



REDE NORDESTE DE BIOTECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS DA SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

SANDRA APARECIDA DUARTE FERREIRA

**FOTODEGRADAÇÃO DO FUNGICIDA TIABENDAZOL
USANDO REJEITOS INDUSTRIAIS COM PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS**

Vitória/ES

2018

REDE NORDESTE DE BIOTECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS DA SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

**FOTODEGRADAÇÃO DO FUNGICIDA TIABENDAZOL
USANDO REJEITOS INDUSTRIAIS COM PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Rede Nordeste de Biotecnologia – Renorbio e Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito à obtenção do título de Doutor em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Alberto Ribeiro Fernandes

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Maria de Fátima Fontes Lelis

Vitória/ES

2018

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

F383f Ferreira, Sandra Aparecida Duarte, 1963-
Fotodegradação do fungicida tiabendazol utilizando rejeitos
industriais com propriedades magnéticas / Sandra Aparecida
Duarte Ferreira. - 2018.
131 f. : il.

Orientador: Antonio Alberto Ribeiro Fernandes.
Coorientadora: Maria de Fátima Fontes Lelis.
Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro de Ciências da Saúde.

1. fotodegração. 2. fungicida. 3. ferritas. 4. rejeitos industriais.
5. tiabendazol. 6. processo foto Fenton. I. Fernandes, Antonio
Alberto Ribeiro. II. Lelis, Maria de Fátima Fontes. III.
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências da
Saúde. IV. Título.

CDU: 61

FOTODEGRADAÇÃO DO FUNGICIDA TIABENDAZOL USANDO REJEITOS INDUSTRIAIS COM PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Sandra Aparecida Duarte Ferreira

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Rede Nordeste de Biotecnologia e Universidade Federal do Espírito Santo como requisito à obtenção do grau de Doutor em Biotecnologia.

Aprovada em 11 de dezembro de 2018.

Prof. Dr. Antonio Alberto Ribeiro Fernandes
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)
RENORBIO
Orientador

Prof.^a Dr.^a Maria de Fátima Fontes Lelis
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)
Coorientadora

Prof. Dr. José Aires Ventura
Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência
Técnica e Extensão Rural (INCAPER)
RENORBIO

Prof.^a Dr.^a Patrícia Machado Bueno Fernandes
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)
RENORBIO

Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

Prof. Dr. Ronaldo Sergio de Biasi
Instituto Militar de Engenharia (IME)

Vitória/ES
2018

Aos meus queridos pais, Geraldo (in memorian) e Leninha, pela dedicação, amor, bons ensinamentos, educação e valores que levaremos por toda a vida...

Aos amados filhos, André e Larissa, com os quais aprendi o verdadeiro significado de amor incondicional....

Ao companheiro Semmen por todos os momentos de convivência, compartilhamentos, dedicação e amor...

As queridas irmãs, Zaida (in memorian) e Jane, eternas companheiras de caminhada....

AGRADECIMENTOS

À Rede Nordeste de Biotecnologia (Renorbio), ao Departamento de Pós-Graduação em Biotecnologia da UFES, ao Departamento de Química da UFES, ao Núcleo de Pesquisas em Química do Petróleo (NCQP- UFES) e a CAPES, pela infraestrutura e oportunidade que possibilitou a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antonio Alberto, pela orientação, apoio, incentivo e principalmente pela confiança.

A Prof^a Dr^a Maria de Fátima Fontes Lelis, pela co-orientação, amizade, confiança, pelos constantes incentivos, dedicação e contribuições importantes no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcos Benedito por todo o apoio, constantes discussões e preciosas contribuições.

A Profa. Dr^a Patrícia Machado Bueno, pelos ensinamentos ao longo do curso e importantes sugestões em vários momentos.

Ao Prof. Dr. José Aires e Prof. Dr. Ronaldo de Biasi por aceitarem participar da banca e pelas sugestões enriquecedoras.

A família, pelos laços que fortificam nossa existência, com os quais aprendemos todos os dias e em especial, aos queridos filhos, André e Larissa, ao companheiro Neco, aos sobrinhos e irmãos, Netinho, Juju, Caco, Marcelinho, Alice, Zezinho, Luquinha, Biel e Isa, Jane, Pep e Juninho. Vocês tornam tudo melhor!

Aos amigos-irmãos e família que escolhemos ao longo da trajetória: Agostinho e Fátima, Elisabeth e José Alexandre, Denise e Geovane, Taquinho, Elvira, Dani e Du, Sandrinha, Bill, Geraldinha, Marinho, Marina, Marcelinha e Gabriel, pela convivência, amizade e oportunidade de compartilharmos vários momentos.

A Bárbara, pela convivência, pelos momentos de alegrias e sufocos, experiências que levaremos por toda a vida.

Ao Paulinho, Jairo, Gustavo, Margareth e Fernando pelas medidas de DRX, MEV, EDS, CI e ICP.

Ao José Roberto Fontes e José Eugênio Fontes pelo apoio, esclarecimentos e informações importantes, amostras de efluentes e visitas as indústrias produtoras de mamão.

A Mayra, Renan, Thamyres, Luma, Ana e Jenifer pelas ferritas, pelos compartilhamentos de bancada, de saberes, bate-papos e cafezinhos, momentos que nos fazem perceber que ainda temos muito que aprender. A Ana Caldeira por toda a ajuda na reta final.

A todos, indistintamente, que contribuíram de algum forma com este trabalho e que não foram citados nominalmente, mas que sempre serão lembrados e aos quais serei sempre grata.

E finalmente, a todos os mestres que constantemente marcam nossa trajetória, sem os quais não encontraríamos os verdadeiros caminhos de saberes, prosperidade e evolução, para fazer ciência com consciência, sempre.

*“Na vida, não existe nada a temer,
apenas a ser entendido. Agora é hora de
compreender mais para temer menos.”*

Marie Curie

RESUMO

O tratamento de efluentes das indústrias agropecuárias é um assunto de grande interesse do ponto de vista ambiental, devido aos impactos causados quando ocorre um gerenciamento inadequado. Na maioria das vezes, a água utilizada na lavagem dos frutos no tratamento pós-colheita acumula resíduos tóxicos como pesticidas, algicidas e esporos de fungos que são potencialmente poluidores. Na cultura do mamoeiro, os frutos são tratados em tanque contendo calda fungicida para controle dos fungos causadores de podridões. Esse efluente do tratamento dos frutos possui uma concentração significativa de resíduos e não pode ser descartado nos corpos d'água. A utilização de processos oxidativos avançados (POAs) surge como alternativa aos métodos convencionais de tratamento da água para diminuir o impacto causado pelo uso dos fungicidas. Os sistemas Fenton e foto Fenton são POAs de alta eficiência e de baixo custo operacional, muito utilizados na degradação de diversos poluentes, como: pesticidas, resíduos de fármacos, hormônios, corantes e outros. A degradação do fungicida tiabendazol (TBZ) utilizado no tratamento químico de lavagem do fruto pós-colheita foi avaliada pelo processo foto Fenton heterogêneo com fotocatalisadores provenientes de material particulado (RMP), de rejeito do beneficiamento de granito (RBG) e de ferritas de Cu, Co, Mn e Ni, sintetizadas a partir de rejeitos de baterias. Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria óptica de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A triagem dos fatores experimentais foi realizada com o catalisador RMP, em planejamento fatorial completo do tipo 2^3 com as variáveis: pH, massa de catalisador e $[H_2O_2]$. Apenas pH e $[H_2O_2]$ influenciaram significativamente a degradação de TBZ, monitorada por espectrofotometria UV-visível em $\lambda=302$ nm. As condições de reações sob irradiação solar foram: 20,0 mg de catalisador ($0,7gL^{-1}$), $[H_2O_2] = 0,040 molL^{-1}$ e pH 3,0. A eficiência de degradação com RMP, RBG e ferrita de Cu, em pH 3,0, alcançou níveis de aproximadamente 90% em 60 minutos, enquanto que as ferritas de Ni, Mn e Co apresentam igual percentual em 90 minutos de reação. A taxa de fotólise com peróxido de hidrogênio alcançou eficiência de degradação de 70% e 83% em 60 e 90 minutos, respectivamente. O desempenho dos fotocatalisadores foi avaliado em pH 6,0 devido à proximidade com o pH do efluente do tratamento pós-colheita. Neste pH, destaca-se o desempenho da ferrita de Cu, com 86% em 30 minutos de reação. Em 60 minutos, a ferrita de Cu e o RBG apresentaram 96% e 90% de eficiência, respectivamente. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi o que mais se ajustou à degradação de TBZ no sistema foto Fenton heterogêneo, com o uso dos fotocatalisadores estudados. A estabilidade de RMP após o quinto ciclo de reação não apresentou perda na eficiência de degradação de TBZ. A diminuição de DQO no efluente do tratamento pós-colheita foi maior que 60%. Os subprodutos de degradação de TBZ analisados

