂O₂ e H₂O₂ + UV. Os tratamentos UV e Fenton são estatisticamente semelhantes aos tratamentos com Fe + UV, H₂O₂ e H₂O₂ + UV.

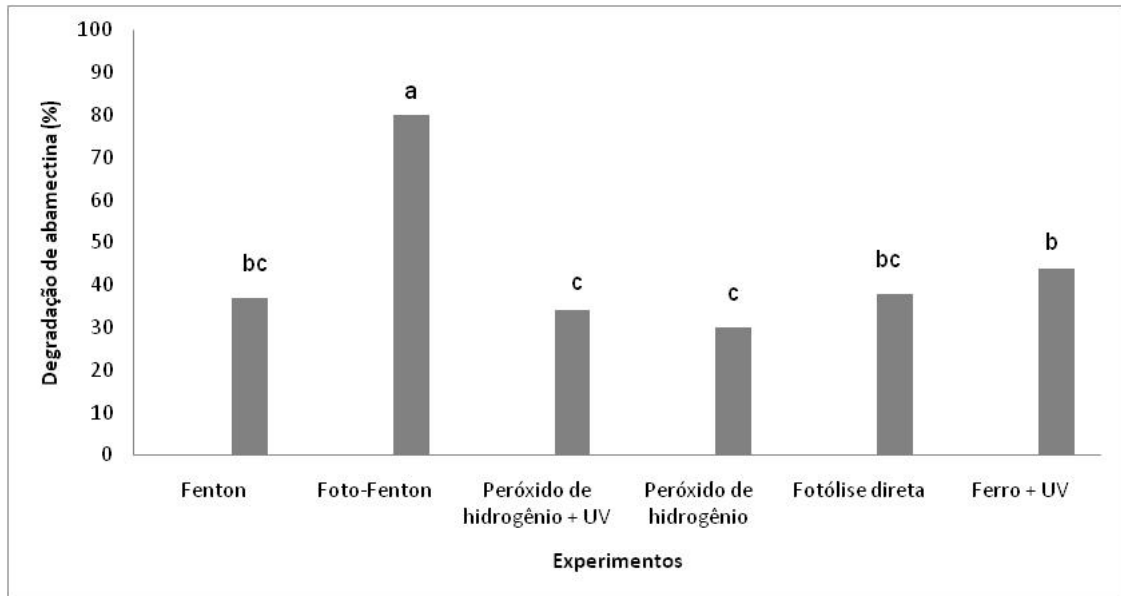


Figura 13 – Teste de comparações múltiplas para os diferentes processos aplicados na remoção de Abamectina. Letras iguais em experimentos diferentes, não diferem estatisticamente entre si, pelo teste de Tukey a 5% de significância. [H₂O₂] = 6,0 mmol L⁻¹, [Fe³⁺] = 0,5 mmol L⁻¹, Abamectina = 9,0 mg L⁻¹, pH inicial: 2,50

5.3 Degradação de abamectina em solução de água natural

A eficiência de remoção de abamectina em solução aquosa preparada utilizando água destilada, alcançou 80%. Na tentativa de se investigar a remoção deste pesticida em condições naturais, amostras de água do ribeirão José Pereira foram contaminadas com abamectina para estudar a influência das diferentes características físico-químicas.

As amostras foram coletadas em dias sem chuva e em dias após a chuva, já que a precipitação por águas pluviais altera os parâmetros físico-químicos da água

do ribeirão. A amostra do córrego anterior a precipitação apresentou valores de sólidos totais de 120 mg L^{-1} e de DBO de 2 mg L^{-1} , já a amostra posterior a precipitação apresentou valor de sólidos totais de 307 mg L^{-1} e DBO 4 mg L^{-1} . Pelos resultados das amostras de água natural do ribeirão José Pereira em comparação aos resultados obtidos empregando-se água destilada (Figura 14), pode se constatar uma pequena redução na eficiência de remoção de abamectina nestas amostras. Essa diminuição pode ter ocorrido pela presença de carga orgânica bem como de sólidos, que diminui a penetração da radiação UV, além da presença de matéria orgânica poder competir com a abamectina pelos radicais hidroxila e contribui também para a diminuição da eficiência, também pode complexar o ferro e o indisponibilizar para o processo Fenton (Zeep et al 1992). No entanto, a eficiência de degradação nestas condições atingiu aproximadamente 70% após 60 minutos. Não foi observada uma alteração da eficiência do processo foto-Fenton com os experimentos feitos anteriormente e posteriormente a precipitação.