por cromatografia de íons alcançaram 88,9% de degradação que corresponde a 79,0% de ácido fórmico e 9,9% de ácido acético, em 60 minutos de reação, com o catalisador RMP<270. A utilização de RMP, RBG e ferritas de Cu, Co, Mn e Ni pelo sistema foto Fenton heterogêneo com luz solar apresenta eficiente desempenho na degradação de TBZ, que permite seu emprego em maior escala. A reutilização do catalisador RMP em cinco ciclos de reação apresenta-se como vantagem econômica devido a sua estabilidade e facilidade de separação do meio reacional, mediante aplicação de um campo magnético. Associar tratamento de efluente com alta eficiência de degradação de poluentes a fatores que diminuem o custo do processo contribui para a diminuição dos impactos causados pelo lançamento de TBZ no ambiente.

Palavras-chave: fotodegradação, foto Fenton, POAs, tiabendazol, ferritas.

ABSTRACT

The treatment of effluents from the agricultural industries is a subject of great environmental interest due to the impacts caused by inadequate management. Most often, the water used in post-harvest fruit washing accumulates toxic residues such as pesticides, herbicides, algicides, and fungal spores that are potentially polluting. In the papaya crop, the post-harvest fruits are treated in a tank containing fungicide syrup to control fungi that cause rot. This fruit wash effluent has a significant concentration of thiabendazole and can not be discarded in water bodies. The use of advanced oxidative processes (AOPs) appears as an alternative to conventional water treatment methods to reduce the impact caused by the use of the fungicide. The Fenton and photo-Fenton systems are highly efficient and low operational AOPs, widely used in the degradation of various pollutants such as pesticides, drug residues, hormones, dyes and others. The degradation of thiabendazole (TBZ) was evaluated by the solar heterogeneous photo-Fenton process with photocatalyst from particulate material (RMP), granite cutting residue (RBG) and Cu, Co, Mn and Ni ferrites. The catalysts were characterized by X - ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP OES). Sorting of the experimental factors was done with the RMP catalyst, in complete factorial design of type 2^3 with the variables: pH, mass of catalyst and $[H_2O_2]$. Only pH and $[H_2O_2]$ significantly influenced the degradation of TBZ, monitored by UV-visible spectrophotometry at $\lambda = 302$ nm. The conditions of reactions under solar irradiation were: 20.0 mg of catalyst (0.7 gL^{-1}), $[H_2O_2] = 0.040 \text{ molL}^{-1}$ and pH 3.0. The degradation efficiency with RMP, RBG and Cu ferrite at pH 3.0 reached levels of approximately 90% within 60 minutes of reaction. The Ni, Mn and Co ferrites present this percentage degradation in 90 minutes of reaction. The rate of photolysis with hydrogen peroxide reached degradation efficiency of 70% and 83% at 60 and 90 minutes, respectively. The performance of the photocatalysts were evaluated at pH 6.0 due to the proximity to the pH of the effluent. At this pH, the ferrite performance of Cu is highlighted, with 86% in 30 minutes of reaction. In 60 minutes, Cu and RBG ferrite presented 96% and 90% efficiency, respectively. The kinetic model of pseudo-first order was the one that most adjusted to the degradation of TBZ in the heterogeneous photo Fenton system, with the use of the photocatalysts studied. The stability of RMP after the fifth reaction cycle showed no loss in the degradation efficiency of TBZ. The decrease of COD in the papaya wash effluent, after photocatalytic treatment with RMP, was greater than 60%. The TBZ degradation by-products analyzed by ion chromatography reached 88.9% degradation, 79.0% in formic acid and 9.9% in acetic acid in 60 minutes of reaction with the RMP <270 catalyst. The use of RMP, RBG and Cu, Co, Mn and Ni ferrites by the heterogeneous photo-Fenton system with sunlight presents an efficient performance in TBZ degradation, which allows its use on a larger scale. The reuse of

the RMP catalyst in five reaction cycles is advantageous due to its stability and ease of separation of the reaction medium by the application of a magnetic field. Combining effluent treatment with high degradation efficiency of pollutants to factors that reduce the cost of the process contributes to the reduction of the impacts caused by the launch of TBZ into environment.

Key words: photo Fenton, AOPs, thiabendazole, ferrites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema representativo do tratamento pós-colheita do mamão no packing house.	27
Figura 2 - Estrutura Molecular do TBZ	28
Figura 3 - Frações α do TBZ em função do pH e mecanismo de protonação e desprotonação - Adaptado de: ROCA JALIL, M. EUGENIA et al., 2014	30
Figura 4 - Esquema representativo dos processos Fenton	42
Figura 5 - Esquema da fotocatalise heterogênea.....	46
Figura 6 - Esquema comparativo dos valores de band gap de TiO_2 e Fe_2O_3	50
Figura 7 - Estrutura Cristalina da magnetita	52
Figura 8 - Estrutura Cristalina da hematita	52
Figura 9 - Local de coleta de RMP – NCQP – UFES; Fonte: Google Maps (2017)...	58
Figura 10 - Difratomogramas de Raios X das frações magnéticas das amostras 1 e 2, obtidos com $Cu K\alpha$	66
Figura 11 - Difratomogramas de Raios X das frações magnéticas das amostras RMP60, RMP200, RMP270 e RMP<270 obtidos com $Cu K\alpha$ (Hm = Hematita, Mg = Magnetita, Maghemita = Mh e Qz = Quartzo)	69
Figura 12 - Micrografias da fração magnética do material particulado, RMP60,	71
Figura 13 - Micrografia da fração magnética do material particulado, RM200,	72
Figura 14 - Micrografia da fração magnética do material particulado, RM270 com...	73
Figura 15 - Micrografia da fração magnética do material particulado, RM<270	74
Figura 16 - Difratomogramas de raios X das ferritas obtidos com $Cu K\alpha$ (Hm = Hematita, Mg = Magnetita)	76
Figura 17 - Difratomogramas de raios X do RBG obtidos com $Cu K\alpha$ (Hm = hematita, Mg = Magnetita, Qz = Quartzo)	77

Figura 18 - a) Micrografia da fração magnética da amostra RBG e b) análise elementar de RBG por EDS.	78
Figura 19 - Gráfico de Pareto das variáveis estudadas na degradação de TBZ com catalisador RMP <270	81
Figura 20 - Variação anual da irradiação solar no Plano Horizontal em Vitória-ES..	82
Figura 21 - Estudo da degradação de TBZ em irradiação solar direta por adsorção, fotólise com peróxido de hidrogênio e foto Fenton heterogêneo. Condições de reação: pH 3,0; m(g) RMP = 20,0 mg; $[H_2O_2]_{inicial} = 0,040 \text{ molL}^{-1}$ e 25,00 mL de efluente ($25,00 \text{ mgL}^{-1}$) de TBZ.	83
Figura 22 - Estudo da degradação de TBZ em irradiação solar direta por adsorção, fotólise com peróxido de hidrogênio e foto Fenton heterogêneo. Condições de reação: pH 6,0; m(g) RMP = 20,0 mg; $[H_2O_2]_{inicial} = 0,040 \text{ molL}^{-1}$ e 25,00 mL de efluente ($25,00 \text{ mgL}^{-1}$) de TBZ.	84
Figura 23 - Estudo comparativo de eficiência de degradação de TBZ em irradiação solar direta por adsorção, fotólise com peróxido de hidrogênio e foto Fenton em pH 3 e 6. Condições: m(g) RMP = 20,0 mg; $[H_2O_2]_{inicial} = 0,040 \text{ molL}^{-1}$ e 25,00 mL de efluente ($25,00 \text{ mgL}^{-1}$) de TBZ.	85
Figura 24 - Efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na eficiência de fotodegradação de TBZ em função do tempo. Condições de reação: pH 3,0; 25,00 mL de efluente ($25,00 \text{ mgL}^{-1}$) de TBZ e $[H_2O_2]_{inicial} = 0,020 \text{ molL}^{-1}$, $[H_2O_2]_{inicial} = 0,040 \text{ molL}^{-1}$, $[H_2O_2]_{inicial} = 0,080 \text{ molL}^{-1}$	87
Figura 25 - Efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na eficiência de fotodegradação de TBZ em foto Fenton heterogêneo. Condições de reação: pH 3,0; m(g) RMP = 20,0 mg; 25,00 mL de efluente ($25,00 \text{ mgL}^{-1}$) de TBZ e $[H_2O_2]_{inicial} = 0,020 \text{ molL}^{-1}$, $[H_2O_2]_{inicial} = 0,040 \text{ molL}^{-1}$, $[H_2O_2]_{inicial} = 0,080 \text{ molL}^{-1}$	88
Figura 26 - Estudo comparativo da eficiência de fotodegradação de TBZ em função das diferentes granulometrias de RMP (RMP60, RMP200, RMP 270 e RMP<270). Condições de reação: pH 3,0 RMP = 20,0 mg, $[H_2O_2]_{inicial} = 0,040 \text{ molL}^{-1}$ e 25,00 mL de efluente ($25,00 \text{ mgL}^{-1}$) de TBZ.	90

Figura 27 - Ciclos de fotodegradação de TBZ em função do tempo. Condições de reação: pH 3,0; $[H_2O_2]_{inicial} = 0,04 molL^{-1}$; m(g) RMP= 20,0 mg; 25,00mL de efluente, $[TBZ] = 25,00 mgL^{-1}$	92
Figura 28 - Difratoograma de Raios X dos resíduos RMP<270 (a) antes de iniciar o processo e (B) após o quinto ciclo de degradação de TBZ obtidos com Cu K α	93
Figura 29 - a) Micrografia de resíduo de RMP<270 e b) Análise por EDS de RMP<270 após o 5º ciclo de reação.	95
Figura 30 - Cinética de degradação de TBZ, em pH _{inicial} = 3,0; C ₀ = 25,00 mgL ⁻¹ de solução de TBZ ; m(g) RMP = 20,0 mg e $[H_2O_2]_{inicial} = 0,04 molL^{-1}$	97
Figura 31 - Cromatograma da solução de efluente após o processo foto Fenton solar utilizando RMP< 270.	98
Figura 32 - Produtos de degradação de TBZ pelo processo foto Fenton	100
Figura 33 - Eficiência de fotodegradação de TBZ com RBG e ferritas em pH 3,0; $[H_2O_2]_{inicial} = 0,04 molL^{-1}$ m(g) cat.= 20,0 mg; 25,00 mL de efluente.....	101
Figura 34 - Estudo comparativo da eficiência de fotodegradação de TBZ em pH 6,0; $[H_2O_2]_{inicial} = 0,04 molL^{-1}$ m(g) cat.= 20,0 mg; 25,00 mL de efluente.....	102
Figura 35 - Estudo comparativo da cinética de degradação de TBZ com os diversos fotocatalisadores: a) Ferrita de Co; b) Ferrita de Cu; c) Ferrita de Mn; d) Ferrita de Ni; e) RBG. Condições de reação: 20,0 mg de catalisador; pH 3,0; $[H_2O_2]_i = 0,040 molL^{-1}$; 25,00 mL solução de TBZ 25,00 mgL ⁻¹	105
Figura 36 - Variação de DQO em pH 3,0, RMP = 20,0 mg e $[H_2O_2] = 0,040 molL^{-1}$ em efluente coletado diretamente no tanque de decantação antes do descarte.	108
Figura 37 - Variação de DQO em pH 6,0, RMP = 20,0 mg e $[H_2O_2] = 0,040 molL^{-1}$ em efluente coletado diretamente no tanque de decantação antes do descarte.	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Vendas dos produtos formulados por classe de uso em 2017	23
Tabela 2 - Estimativa da venda dos fungicidas em 2017 nos principais estados.....	24
Tabela 3 - Características gerais e propriedades físico-químicas do fungicida tiabendazol	29
Tabela 4 - Limite máximo de resíduos e modalidade de uso de TBZ em alguns frutos	32
Tabela 5 - POAs com formação de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) (BOKARE; CHOI, 2014)	35
Tabela 6 - Potencial de redução de espécies reativas de oxigênio (ERO) e ferro de alto valência	39
Tabela 7 - Ferritas utilizadas na degradação de TBZ.....	60
Tabela 8 - Níveis estudados para os três parâmetros operacionais na fotodegradação de TBZ na solução de $25,00 \text{ mgL}^{-1}$	63
Tabela 9 - Níveis estudados para os três parâmetros operacionais na degradação de TBZ na solução de $25,00 \text{ mgL}^{-1}$	63
Tabela 10 - Composição das frações granulométricas e magnéticas das amostras RMP	67
Tabela 11 - Concentração de alguns elementos presentes nas amostras de RMP determinados por ICP OES.....	70
Tabela 12 - Eficiência de degradação de TBZ na solução de $25,00 \text{ mgL}^{-1}$ em planejamento fatorial 2^3 completo para triagem das variáveis significativas.	79
Tabela 13 - Concentração dos ácidos provenientes da degradação de TBZ, analisados por cromatografia de íons na amostra de efluente após 60 minutos de reação.....	99
Tabela 14 - Estudo Comparativo de eficiência de degradação (%) de TBZ nos diferentes processos em função do pH e tempo de reação	103
Tabela 15 - Taxa cinética de fotodegradação e tempo de meia-vida nas reações de TBZ com os diversos catalisadores em pH 3,0	106
Tabela 16 - Concentração de Fe no efluente após 90 minutos de reação de TBZ com RMP < 270	110