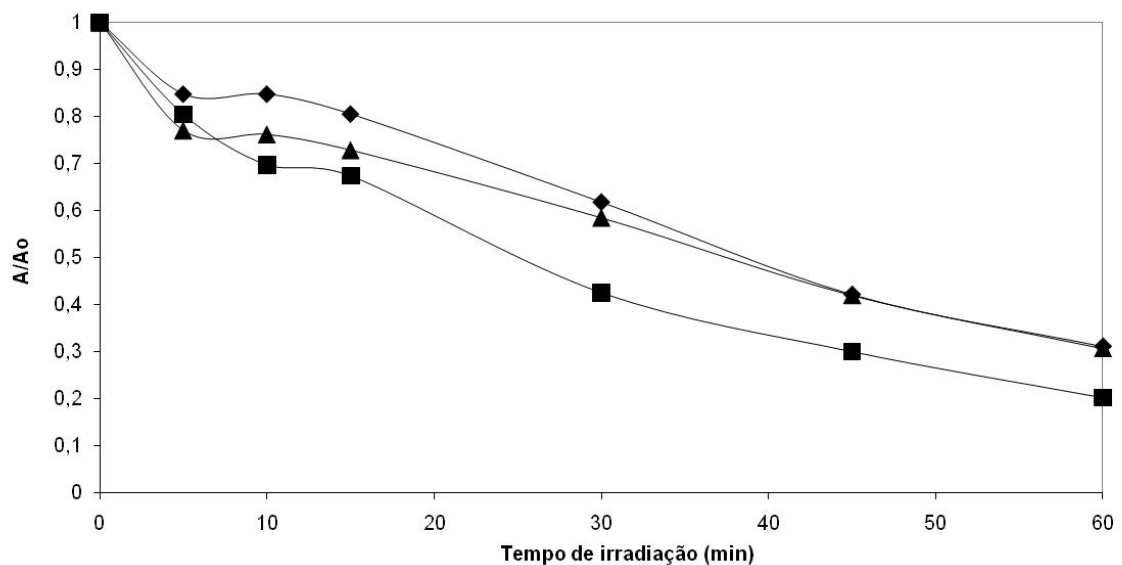


Figura 14 – Degradação de abamectina empregando foto-Fenton em água natural. —◆— Foto-Fenton em água do córrego posterior a chuva, —■— Foto-Fenton em água destilada, —▲— Foto-Fenton em água do córrego anterior a chuva, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, Abamectina = $9,0 \text{ mg L}^{-1}$, pH inicial: 2,50

5.4 Resultados da determinação de H_2O_2 e COT

Como os resultados mostram que a abamectina não é totalmente degradada após 60 minutos de irradiação, foi realizado um estudo para se verificar o consumo de H_2O_2 .

Ressalta-se a importância dessa determinação, pois o efeito prejudicial do excesso de H_2O_2 na degradação de compostos orgânicos foi observado na degradação de herbicidas e efluentes (Paterlini e Nogueira, 2005), uma vez que em excesso, esse reagente age como seqüestrador de radicais. Já a falta de H_2O_2 interrompe a reação de Fenton, visto que a ausência deste reagente poderia cessar a geração de radicais hidroxila e conseqüentemente, a remoção de abamectina. Portanto, a partir deste monitoramento pode se concluir se há necessidade de aplicar uma menor concentração inicial de H_2O_2 ou se há necessidade de injetar uma maior concentração para o processo.

O monitoramento da determinação de H_2O_2 foi feito nos experimentos conforme Nogueira et al. (2005b), constatando uma concentração residual inferior a 10% da concentração inicial, após os 60 minutos de irradiação. Este resultado mostra que não existe a necessidade de reposição do peróxido de hidrogênio durante este intervalo. Portanto, o fato de não se observar a total degradação do pesticida não está relacionado à falta de H_2O_2 no meio reacional. Mas pode estar relacionado à formação de intermediários mais recalcitrantes, os quais podem estar competindo com a abamectina pelos radicais hidroxila.

Para analisar se ocorreu a mineralização da solução do pesticida após a degradação pelo processo foto-Fenton fez-se a determinação de COT destas amostras preparadas em água destilada. Os resultados mostraram que os valores de COT não se alteraram após 60 min de reação, o que indica que o composto teste não está sendo completamente mineralizado, mas provavelmente formando intermediários durante este período de reação já que se verifica a remoção de abamectina.

Bauer et al. (1999) utilizaram a reação de foto-Fenton e TiO_2/UV para tratar um efluente líquido contendo uma mistura de diferentes pesticidas, dentre eles o Vertimec. Foram adicionados quantidades equivalentes de 10 ppm de COT de cada pesticida em água destilada para ser tratado em um reator solar UV (300-400 nm). Para o processo foto-Fenton utilizaram uma concentração de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de 10^{-3}

mol L⁻¹ e H₂O₂ (33% em peso) estequiométrico (adicionado em 5 porções). Os resultados apontaram uma eficiência na remoção de COT superior a 80% após 3 horas de irradiação para o processo foto-Fenton.

Em um estudo semelhante Fallmann et al. (1999) fizeram um estudo mais detalhado da aplicação do processo foto-Fenton no tratamento de uma solução, em água destilada, contendo 100 ppm de COT do pesticida Vertimec, utilizando concentrações de FeSO₄.7H₂O de 0,25 mmol L⁻¹ e de H₂O₂ de 20 mmol L⁻¹ (razão Fe/H₂O₂ de 0,0125) em pH 2,8, a uma temperatura de até 55 °C. Para o pesticida, os resultados de seus experimentos indicaram uma mineralização de aproximadamente 20% em 50 minutos de fotodegradação, atingindo 90% após 150 min.

Estes resultados sugerem que no presente estudo, onde a solução de Vertimec representava 400 ppm de COT, o tempo de irradiação e a quantidade de H₂O₂ não foram suficientes para atingir a mineralização do pesticida. Visando a mineralização do Vertimec, novos experimentos foram feitos aumentando-se o tempo de irradiação do processo foto-Fenton para 3 h. Nestes experimentos utilizou-se uma concentração de 20 mmol L⁻¹ de H₂O₂ em 100 ppm de Vertimec. Nestas novas condições verificou-se que 60% de COT foram removidos em 180 min de reação (razão Fe/H₂O₂ de 0,0833). Em outro experimento utilizou-se 0,5 mmol L⁻¹ de nitrato férrico e 80 mmol L⁻¹ de H₂O₂ (razão de Fe/H₂O₂ de 0,00625) em 400 ppm de Vertimec, onde não foi verificada a diminuição de COT. Em uma última tentativa para mineralizar os 400 ppm de pesticida, aumentou-se a concentração de nitrato férrico em relação ao H₂O₂, utilizando 1,0 mmol L⁻¹ de nitrato férrico e 80 mmol L⁻¹ de H₂O₂ (razão Fe/H₂O₂ de 0,0125), os resultados mostraram uma eficiência de remoção de COT de 60% em 180 minutos de irradiação.