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	A PRODUÇÃO DE MAMÃO	21
2.2	O USO DE FUNGICIDAS	22
2.2.1	Tratamento pós-colheita do mamão	26
2.2.2	Tiabendazol	28
2.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)	33
2.3.1	Fenton e foto Fenton	37
2.3.2	Fotocatálise Heterogênea	44
2.3.3	Fotólise com peróxido de hidrogênio	47
2.4	ÓXIDOS DE FERRO COMO CATALISADORES	48
2.4.1	Magnetita	51
2.4.2	Hematita	52
2.4.3	Ferritas	53
2.5	ESTUDOS DE REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO DE TIABENDAZOL	54
3	OBJETIVOS	57
3.1	OBJETIVO GERAL	57
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	57
4	MATERIAIS E MÉTODOS	58
4.1	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	58
4.1.1	Preparação de RMP	58
4.1.2	Preparação e caracterização de RBG	59
4.1.3	Preparação das Ferritas	59
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	60
4.2.1	Análise Mineralógica.	60
4.2.2	Microscopia eletrônica de varredura	60
4.2.3	Análise química	61
4.3	PREPARO DA SOLUÇÃO DE TBZ	61
4.4	AMOSTRAS DE EFLUENTE	62

4.5	ANÁLISE DE DQO	62
4.6	PLANEJAMENTO FATORIAL	62
4.7	TESTES CATALÍTICOS DE DEGRADAÇÃO DO FUNGICIDA TBZ	63
4.7.1	Degradação de TBZ utilizando RMP como catalisador	63
4.7.2	Degradação de TBZ utilizando Ferritas e RBG como catalisador	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1	CARACTERIZAÇÃO DE RMP	66
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS FERRITAS	75
5.3	CARACTERIZAÇÃO DE RBG	77
5.4	TRIAGEM DAS VARIÁVEIS NA DEGRADAÇÃO DE TBZ	79
5.5	DESEMPENHO DE FOTODEGRADAÇÃO DE TBZ COM RMP	81
5.5.1	Efeito peróxido de hidrogênio	86
5.5.2	Efeito da fração granulométrica de RMP	89
5.5.3	Ciclo de reutilização dos resíduos RMP	91
5.5.4	Estudo cinético de degradação do TBZ	96
5.5.5	Estudo dos subprodutos de degradação de TBZ	97
5.6	AVALIAÇÃO DA FOTODEGRADAÇÃO DE TBZ COM FERRITAS	100
5.6.1	Estudo cinético de degradação de TBZ com Ferritas e RBG	104
5.7	ANÁLISE DE DQO E DE FERRO LIVIADO NO EFLUENTE	106
6	CONCLUSÃO	111
	REFERÊNCIAS	113
	APÊNDICE	127
	ANEXOS	128

1 INTRODUÇÃO

Uma grande variedade e quantidade de pesticidas frequentemente usados em práticas agrícolas são continuamente lançados no meio ambiente e representam um risco para a qualidade das águas naturais. Também são encontrados em efluentes de águas residuais de indústrias produtoras e de processamento de alimentos devido às etapas de lavagem dos frutos. Um exemplo é o pesticida tiabendazol (TBZ), fungicida da classe dos benzimidazóis, amplamente utilizado no tratamento pré e pós-colheita para controle de patógenos causadores de podridão e manchas (VENTURA; COSTA; TATAGIBA, 2004). Seu uso é por imersão, pulverização ou como ingrediente em ceras. É classificado como um fungicida medianamente tóxico à saúde humana e altamente tóxico ao meio ambiente e por isto sua degradação fotocatalítica é importante. Como consequência dessas práticas, TBZ tem sido encontrado em águas subterrâneas e superficiais por meio de drenagem, escoamento e lixiviação (KOSCHORRECK; KOCH; RÖNNEFAHRT, 2002), levando ao desenvolvimento de tratamentos alternativos para evitar a contaminação de águas (SIRTORI et al., 2014).

No cenário mundial o Brasil ocupa papel de destaque na produção de mamão, sendo considerado o segundo maior produtor mundial, ocupa a terceira posição no ranking de exportação, atrás do México e Guatemala. Em 2017 exportou um volume de 3,1% superior ao ano de 2016, aproximadamente 37,8 mil toneladas (FAOSTAT, 2018). O volume de exportação é influenciado por exigências do mercado externo, como as barreiras fitossanitárias de modo geral. A aplicação do fungicida no processo de tratamento pós-colheita dos frutos é uma das etapas necessárias que consequentemente produz grande quantidade de efluentes, potencialmente poluidores. Na maioria das vezes, a água utilizada na lavagem dos frutos pós-colheita acumula resíduos tóxicos como pesticidas, esporos de fungos e sujidades.

O tratamento de águas residuais de indústrias agropecuárias é um assunto de grande interesse do ponto de vista ambiental, devido aos impactos causados quando ocorre um gerenciamento inadequado. A gestão ambiental está

significativamente ligada à biossegurança, quanto ao controle e planejamento em gerenciar adequadamente os descartes de águas residuais.

Atualmente, tratamentos do tipo oxidação fotocatalítica, adsorção/separação e biorremediação (ANTONOPOULOU et al., 2014; GIANNAKIS et al., 2016; HUANG, XIAOPENG et al., 2016; MIRALLES-CUEVAS et al., 2014; ZHAO, YUE et al., 2017), são utilizados para combater este problema. Muitas aplicações são restritas por diversos fatores, como: eficiência de processamento, método operacional, requisitos de energia e benefício econômico. Uma alternativa promissora, muito investigada e aplicada nas últimas décadas tem sido os processos oxidativos avançados (POAs) (DEWIL et al., 2017). POAs são tecnologias importantes empregadas no tratamento de efluentes altamente recalcitrantes, pouco biodegradáveis, que não são tratados de forma eficiente pelos processos físico-químicos convencionais e biológicos (NEYENS; BAEYENS, 2003; XUE; HANNA; DENG, 2009).

Os POAs baseiam-se principalmente na formação do radical hidroxila (HO^\bullet) no meio reacional. O radical HO^\bullet é um forte oxidante responsável por promover a degradação dos compostos via oxidação não seletiva, mineralização parcial ou total de poluentes em espécies mais simples como dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos, substâncias menos tóxicas e de fácil degradação por tecnologias comuns (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

O processo Fenton é um clássico POA, muito utilizado em virtude de dois agentes químicos comuns e de baixo custo (sal ferroso e peróxido de hidrogênio) que são necessários e dispensam qualquer assistência energética (NEYENS; BAEYENS, 2003). A formação do HO^\bullet a partir da combinação de sal de ferro com peróxido de hidrogênio apresenta algumas desvantagens relacionadas à limitação do pH (entre 2 e 4) e a elevada quantidade de lodo proveniente da etapa de coagulação. Como alternativa surge o processo Fenton heterogêneo que a partir de reações entre catalisadores sólidos e peróxido de hidrogênio também produz radicais HO^\bullet . Apresenta vantagem em relação ao processo Fenton em relação ao valor de pH,

que pode variar de ácido a valores próximos a neutralidade (BOKARE; CHOI, 2014). Diferentes tipos de catalisadores como zeólitas, argilas, resinas de troca iônicas e compósitos a base de óxidos de ferro são eficientes na remoção de pesticidas, corantes e vários compostos orgânicos (PRESTES et al., 2010; WANG, NANNAN et al., 2016; XU, PIAO et al., 2012).