Com o estudo da degradação de abamectina pelo processo foto-Fenton verificou-se que com uma pequena quantidade de H₂O₂ e pouco tempo de irradiação observa-se uma remoção significativa da abamectina. No entanto, estas condições não são suficientes para promover a mineralização do pesticida. Este fato pode estar associado à presença de diferentes compostos como emulsificantes ou à formação de intermediários da reação que podem ser mais recalcitrantes ao tratamento, os quais necessitam de condições mais severas de oxidação, ou ainda um maior tempo de irradiação.

5.5 Tratamento no reator UASB e combinação com POA

Tendo em vista que a abamectina esta sendo degradada e não há uma completa mineralização da solução, os intermediários formados podem ser biodegradáveis, assim tornando interessante avaliar a sua degradação por processo biológico no reator UASB.

O uso do POA não tem como necessidade atingir uma completa mineralização da solução, o ideal é que o processo converta a solução em subprodutos que podem ser biodegradáveis biologicamente, o que diminuiria os gastos com o tratamento.

O reator utilizado para os experimentos realizados apresentou eficiência de remoção de 74% de DBO no tratamento de efluente sanitário, o qual se encontra na faixa esperada para tratamento de esgotos domésticos com o uso de reatores UASB (Chernicharo, 2001).

Como não houve a possibilidade de se realizar testes de toxicidade não foi possível monitorar se durante a degradação estava se formando intermediários mais ou menos tóxicos.

Foram feitos experimentos iniciais da aplicação da solução diluída em 1:10, para avaliar se o tratamento biológico sofreria influência em sua eficiência pela possibilidade de toxicidade dos compostos. Os resultados de DBO posteriores aos testes para o tratamento de efluente sanitário não apresentaram diferenças, observando-se eficiências em torno de 70%.

Com a eficiência de remoção de DBO continuando constante, conclui que a concentração diluída do pesticida não ocasionou prejuízos para o reator UASB ao menos em curto prazo, assim tornando interessante avaliar o tratamento por processo biológico e sua combinação com o processo foto-Fenton para a concentração de abamectina de 9 mg L^{-1} em água do ribeirão José Pereira.

Para avaliar se o tratamento biológico seria viável para o tratamento, ou seja, se seriam tóxicos e biorecalcitrantes em maior concentração, testou-se o tratamento biológico em termos de remoção de DBO e DQO. Os resultados para os tratamentos e sua combinação em termos de DBO e DQO para a solução de abamectina estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – DBO e DQO da solução do Vertimec e após os tratamentos e a % de remoção de abamectina

Efluente	DBO mg L⁻¹	DQO mg L⁻¹	DBO/DQO	Remoção de abamectina (%)
Solução do Vertimec	90	853	0,11	-
UASB	49	653	0,07	59
UASB + Foto-Fenton	110	402	0,27	100 (Não detectado)
Foto-Fenton	172	678	0,25	67
Foto-Fenton + UASB	88	558	0,15	63

O processo foto-Fenton na degradação da solução de Vertimec resultou em um aumento de DBO de 92% e uma redução de DQO em 21% em relação a solução inicial, o que indica que a solução remanescente pode apresentar mais compostos biodegradáveis devido ao efeito da oxidação nos compostos biorecalcitrantes tornando-os estes fragmentos possivelmente biodegradáveis na solução.

Este resultado indica que a solução de Vertimec pelo processo foto-Fenton com 1 hora de irradiação não é satisfatória para a remoção de DBO e DQO, apesar de ter removido 67% de abamectina. A relação DBO/DQO que indica a biodegradabilidade de um efluente, que inicialmente era de 0,11 subiu para 0,25 e mostra ser viável um posterior tratamento biológico devido ao aumento desta relação se aproximar de 0,3, que é considerado o ideal para processos biológicos (Metcalf e Eddy, 2003). O aumento da biodegradabilidade após a aplicação de processo foto-Fenton em pesticidas também foi observada por Parra et al. (2000) e Silva (2007).

Deste modo, utilizou-se o processo foto-Fenton como um pré-tratamento ao sistema biológico de reator UASB, visto que se obteve reduções pequenas em DBO e DQO, e de que a combinação foto-Fenton + reator UASB pode tornar o tratamento menos custoso, já que se pode aplicar foto-Fenton ao efluente até tornar biodegradável o suficiente para um processo biológico, o que se verificou possível, pela relação DBO/DQO encontrada.

Para avaliar a combinação com o processo biológico, o efluente tratado pelo sistema foto-Fenton foi encaminhado ao reator UASB, e constatou-se que ocorreu uma redução de 51% de DBO e de 18% de DQO comparado a solução tratada no processo foto-Fenton, e se comparado a solução inicial do Vertimec, mostra-se que a união dos processos não resultou em remoção significativa do parâmetro DBO,

mas a DQO reduziu em 45%. Apresentou uma remoção de abamectina de 63%, valor estranho já que somente pelo Fenton houve maior remoção, como não foram feitos muitos experimentos para podermos afirmar, acredita-se pelo resultado próximo que estatisticamente os resultados seriam semelhantes, e que o posterior tratamento com UASB não contribua para a remoção de abamectina.

O tratamento com o reator UASB apresentou uma remoção de 46% da DBO inicial e de 23% de DQO, indicando que houve a biodegradabilidade. E remoção de 59% de abamectina. É importante ressaltar que o tempo de reação necessário para degradação pelo processo foto-Fenton foi de 1 hora, enquanto que a oxidação biológica se deu durante 6 horas. Há a possibilidade de que uma boa parcela dessa remoção no reator UASB ocorreu pela adsorção da matéria orgânica no lodo ativado, e não à oxidação biológica, ocasionando uma transferência dos contaminantes em solução para o lodo. Como a relação DBO/DQO do efluente tratado pelo reator UASB apresentou um valor muito baixo, mostra-se ser viável a aplicação do processo foto-Fenton.

Assim, o efluente tratado pelo reator UASB foi encaminhado para tratamento pelo processo foto-Fenton e constatou-se que ocorreu um aumento de 124% de DBO e uma remoção de 48% de DQO, comparado ao efluente tratado pelo UASB, e quando comparado à solução inicial do Vertimec, foi observado um aumento de 22% de DBO e uma remoção de 53% de DBO. A relação DBO/DQO resultou em 0,27 e mostra até ser viável um novo tratamento biológico devido a relação se aproximar de 0,3. Portanto, provavelmente a biodegradabilidade deste efluente melhorou, devido à quebra das moléculas contaminantes em fragmentos menores e mais facilmente oxidáveis. Não foi encontrado presença do composto abamectina após passar por essa combinação de tratamento, o que indica uma eficiência de aproximadamente 100%, já que a quantidade remanescente ficou abaixo do limite de detecção.

Conforme constatado por Klavarioti (2009) o pré-tratamento biológico seguido por pós-tratamento químico pode ser favorável, já que os compostos biodegradáveis podem ser facilmente removidos primeiramente, e em seguida não competir com os oxidantes químicos (Klavarioti, 2009).

Com estes resultados constatou-se que a solução do Vertimec pode ser tratado biologicamente, e que a combinação dos processos foto-Fenton+UASB apresentou alta eficiência de remoção do parâmetro DQO, o parâmetro DBO tende a aumentar com a aplicação do processo foto-Fenton na solução o que provavelmente

origina compostos biodegradáveis a partir da fragmentação de compostos biorecalcitrantes.

Os resultados de remoção de COT destes tratamentos combinados estão apresentados na Tabela 4. Pode-se observar que nenhum tratamento tem como resultado a completa mineralização, atingindo de 40 a 70% de mineralização.

Tabela 4 – COT da solução do Vertimec e após os tratamentos

Descrição da Amostra	COT (ppm)	% de remoção
Solução do Vertimec	456	-
UASB	137	70
UASB + FF	170	63
FF	312	31
FF + UASB	294	35

Os resultados obtidos após os tratamentos para os parâmetros DBO e DQO não se enquadraram para os padrões de lançamento da legislação ambiental, mas ressalta-se que os experimentos foram feitos com uma alta concentração do pesticida.

6 CONCLUSÃO

O cromatógrafo a gás apresentou-se viável para determinar a abamectina, tendo a curva de calibração apresentado uma boa linearidade e um elevado coeficiente de correlação, e os limites de detecção e quantificação apresentaram valores satisfatórios ao estudo.

Com o emprego do sistema foto-Fenton na solução do pesticida em água destilada atingiu-se aproximadamente 55% de remoção de abamectina em 30 minutos e 80% em 60 minutos, utilizando $6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de nitrato férrico, $9,0 \text{ mg L}^{-1}$ de abamectina e $\lambda = 365 \text{ nm}$. A eficiência de degradação com as mesmas condições em água natural do ribeirão José Pereira atingiu aproximadamente 70% após 60 minutos. Não foi observada nenhuma alteração da eficiência do processo foto-Fenton com os experimentos feitos anteriormente e posteriormente a precipitação.

Visando a mineralização do Vertimec, obteve-se com 400 ppm de pesticida, utilizando $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de nitrato férrico e 80 mmol L^{-1} de H_2O_2 , uma eficiência de remoção de COT de 60% em 180 minutos de irradiação.

Com o tratamento combinado utilizando para o processo foto-Fenton uma concentração de $6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de nitrato férrico, $9,0 \text{ mg L}^{-1}$ de abamectina e $\lambda = 365 \text{ nm}$ durante 1 hora de irradiação. A combinação do sistema foto-Fenton seguido de UASB com tempo de detenção hidráulico de 6 horas não apresentou remoção da DBO, mas apresentou 45% de redução da DQO. O processo foto-Fenton removeu 67% de abamectina e não observou remoção adicional após o tratamento pelo processo biológico. Com o pré-tratamento pelo UASB seguido pelo processo foto-Fenton observou-se que não ocorreu a diminuição do valor da DBO, mas removeu 53% da DQO da solução e aproximadamente 100% de remoção de abamectina.

Os experimentos dos tratamentos combinados apresentaram de 30 a 70% de mineralização da solução do pesticida, sendo que quando o UASB foi empregado ocorreu maior mineralização.