Nos últimos anos, a tecnologia solar transformou o processo foto Fenton em um método mais eficiente e competitivo na degradação de poluentes orgânicos. O uso de reatores solares é uma opção atrativa no tratamento de efluentes, com alguns benefícios como a eliminação de custos associados à instalação e manutenção de lâmpadas UV e ao consumo de energia elétrica (GAR ALALM; TAWFIK; OOKAWARA, 2015). A aplicação do processo foto Fenton com irradiação solar na remediação de águas contendo contaminantes orgânicos tóxicos e não-biodegradáveis vem sendo muito investigada nos últimos anos (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011) como processo de tratamento eficiente na degradação de compostos farmacêuticos persistentes (MIRALLES-CUEVAS et al., 2014, 2017), pesticidas (SILVA et al., 2010; MAZILLE et al., 2010), efluentes têxteis (STARLING et al., 2017), corantes não biodegradáveis (MAGNAGO et al., 2018), microorganismos (VILLEGAS- GUZMAN et al., 2017) e em efluentes reais (RODRÍGUEZ-CHUECA et al., 2014; SOARES et al., 2015).

A utilização de óxidos de ferro e ferritas como catalisadores no processo foto Fenton heterogêneo é uma alternativa interessante, pois os nanomateriais, com propriedades físicas e químicas únicas, apresentam alto potencial na remoção de contaminantes (COSTA et al., 2008; GIANNAKIS et al., 2017; XU, PIAO et al., 2012). A combinação com diferentes metais na estrutura pode provocar efeitos sinérgicos, o que melhora as propriedades catalíticas (COSTA et al., 2006). As ferritas podem ser recuperadas ao final do processo, devido a sua interação com o campo magnético externo (AMORIM et al., 2013). Desta maneira, evita-se a presença de ferro no efluente, sem a necessidade de tratamento adicional.

Soluções mais eficazes no que diz respeito ao destino seguro dos efluentes foram estudadas no desenvolvimento deste trabalho, que tem como objetivo principal investigar a fotodegradação de TBZ por meio do processo foto Fenton heterogêneo com irradiação solar, utilizando fotocatalisadores à base de óxidos de ferro provenientes de material particulado (RMP), de processo de beneficiamento de granito (RBG) e de ferritas de Cu, Mn, Ni e Co sintetizadas a partir do processo de reciclagem de baterias.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste item serão abordados os aspectos gerais da produção de mamão, o uso de fungicida no tratamento pós-colheita e a utilização dos processos oxidativos avançados (POAs) na degradação fotocatalítica do TBZ via processo foto Fenton heterogêneo.

2.1 A PRODUÇÃO DE MAMÃO

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de frutas, e as principais são: banana, maçã, uva, melão e frutas tropicais, especialmente manga, abacate, abacaxi e mamão. A produção desses frutos parece ter permanecido muito estável durante a última década.

O mamão (*Carica papaya L.*) é considerado a terceira fruta tropical mais importante e mais consumida no mundo. O Brasil se destaca como o segundo maior produtor mundial e o terceiro maior exportador, com produção de 1 milhão de toneladas de mamão em 2017, aproximadamente 40 toneladas por hectare (EMBRAPA, 2017).

Atualmente, os estados da Bahia e Espírito Santo respondem por 70,5% da produção brasileira de mamão, seguidos por Ceará, Rio Grande do Norte e Minas Gerais. O Espírito Santo é o primeiro estado brasileiro em volume de exportação, com 35,9%, seguido do Rio Grande do Norte com 28,1%, Bahia com 14,6% e Ceará com 11,5% (BORGES, V. A. J.; OLIVEIRA, L.R.; ARAÚJO, 2017). Em 2017, o Espírito Santo produziu cerca de 311.150 toneladas com rendimento de 50,86 t/ha ano, aumento de 15,3% em relação a 2016 (EMBRAPA, 2017). A produção está concentrada nas regiões nordeste do estado (60,55%) e Rio Doce (32,52%), principalmente nos municípios de Pinheiros, Linhares, São Mateus e Sooretama, os maiores produtores capixabas (BORGES, V. A. J.; OLIVEIRA, L.R.; ARAÚJO, 2017). A cultura do mamão apresenta grande importância social na geração de emprego o ano inteiro, e tem se constituído como fonte de divisas para o país. Entre

as frutas da pauta de exportação brasileira em 2017, ficou entre as sete primeiras. O volume exportado pelo Brasil ainda é muito pequeno, e representa menos de 2% da produção nacional da fruta devido à alta competitividade do mercado internacional, que exige produtos com elevado padrão de qualidade e controle quanto ao uso de fitossanitários.

O crescimento do agronegócio do mamão no Brasil, ao longo dos últimos anos, tem sido favorecido por um desenvolvimento tecnológico razoável. Existem ainda muitos entraves para maior expansão da cultura, a exemplo das doenças e das poucas cultivares disponíveis para plantio, que atendam às exigências dos mercados interno e externo e o desenvolvimento de tecnologias pós-colheita, além da redução dos níveis de resíduos de agrotóxicos (LUCENA, 2016). O uso de pesticidas em culturas fruteiras é necessário para controlar as pragas que diminuem a produção, bem como para melhorar a qualidade dos frutos.

2.2 O USO DE FUNGICIDAS

O modelo de produção agrícola brasileiro baseia-se na utilização de agrotóxicos para compensar problemas do processo produtivo. Os agrotóxicos foram introduzidos na agricultura brasileira como uma tentativa de corrigir as necessidades do solo e prevenir/eliminar as pragas que prejudicariam a produtividade. Buscava-se aumentar a eficiência econômica do processo produtivo rural (VEIGA, 2007). Embora tragam muitos benefícios econômicos, quando utilizados de forma inadequada e indiscriminada pelos agricultores, trazem riscos ambientais que afetam diretamente a qualidade das águas e dos organismos aquáticos.

Agrotóxicos, defensivos agrícolas, pesticidas e agroquímicos são definições que se aplicam a compostos constituídos por diversas substâncias químicas ou produtos biológicos fabricados de forma a aumentar a ação biocida (VEIGA, 2007). De modo geral os pesticidas apresentam-se em 21 classes classificadas quanto ao modo de

ação, finalidade, toxicidade e origem (KRÜGER, 2009). Entre as principais classes estão os herbicidas, fungicidas, inseticidas, microbicidas, nematocidas e acaricidas. Os fungicidas constituem um dos principais defensivos utilizados na agricultura (ZAMBOLIM L., JESUS JUNIOR, 2008) e são classificados em fungicidas sistêmicos e de contato. Com relação ao grupo químico são classificados em triazol, ditiocarbamatos, benzimidazol e dicarboximidas.

O Brasil é o maior consumidor mundial de defensivos agrícolas (ANVISA, 2018), desde 2008, quando ultrapassou os Estados Unidos. O total de produtos formulados comercializado em 2017 nas 21 classes de pesticidas alcançou 539.994,95 toneladas de ingrediente ativo (IA). Desse volume, 97,11% foram comercializados apenas nas 7 classes mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Comercialização dos principais produtos formulados por classe de uso em 2017

Classe de Uso	Qtde (ton. ia)*	Perc. (%)
Herbicida	315.573,38	58,45
Fungicida	65.114,91	12,06
Inseticida	54.544,00	10,10
Inseticida, Acaricida	34.369,41	6,37
Acaricida, Fungicida	25.437,24	4,71
Adjuvante	21.301,82	3,95
Acaricida	7.931,86	1,47
Outros	15.605,85	2,89

Fonte: (IBAMA, 2017) Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002.

* ton. i.a = tonelada de ingrediente ativo

Dentre os estados brasileiros, o Espírito Santo ocupou o quinto lugar em comercialização de fungicidas, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Estimativa de venda dos fungicidas em 2017 nos principais estados.