Pela comparação dos resultados o tratamento que mostrou melhores resultados foi a combinação do pré-tratamento no UASB seguido do processo foto-Fenton.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adams, C.; Kuzhikannil, J. *Effects of UV/H₂O₂ Preoxidation on the Aerobic Biodegradability of Quaternary Amine Surfactants*. *Water Res.*, v. 34, n. 2, p. 668–672, 2000.
- Alaton, I.A.; Balcioglu, I.A. *Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolysed Reactive Black 5*. *Journal of Photochemical and Photobiology A: Chemistry* 141, p. 247–254, 2001.
- Alberr-Schomberg, G. et al. *Avermectin structure determination*. *Journal of the American Chemical Society*, 103, p. 4216-4221, 1981.
- Antunes, L.E.C. et al. *Produção Integrada de Morango no Brasil. Informe Agropecuário*. Belo Horizonte, v. 38, n. 236, p.34-39, jan./fev., 2007.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Monografias de agrotóxicos. Disponível:
<http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia>.
 Acessado em 01 de junho de 2010.
- APHA/AWWA/WPCF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19. ed. Washington, 1995.
- Aplin, R.; Waite, T.D. *Comparison of three advanced oxidation processes for degradation of textile dyes*. *Water Science and Technology*, v. 42 (5-6), p. 345-354, 2000.
- Araújo, R.N. *Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; Fenton e foto-Fenton: aplicação em efluentes têxteis*. Dissertação de mestrado - UNICAMP. Campinas, 2002.
- Arrieta, J.; Cantera, E. *Recuperación biológica y reaprovechamiento de aguas de proceso*. *El Papel*, n. 79, pp.56-61, Sep./Oct., 1999.
- Arslan, I.; Balcioglu, I. A; Bahnemann, D. W. *Advanced Chemical Oxidation of Reactive Dyes in Simulated Dye house Effluents by Ferrioxalate – Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A Process*. *Dyes and Pigments*, v. 47, p. 207-218, 2000.
- Balanosky, E.; Herrera, F.; Lopez, A.; Kiwi, J. *Oxidative degradation of textile waste water. Modeling reactor performance*. *Wat. Res.*, v. 34, n. 2, p. 582 – 596, 2000.

- Bandara, J. et al. *Chemical (photo-activated) coupled biological homogeneous degradation of p-nitro-o-toluene-sulfonic acid in a flow reactor*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 111, p. 253-263, 1997.
- Bauer, R. et al. *The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – novel developments*. Catalysis Today, v. 53, p. 131–144, 1999.
- Berni, M.D.; Bajay, S.V. *Geração de energia e a digestão anaeróbica no tratamento de efluentes : estudo-de-caso na indústria de papel*. In: Encontro de Energia no Meio Rural, 3., 2003, Campinas. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC00000022000000100003&lng=en&nrm=abn>. Acesso em: 09 Aug. 2010.
- Bhatt, P.; Kumar, M.S.; Mudliar, S.; Chakrabarti, T. *Enhanced biodegradation of hexachlorocyclohexane in upflow anaerobic sludge blanket reactor using methanol as an electron donor*. Bioresour Technol., n. 99(7), p. 2594-602, 2008.
- Bigda, R. J. *Consider Fenton Chemistry for Waste-Water Treatment*. Chem. Eng. Prog., v. 91, n. 12, p. 62-66, 1995.
- Biziuk, M. et al. *Occurrence and determination of pesticides in natural and treated waters*. Journal of Chromatography A, v. 754, p. 103-123, 1996.
- Burg, R.W. et al. *Avermectins, new family of potent anthelmintic agents: Producing organism and fermentation*. Antimicrobial Agents and Chemotherapy, p. 361-367, mar 1979.
- Campos, J. R., 1999, *Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo*, 1ª ed, Rio de Janeiro, Brasil, ABES, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, Projeto PROSAB.
- Carvalho, S.P. *Histórico, importância socioeconômica e zoneamento da produção no estado de Minas Gerais*. Belo Horizonte: FAEMG, 2006. P. 9-13.
- Castro, R.L. de. *Diversidade genética, adaptabilidade e estabilidade do morangueiro (Fragaria x ananassa Duch.) em cultivo orgânico*. 2002, 145 f. Tese (Doutorado em Genética e Melhoramento) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2002.
- Cater, S.R.; Stefan, M.I.; Bolton, J.R.; Safarzadeh-Amiri, A. *UV/H₂O₂ treatment of methyl terc-butyl ether in contaminated waters*. Environ. Sci. Technol., v. 34, p. 659-662, 2000.

- Cerejeira, M.J. et al. *Pesticides in Portuguese surface and ground waters*. Water Research, v. 37, p. 1055–1063, 2003.
- Chabala, J.C. et al. *Ivermectin, a new broad-spectrum antiparasitic agent*. Journal Medical Chemical, 23, p. 1134-1136, 1980.
- Chernicharo, Carlos A. L. (Coord) – *Pós Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios*. Projeto PROSAB, Belo Horizonte, Brasil. 2001.
- Danaher, M. et al. *Review of methodology for the determination of macrocyclic lactone residues in biological matrices*. Journal of Chromatography B, v. 844, p. 175–203, 2006.
- Dezotti, M. *Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de controle ambiental em Efluentes Líquidos – Processos Oxidativos Avançados*. Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, RJ, 2003.
- Dinsdale, R.M.; Hawkes, F.R.; Hawkes, D.L. *Anaerobic digestion of short chain organic acids in an expanded granular sludge bed reactor*. Water Research, v. 34, p. 2433-2438, 2000.
- Diserens, H.; Henzelin, M. *Determination of abamectin residues in fruits and vegetables by high-performance liquid chromatography*. Journal of Chromatography A, v. 833, p. 13–18, 1999.
- Domènech, X.; Jardim, W. F. e Litter, M. I. (2001). *Procesos Avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. In: CYTED. Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea.
- Eckenfelder Jr., W.W. *Industrial Water Pollution Control*. Chicago: McGraw-Hill, 1989, p.300-302.
- Engwall, M.A.; Pignatello, J.J.; Grasso, D. *Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction*. Water Research, v. 33, n. 5, p. 1158-1158, 1999.
- Esplugas, S.; Giménez, J.; Contreras, S. *Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation*. Water Research. 36: 1034-1042 2002.
- EPA - United States Environmental Protection Agency. 1999). *Alternative disinfectants and oxidants guidance manual*. EPA 815-R-99-014, Office of Water.
- Fallmann, H. et al. *Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides*. Catalysis Today, v. 54, p. 309–319, 1999.

- FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations – agriculture. Rome (2005). Disponível em <<http://faostat.fao.org/site/291/default.aspx>>. Acesso em: 30 set. 2005.
- Farah, C.R.T. *Conjugação de processo físico químico (UV, H₂O₂, UV/H₂O₂, reagente de Fenton, foto-Fenton) e processo biológico (lodos ativados) para tratamento águas residuárias contendo formol*. 2007. Dissertação. UNICAMP. 2007.
- Farré, M.J.; Doménech, X.; Peral, J. *Assessment of photo-Fenton and biological treatment coupling for Diuron and Linuron removal from water*. *Water Res.*, v. 40, p. 2533–2540, 2006.
- Fenton, H.J.H. *Oxidation of tartaric acid in presence of iron*. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, v. 65, p. 899-910, 1894.
- Foresti, E. et al. (1999). *Fundamentos do tratamento anaeróbio in Tratamento de esgoto sanitário por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. José Roberto Campos (coordenador). 464 p. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES.
- 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, p. 501-551. 2004.
- Guimarães, J.R. *Apostila de Processos Oxidativos Avançados*. Campinas, 2000.
- Hermosilla, D.; Cortijo, M.; Huang, C.P. *Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes*. *Science of the Total Environment*, v. 407, p. 3473–3481, 2009.
- Hernández-Borges, J. et al. *Analysis of abamectin residues in avocados by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection*. *A Journal of Chromatography*, v. 1165, p. 52–57, 2007.
- Hernando, M.D. et al. *Fast separation liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the confirmation and quantitative analysis of avermectin residues in food*. *Journal of Chromatography A*, v. 1155, p. 62–73, 2007.
- Herrera-Melián, J.A.; Rendón, E.T.; Rodríguez, J.M.D.; Suárez, A.V.; Campo, C.V.; Peña, J.P.; Mesa, J.A. *Incidence of pretreatment by potassium permanganate on hazardous laboratory wastes photodegradability*. *Wat. Res.*, v. 34, n. 16, p. 3967-3976, 2000.
- Hickey, R.F. et al. *Start-up, operation, monitoring and control of high-rate anaerobic treatment systems*. *Wat. Sci. and Tech.*, v. 24, n. 8, 1991. p. 207-255.

- Huang, C. P.; Dong, C.; Tang, Z. *Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment*. Waste Manag, v. 13, p. 361-377, 1993.
- Huston, P.L.; Pignatello, J.J. *Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulation in water by the photo-assisted Fenton reaction*. Water research, v. 33, p. 1238-1246, 1999.
- Ince, N.H. *"Critical" effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation*. Wat. Res., v. 33, n. 4, p. 1080-1084, 1999.
- Informe Agropecuário. v. 28, n. 236 – (jan./fev. 2007) – Belo Horizonte: EPAMIG, 2007 – v.: il.
- Ikeda, H.; Omura, S. *Avermectin biosynthesis*. Chemical Review, 97, p. 2591-2609, 1997.
- Jardim, W.F.; Moraes, S.G.; Takiyama, M.M.K. *Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: Toxicity of intermediates*. Water Research, v.31, n.7, p.1728-1732, 1997.
- Jesus, D.A. *Determinação de resíduos de avermectinas no leite por Clae-EM/EM*. 149 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- Kamel, A. et al. *Degradation of the acaricides abamectin, flufenoxuron and amitraz on Saudi Arabian dates*. Food Chemistry, v. 100, p. 1590–1593, 2007.
- Kang, Y.W.; Hwang, K.-Y. *Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process*. Wat. Res., v. 34, n. 10, p. 2786 – 2790, 2000.
- Kato, M.T. et al. (1999). *Configurações de reatores anaeróbios*. In *Tratamento de esgoto sanitário por processo anaeróbio e disposição controlada no solo*. José Roberto Campos (coordenador). 464p. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES.
- Kitis, M.; Adams, C.D.; Daigger, G.T. *The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants*. Wat. Res., v. 33, n. 11, p. 2561-2568, 1999.
- Klavarioti, M.; Mantzavinos, D.; Kassinos, D. *Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes*. Environment International, v. 35, p. 402–417, 2009.

- Kralj, M.B.; Trebse, P.; Franko, M. *Applications of bioanalytical techniques in evaluating advanced oxidation processes in pesticide degradation*. Trends in Analytical Chemistry, v. 26, n. 11, 2007.
- Kondo, M. M.; Jardim, W. F. *Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst*. Wat. Res., v. 25, p. 823-827, 1991.
- Kondo, M.M.; Rosa, A.M. *Protótipo de Reator Anaeróbio: Tratamento de Esgoto Doméstico nas Escolas*. Química Nova na Escola, n. 26, p. 33-36, 2007.
- Konstantinou, I.K., Hela, D.G., Albanis, T.A. *The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels*. Environmental Pollution, v. 141, p.555-570, 2006.
- Kwon, B.G.; Lee, D.S.; Kang, N.; Yoon, J. *Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent*. Wat. Res., v. 33, n. 9, p. 2110 – 2118, 1999.
- Lapertot, M.; Pulgarín, C.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Pérez-Estrada, L.; Oller, I.; Gernjak, W.; Malato, S. *Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton*. Water Research, v. 40, p. 1086–1094, 2006.
- Lettinga, G. et al. *Use of the upflow sludge blanket reactor (UASB) concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment*. Biotechnology and Bioengineering, 1980.
- Lin, S.H.; Lo, C.C. *Fenton process for treatment of desizing wastewater*. Water research, 31 (8), 2050-2056, 1977.
- Lin, S. H.; Lin, C.M.; Leu, H.G. *Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation*. Wat. Res., v. 33, n. 7, p. 1735 – 1741, 1999.
- Long, G.L.; Winefordner, J.D. *Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition*. Anal. Chem., v. 55, p. 712-724, 1983.
- Marco, A.; Esplugas, S.; Saum, G. *How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment*. Water Science and Technology, v. 35, n. 4, p. 321-327. 1997.
- Mantzavinos, D.; Psillakis, E. *Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment*. J. Chem. Technol. Biotechnol, v. 79 (5), p. 431–454, 2004.

- Marmitt, S.; Pirotta, L.V.; Stulp, S. *Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios*. Quim. Nova, Vol. 33, No. 2, 384-388, 2010.
- Martín, M.M.B.; Pérez, J.A.S.; Sánches, J.L.G.; López, J.L.C.; Rodríguez, S.M. *Effect of pesticide concentration on the degradation process by combined solar photo-Fenton and biological treatment*. Water Research, v. 43, p. 3838-3848, 2009.
- Martínez, N.S.S.; Fernandez, J.F.; Segura, X.F.; Ferrer, A.S. *Preoxidation of an Extremely Polluted Industrial Wastewater by the Fenton's Reagent*. J. Hazard. Mater. 101, 315, 2003.
- Mesquita, A.N. *Uso das Técnicas de Oxidação Química e Biodegradação na remoção de alguns compostos orgânicos recalcitrantes*. 158 p. Tese Doutorado em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro - RJ, 2004.
- Metcalf; Eddy. *Waste water engineering: treatment, disposal and reuse*. 4. ed. rev. New York: McGraw-Hill, 2003. 1819 p.
- Moraes, J.E.F.; Quina, F.H.; Nascimento, C.A.O.; Silva, D.N.; Chiavone-Filho, O. *Utilization of Solar Energy in the Photodegradation of Gasoline in Water and of Oil-Field-Produced Water*. Environ. Sci. Technol, v. 38, p. 3746-3751, 2004.
- Mushtaq, A.C.M. et al. *Photodegradation of emamectin benzoate in aqueous solution*. J. Agric. Food Chem, v. 46, p. 1181–1191, 1998.
- Neyens, E.; Baeyens, J. *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*. Journal of Hazardous Materials, v. b98, p. 33–50, 2003.
- Nogueira, R.F.P.; Guimarães, J.R. *Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system*. Water Research, v.34, n.3, p.895-901. 2000.
- Nogueira, R.F.P.; Silva, M.R.A.; Trovó, A.G. *Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds*. SolarEnergy, v. 79(4), p. 384-392, 2005a.
- Nogueira, R.F.P.; Oliveira, M.C.; Paterlini, W.C. *Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate*. Talanta, v. 66, p. 86-91, 2005b.
- Nogueira, R.F.P. et al. *Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton*. Quim. Nova, v.30, n.2, p. 400-408, 2007.

- Oh, S.Y.; Cha, D.K.; Chiu, P.C.; Kim, B.J. *Enhancing oxidation of TNT and RDX in wastewater: pretreatment with elemental iron*. *Water Science and Technology*, v. 47(10), p. 93-99, 2003.
- Oller, I.; Malato, S.; Sánchez-Pérez, J.A.; Maldonado, M.I.; Gassó, R. *Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs–biological coupled system*. *Catal. Today*, v. 129, p. 69–78, 2007.
- Parra, S.; Sarria, V.; Malato, S.; Péringer, P.; Pulgarin, C. *Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon*. *Appl. Catal. B: Environ*, v. 27, p. 153–168, 2000.
- Park, J.S. et al. *Development of small and efficient ozone generation using corona discharge*. *Korus-physics, IEEE*, p. 282-284, 2001.
- Paterlini, W.C.; Nogueira, R.F.P. *Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D*. *Chemosphere*, v. 58, p. 1107–1116, 2005.
- Pérez, M.; Torrades, F.; García-Hortal, J.A.; Domènech, X.; Peral, J. *Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions*. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 36, p. 63–74, 2002.
- Pignatello, J.J. *Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide*. *Environ. Sci. Technol.* v. 26, p. 944–951, 1992.
- Pignatello, J.J.; Oliveros, E.; MacKay, A. *Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, p. 1–84, 2006.
- Pinto, C.P. *Tecnologia da Digestão Anaeróbica da Vinhaça e Desenvolvimento Sustentável*. Dissertação de Mestrado - 144 pp. UNICAMP, Campinas, 1999.
- R Development Core Team. *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2009. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org>.
- Rabelo, M.D. *Avaliação da Aplicação Combinada dos Processos foto-Fenton e Biológico no Tratamento de Efluentes de Indústria de Celulose e Papel*. Tese de Mestrado em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, 107 p., 2005.