Estado	Qtde (ton.ia)*	Perc. (%)
São Paulo	12.388,62	58,45%
Rio Grande do Sul	9.817,16	12,06%
Mato Grosso	8.935,38	10,10%
Paraná	6.499,29	6,37%
Espírito Santo	5.631,55	4,71%
Goiânia	5.167,23	3,95%

Fonte: (IBAMA, 2017) Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002.

* ton. i.a = tonelada de ingrediente ativo

Os fungicidas podem ter ação protetora, curativa e/ou erradicante. Quando aplicados de forma protetora, a ação é preventiva, inibindo a penetração do fungo nos tecidos do fruto. Quando a ação do fungicida é curativa, o foco é a pós-infecção, ou seja, quando já ocorreu a penetração do agente infeccioso, mas ainda não são verificados sintomas. No caso de a ação ser erradicante, o agrotóxico atua diretamente sobre o patógeno antes da colheita, isto é, inibe o ciclo reprodutivo do fungo e evita novas infecções (REIS; BRESOLIN, 2007).

O uso de fungicida é uma alternativa no controle de várias doenças pós-colheita e a dose utilizada deve respeitar as recomendações do fabricante, para não exceder os limites de tolerância dos resíduos químicos (VENTURA; COSTA; TATAGIBA, 2004). Doenças pós-colheita reduzem a qualidade dos frutos e causam severas perdas, atingindo, em alguns casos, mais de 90% da produção, dependendo das condições de colheita, transporte e embalagem, o que prejudica a comercialização nos mercados importadores (FAO, 2015).

Os fungicidas recomendados para tratamento pós-colheita de frutos representam uma pequena fração do número total de fungicidas existentes no mercado. A maioria desses produtos é utilizada na imersão ou na pulverização dos frutos,

podendo ser associados também a ceras. Esses fungicidas, muitas vezes de ação sistêmica – ou mesmo os de ação translaminar – podem penetrar através da cutícula do fruto e migrar aos tecidos internos (BLUM et al., 2002), protegendo o fruto contra infecções subseqüentes, suprimindo o desenvolvimento de sintomas e inibindo a esporulação de fungos e a disseminação da doença (REIS; BRESOLIN, 2007).

Até fevereiro de 2016 haviam três fungicidas registrados no Brasil para uso em pós-colheita de frutas: imazalil, tiabendazol e procloraz. O procloraz foi o mais utilizado, e teve sua comercialização e uso proibidos pela ANVISA devido à reavaliação toxicológica do produto não mais atender às diretrizes e exigências de segurança adotadas pela Agência (ANVISA 2017). O fungicida benomil foi muito utilizado no controle pós-colheita do mamão, mas alguns trabalhos comprovaram a sua baixa eficiência devido à aquisição de resistência de populações de *Colletotrichum gloeosporioides* a esse tratamento. Atualmente, o tiabendazol é o fungicida mais utilizado com registro no MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) para a lavagem do mamão. Doses superiores às recomendadas não devem ser utilizadas pois causam fitotoxidez na superfície das frutas e ultrapassam os limites de tolerância de resíduos estabelecidos pelos países importadores.

Ao longo das últimas décadas, a ocorrência de contaminantes emergentes no ambiente aquático tornou-se uma questão mundial de crescente preocupação ambiental. Esses contaminantes consistem em uma vasta e crescente gama de substâncias antropogênicas e naturais e os fungicidas aparecem nesta relação, ao lado dos herbicidas, produtos farmacêuticos, hormônios esteróides, produtos químicos industriais e muitos outros compostos emergentes (LUO et al., 2014).

Diversas questões relacionadas à qualidade da água vêm sendo extensivamente estudadas e discutidas. Nos últimos anos, a presença de compostos orgânicos como pesticidas, antibióticos, hormônios e corantes no ambiente tornou-se uma questão de interesse crescente (MELO et al., 2009)

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabelece diversas diretrizes em suas resoluções para reduzir a contaminação ambiental. Há pontos relevantes quando se visa uma política ambiental sustentável: a destinação dos resíduos sólidos se insere entre as principais preocupações mundiais, o enfrentamento das mudanças climáticas, o questionamento do atual padrão de produção e consumo, e a preservação dos recursos naturais. A resolução CONAMA 430/2011 dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade da água quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

2.2.1 Tratamento pós-colheita do mamão

A fase pós-colheita necessita de tratamento fitossanitário, principalmente quando os frutos são destinados à exportação, tendo em vista o controle de inúmeras doenças, em especial, a antracnose, que causa significativos danos nesta fase. A dose de tiabendazol aplicada na cultura do mamão está descrita no Anexo A. O controle fitossanitário começa com a chegada do mamão do campo, com a retirada de amostra para verificar a presença de contaminações microbiológicas. As etapas do processo de tratamento pós-colheita (Figura 1) são: Pré higienização (escovação e lavagem em água clorada para eliminar as possíveis contaminações microbiológicas); Tratamento hidrotérmico; Tratamento químico; Aplicação de Cera; Secagem, seleção e embalagem

O tratamento hidrotérmico consiste na imersão das frutas em água quente a 48 °C ($\pm 1^\circ\text{C}$) por 20 minutos (OLIVEIRA et al., 2000). Depois os frutos passam pelo processo de resfriamento para voltarem a temperatura inicial o mais rápido possível, para ajudar a garantir uma melhor conservação da fruta e qualidade (LUCENA, 2016).

Em condições climáticas favoráveis ao desenvolvimento de fungos, a produção está sujeita a uma série de doenças, que podem acarretar graves prejuízos se não forem devidamente controladas (VENTURA; COSTA; TATAGIBA, 2004).

Os procedimentos pós-colheita dependem das exigências impostas pelos países importadores. Em geral, a associação do tratamento químico com o hidrotérmico é o procedimento usual mais recomendado para aumentar a eficiência de controle das doenças fúngicas pós-colheita (antracnose, podridão peduncular e outras podridões) (TATAGIBA et al., 2002).



Figura 1 - Esquema representativo do tratamento pós-colheita do mamão no *packing house*.

O tratamento químico consiste em imergir o fruto em uma calda fungicida por um período de 1 minuto. O volume de calda utilizado segue as especificações técnicas para o controle das infecções latentes nos frutos, após a sua colheita. Normalmente, após o tratamento químico, os frutos são imersos em solução de água com cera na proporção de 1/1 por aproximadamente 4 segundos. A redução

de populações microbianas e a prevenção de doenças pós-colheita também são obtidas com a adição de hipoclorito de sódio aos tanques de tratamento.

Após o processo fitossanitário, os procedimentos de embalagem e segurança seguem os padrões exigidos pelos mercados externos e quando destinada ao mercado americano, a remessa é inspecionada “*in loco*” por técnicos do MAPA. Os frutos são classificados por tamanho e cada fruta é embalada em papel de seda e colocada na caixa na posição mais indicada para minimizar os danos durante o transporte. As caixas são acomodadas em *pallets* e individualmente teladas, seladas pela DAS - Secretaria de Defesa Agropecuária e transferidas para a câmara fria. Durante o processo, qualquer fruto defeituoso por má formação, dano mecânico, com possível infestação de mosca e/ou de outros insetos, é imediatamente descartado, ou destinado ao mercado interno.