- Randmann, E.B.; Bianchi, V.J.; Oliveira, R.P. de; Fachinello, J.C. *Caracterização e diversidade genética de cultivares de morangueiro*. Horticultura Brasileira, Campinas, v. 24, n. 1, p. 84-87, jan./mar. 2006.
- Rivas, F.J.; Beltrán, F.; Carvalho, B.A.; Gimeno, O. “*Stabilized leachates: sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process*”. Journal of Hazardous Materials, v. 116, n. 1-2, p. 95–102, 2004.
- Rodriguez, M.; Timokhin, V.; Michl, F.; Contreras, S.; Jiménez, J.; Espulgas, S. *The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene*. Catal. Today, v. 76, p. 291-300, 2002.
- Ronque, E.R.V. *Cultura do morangueiro: revisão e prática*. Curitiba: EMATER-Paraná, 1998. 206 p.
- Sabhi, S.; Kiwi, J. *Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts*. Water Research, v. 35, n. 8, p. 1994-2002, 2001.
- Safarzadeh-Amiri, A.; Bolton, J.R.; Cater, S.R. *Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water*. Solar Energy, V. 56, n. 5, p. 439-443, 1996.
- Salgado, B.C.B. et al. *Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂)*. Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro, v. 14, n. 1, Mar. 2009.
- Santana, H.; Bonancêa, C.E.; Takashima, K. *Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais*. Química Nova, v. 26, n. 6, p. 807-811, 2003.
- Santos Neto, A. J.; Siqueira, A. E. P. B. *Análise de praguicidas organofosforados em água por extração em fase sólida (SPE) utilizando discos C₁₈ e cromatografia em fase gasosa: avaliação da contaminação do reservatório de Furnas (MG-Brasil)*. Quim. Nova, v. 28, p. 747-750, 2005.
- Santos, V. C.; Kondo, M. M. *Imobilização de TiO₂ 3m concreto: fotodegradação de clorofórmio e fenol*. Quim. Nova, v. 29, p. 251-255, 2006.
- Shoop, W.L.; Mrozik, H.; Fisher, M.H. *Structure and of avermectins and milbemycins helth*. Veterinary Parasitology, 59, p. 139-156, 1995.
- Silva, M.R.A.; Trovó, A.G.; Nogueira, R.F.P. *Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 191, p. 187-192, 2007.

- Slokar, Y.M.; Le Marechal, M. *Methods of decoloration of textile wastewater. Dyes and Pigments*. V. 37 (4), p. 335-356, 1998.
- Spinks, J.W.T.; Woods, R. J. *An Introduction to Radiation Chemistry*. 3^a ed. John Wiley & Sons: Nova York, 1990.
- Sponza, D.T.; Ulukoy, A. *Kinetic of carbonaceous substrate in an upflow anaerobic sludge sludge blanket (UASB) reactor treating 2,4 dichlorophenol (2,4 DCP)*. J Environ Manage. n. 86(1), p. 121-31, 2008.
- Stefan, M.I.; Mack, J.; Bolton, J.R. *Degradation pathways during the treatment of methyl terc-butyl ether by the UV/H₂O₂ process*. Environ. Sci. Technol., v. 34, p. 650-658, 2000.
- Sun, Y.; Pignatello J. J. *Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV*. Envir. Sci. Technol., v. 27, p. 304-310, 1993a.
- Szpyrkowicz, L.; Juzzolino, C.; Kaul, S.N. *A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent*. Wat. Res., v. 35, n. 9, p. 2129 – 2136, 2001.
- Teixeira, C.P.A.B.; Jardim, W.F. *Processos Oxidativos Avançados Conceitos Teóricos*. Caderno Temático v.3, Unicamp, 2004.
- Teixeira, S.C.G.; Canela, M.C. *Degradação do pesticida Padron® por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar*. Quím. Nova, v.30, n.8, São Paulo, 2007.
- Trovó, A.G.; Villa, R.D.; Nogueira, R.F.P. *Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminantes agrícolas*. Química Nova, v. 28, n. 5, p. 847-851, 2005.
- Valenzuela, A.I. et al. *Comparison of various liquid chromatographic methods for the analysis of avermectin residues in citrus fruits*. Journal of Chromatography A, v. 918, p. 59–65, 2001.
- Venkatadri, R.; Peters, R. W. *Chemical Oxidation Technologies: Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis*. Hazardous Waste & Hazardous Materials, v. 10, n. 2, p. 107-149, Mary Ann Liebert, Inc., Publishers, 1993.
- Verdial, M.F. *Frigoconservação e vernalização de mudas de morangueiro (Fragaria x ananassa Duch.) produzidas em sistema de vasos suspensos*. 2004. 71 f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Escola Superior de Agricultura 'Luiz de Queiroz', Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

- Verstraete, W. et al. *Anaerobic bioprocessing of organic wastes*. World Journal of Microbiology and Biotechnology, v.12, n.3, p.221-238, 1996.
- Von Sperling, M. (2005). *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Vol. 1. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG. 3ª ed., 452 p.
- Walling, C.; Kato, S. *The oxidation of alcohols by Fenton's reagent. The effect of copper ion*. J. Am. Chem. Soc., v. 93, p. 4275-4281, 1971.
- Weber. W.J.; LeBoeuf, E.J. (1999). *Processes for advanced treatment of water*. Water Science and Technology, 40 (4-5), 11-19.
- Zak, S. The use of Fenton's system in the yeast industry wastewater treatment. Environ. Technol v. 26(1), p. 11-19, 2005.
- Zeep, R.G.; Faust, B.C.; Hoigné, G. *Hydroxyl radicals formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction*. Environmental Science and Technology, v. 26, p. 313-319, 1992.
- Zhu, W.; Yang, Z.; Wang, L. *Application of ferrous hydrogen peroxide for treatment of DSD-acid manufacturing process wastewater*. Wat. Res., v. 35, n. 8, p. 2087-2091, 2001.