2.2.2 Tiabendazol

O tiabendazol (2-(1,3-tiazol-4-il)-1H-benzimidazol), conhecido como TBZ (Figura 2), é um fungicida da classe dos benzimidazóis, muito utilizado na agricultura (HANKS, 1996; LIMA; DE CURTIS; DE CICCIO, 2008) e também comumente utilizado como anti-helmíntico em uso veterinário. É registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA sob o nº 08396

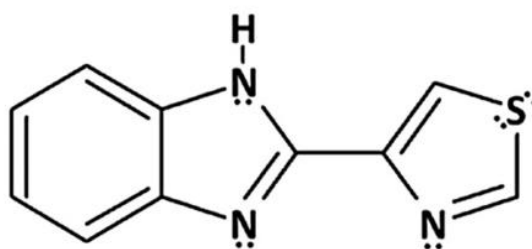


Figura 2 - Estrutura Molecular do TBZ

Ao contrário de poluentes orgânicos tradicionais, como os poliaromáticos e os hidrocarbonetos, que são compostos apolares, o TBZ é um composto orgânico polar e ionizável, o que torna sua solubilidade dependente do pH do meio. Compostos ionizáveis em função do pH do meio apresentam as formas catiônicas,

aniônicas e zwitteriônica. O último grupo possui caráter anfotérico, ou seja, na estrutura de suas moléculas encontram-se cargas tanto positivas quanto negativas (KIM; LEE; KWON, 2010).

Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2017), o TBZ é um fungicida sistêmico registrado para tratamento de sementes de soja e girassol; de frutos de abacate, banana, citros, mamão, manga e melão em pós-colheita e da parte aérea de abacate, abacaxi, coqueiro, ervilha, feijão-vagem, mamão, manga, maracujá, melão e pimentão. Geralmente é comercializado no Brasil com as características representadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Características gerais e propriedades físico-químicas do fungicida tiabendazol

Nome comercial	TECTO® SC
Ingrediente ativo	Tiabendazol
Fórmula Molecular	C ₁₀ H ₇ N ₃ S
Registro no MAPA	08396
Composição	485 g/L (48,5 % m/v)
Tipo de Formulação	Suspensão Concentrada
Classe	Fungicida sistêmico
Grupo químico	Benzimidazol
Estado físico, cor	Líquido, branco
pH	4 a 8 (solução a 1%)
Densidade	1,17g/cm ³ a 20°C
Viscosidade	55,4 a 323 mPa.s a 40°C
Solubilidade (a 20°C)	pH 4:160 mgL ⁻¹ pH 7:30 mgL ⁻¹ pH 10: 30 mgL ⁻¹

A estrutura molecular de TBZ e as espécies desprotonadas/protonadas são representadas na Figura 3. Tem três valores de pKa em solução aquosa, que são 2,5, 4,7 e 12,0. Quatro espécies diferentes podem ser formadas por reações de protonação-desprotonação de acordo com o pH da solução. Nas três faixas de pH testadas predominam diferentes formas do TBZ. Na faixa de pH de 5,5 a 5,7, a forma neutra apresenta 88% do TBZ total presente. Na faixa de pH intermediária (3,8 a 4,2) as formas TBZ²⁺, TBZ⁺ e TBZ correspondem a 4,2%, 85% e 10%, respectivamente. Na faixa mais baixa de pH (2,5 a 3,0), as duas formas catiônicas (TBZ²⁺ e TBZ⁺) apresentam um percentual de 99% do TBZ presente.

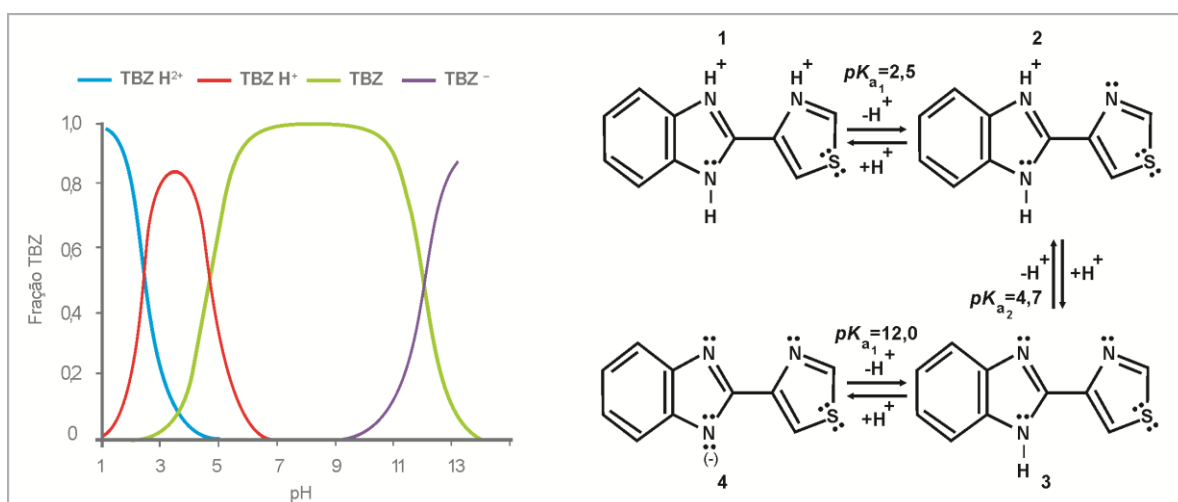


Figura 3 - Frações α do TBZ em função do pH e mecanismo de protonação e desprotonação - Adaptado de: ROCA JALIL, M. EUGENIA et al., 2014

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA 2017), TBZ é classificado como medianamente tóxico (classificação toxicológica III) e considerado muito perigoso ao meio ambiente (classificação do potencial de periculosidade ambiental II). Estudos demonstram que essa classe de compostos possui fortes efeitos tóxicos sobre vários organismos aquáticos (peixes e crustáceos, principalmente *Daphnias*). Quando ingerido na forma de suspensão, o TBZ é rapidamente absorvido no trato gastrointestinal, apresentando um pico de concentração plasmática sanguínea de uma a duas horas da sua ingestão. No

organismo, sua meia-vida é de aproximadamente 70 minutos (SCHMIDT; WONKA, 2012).

TBZ apresenta baixa incidência de efeitos adversos, que em geral são leves e transitórios. Os mais comuns são náusea, vômito, diarreia, sonolência, vertigem, cefaléia, anorexia e xerostomia. Em menor frequência podem ocorrer, febre, exantema e eritema multiforme (incluindo síndrome de Stevens-Johnson). Raras vezes são encontrados casos de zumbido, distúrbios visuais, leucopenia, angioedema, cristalúria e colestase intra-hepática (MINTEZOL, MERK & CO.INC., 1983).

Muitos dos efeitos tóxicos do TBZ foram ligados a reações dos metabólitos e vários mecanismos de bioativação do principal metabólito (5-hidroxi-tiabendazol) (THELINGWANI et al., 2009). É extensivamente metabolizado em animais e humanos através da hidroxilação do anel benzimidazol na posição 5, formando o principal metabólito 5-hidroxi-tiabendazol (5HTBZ), que é conjugado com ácido glicurônico formando glucuronídeos sulfatados (TBZ-5-GLU) e sulfatos (TBZ-5S). A ativação metabólica do 5HTBZ envolve a oxidação a uma quinona imina (5KTBZ) (DALVIE et al., 2006). O 5HTBZ pode ser novamente hidroxilado formando um novo metabólito 5,6-dihidroxi-tiabendazol (5,6-HTBZ). O menor metabólito do TBZ é o 4-hidroxi-tiabendazol (4HTBZ) formado pela hidroxilação da posição 4 no anel benzimidazol. Outro metabólito produzido é o benzimidazol (BZ).

Os vestígios de pesticidas deixados em produtos tratados ou aqueles deixados por medicamentos veterinários em animais são chamados de "resíduos". Um limite máximo de resíduo (LMR) é o nível mais alto de um resíduo de pesticida que é legalmente tolerado nos alimentos ou rações quando os pesticidas são aplicados corretamente de acordo com as Boas Práticas Agrícolas. O estabelecimento de LMR (Limites Máximos de Resíduos) de defensivos agrícolas em frutas, estabelecidos pela Comissão do Codex Alimentarius tem o objetivo de proteger a saúde da população, assegurando práticas seguras no comércio regional e internacional de alimentos e a possibilidade de equivalência das normalizações

entre países, referenciada no Acordo sobre Medidas Sanitárias e Fitossanitárias (SPS) da Organização Mundial do Comércio (OMC).

O uso de produtos fitossanitários nos pomares e níveis de resíduos tóxicos nas frutas são as principais preocupações dos países exportadores que visam: i) Analisar comparativamente os LMR estabelecidos por países importadores (EUA, UE) para frutas atualmente comercializadas ou potencialmente passíveis de exportação pelo Brasil. ii) Desenvolver um processo analítico e sistemático que permita avaliar se as exigências fitossanitárias foram atendidas.

A Tabela 4 mostra o LMR de tiabendazol em algumas culturas de frutas, segundo a ANVISA, com variação entre 0,1 mgL⁻¹ para o abacaxi e 10 mgL⁻¹ para maçã, pera e citros.

Tabela 4 - Limite máximo de resíduos e modalidade de uso de TBZ em alguns frutos

Cultura	Modalidade de Emprego	LMR (mgKg⁻¹)	Cultura	Modalidade de Emprego	LMR (mgKg⁻¹)
Abacate	Foliar Pós-colheita	5,0	Mamão	Foliar	6,0
Abacaxi	Foliar	0,1	Mamão	Pós-colheita	6,0
Banana	Foliar Pós-colheita	6,0	Manga	Foliar Pós-colheita	2,0
Citros	Foliar Pós-colheita	10,0	Maracujá	Foliar	5,0
Côco	Foliar	0,2	Melão	Foliar Pós-colheita	4,0
Maça	Foliar	10,0	Pera	Foliar	10,0

Fonte: (ANVISA, 2017)

Os LMR no mamão estabelecidos pelos principais órgãos internacionais, United State Department of Agriculture (USDA) nos EUA, Codex Alimentarius e European Union (EU) na Europa, são respectivamente: 10 mgKg⁻¹, 7 mgKg⁻¹, 5,0 mgKg⁻¹.

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Os processos oxidativos avançados (POAs) surgiram para controle da qualidade da água, como tecnologias alternativas emergentes para minimizar os efeitos toxicológicos e microbiológicos na degradação de poluentes orgânicos de alta estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade em águas residuais (BOKARE; CHOI, 2014). Geralmente, esses processos são realizados em temperatura e pressão ambiente e formam espécies de radicais fortemente oxidantes, principalmente o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) (NEYENS; BAEYENS, 2003). Devido ao seu alto potencial padrão de redução $E^{\circ} = 2,73 \text{ V}$ é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos, de forma não seletiva, o que confere aos POAs significativa eficiência na degradação de um grande número de poluentes (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

Novos métodos e inovações tecnológicas aplicados à tratamentos de resíduos industriais, têm sido cada vez mais investigados, devido à complexidade das águas residuais. Os processos devem ser direcionados a um tipo particular de efluentes, devido à diversidade de compostos presentes.

Os tratamentos convencionais se dividem em: físico, biológico e químico. Se caracterizam por processos de: i) separação de fases: sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação; ii) transição de fases: destilação, evaporação, cristalização; iii) transferência de fases: adsorção, “*air-stripping*”, extração por solventes; iv) separação molecular: hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa, diálise. Os procedimentos citados permitem uma depuração dos efluentes, porém as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas e apenas transferidas de fase. Nestas novas fases, embora o volume seja significativamente reduzido, o problema continua, pois os poluentes encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados (FREIRE et al., 2000).

Nas duas últimas décadas, uma variedade de POAs baseados na utilização de $\text{HO}\cdot$ (Anexo B) têm sido estudados, utilizando-se ozônio, peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton, catalisadores como íons de metais de transição,

semicondutores como dióxido de titânio e óxidos de ferro, irradiação ultravioleta (UV), ultrassom (US) e feixe de elétrons, listados na Tabela 5. As diversas formas como o radical hidroxila é formado é uma das vantagens, uma vez que pode ser controlado dependendo do processo e das fontes necessárias a sua origem (SCHNEIDER, 2017). Estas tecnologias originam espécies reativas através da transformação de espécies químicas ou através da utilização de diferentes formas de energia.

O ozônio, por ser um oxidante energético, é muito utilizado em processos de degradação de compostos orgânicos, entre eles os organoclorados. O ozônio pode reagir via dois mecanismos: reação direta (eletrofílica ou por cicloadição) e reação indireta, através do radical livre hidroxila ($\text{HO}\cdot$) formado pela decomposição do ozônio.

Dentre as possíveis variações do processo de ozonização aplicado à remoção de contaminantes específicos, e ao tratamento de efluentes industriais, a ozonização catalítica e a fotocatalise heterogênea-ozônio (utilizando nanopartículas do semicondutor) constituem as mais recentes variações do processo de ozonização encontradas na literatura (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011). A ozonização catalítica implica na utilização de íons metálicos como catalisadores do processo, com o objetivo de aumentar a eficiência das reações de ozonização, principalmente na redução da carga orgânica com consumo de ozônio inferior ao da ozonização convencional (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004).

Tabela 5 - POAs com formação de radicais hidroxila (HO•) (BOKARE; CHOI, 2014)

Tipo de POA	Descrição breve	
Fotólise UV (direta e indireta)	Fótons UV (150–400 nm) irradiam soluções aquosas com altas fluências (500–4000 mJ / cm ²). Espécies químicas (ou materiais) homogêneas ou heterogêneas presentes na água absorvem a luz UV incidente e sofrem reações de foto-transformação para gerar radicais hidroxila.	$\text{H}_2\text{O} + h\nu (<190 \text{ nm}) \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{HO}^\bullet$ $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + h\nu (254 \text{ nm}) \rightarrow 2\text{HO}^\bullet + \text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu (254 \text{ nm}) \rightarrow 2\text{HO}^\bullet$ $2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + h\nu (254 \text{ nm}) \rightarrow 2\text{HO}^\bullet + 3\text{O}_2$ $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + h\nu (>300 \text{ nm}) \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet + \text{H}^+$ $\text{TiO}_2 + h\nu (> 300 \text{ nm}) \rightarrow e^-_{\text{cb}} + h^+_{\text{vb}}$
Ozonização	Usando corrente alternada de alta voltagem (6-20 kV) através de uma abertura de descarga dielétrica contendo oxigênio puro ou ar seco, as moléculas de O ₂ são dissociadas em átomos de oxigênio para formar ozônio (O ₃). Esta corrente de gás ozônio é borbulhada em água para decomposição em radicais hidroxila.	$\text{O}_3 + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{O}_3^{\cdot -} + \text{HO}_2^\bullet$ $\text{O}_3^{\cdot -} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{O}_2$ $2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HO}^\bullet + 3\text{O}_2$ $\text{Fe}^{2+} + \text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}^{2+} + \text{O}_2$ $\text{FeO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^\bullet + \text{HO}^- \text{TiO}_2 + h\nu (> 300 \text{ nm}) \rightarrow e^-_{\text{cb}} + h^+_{\text{vb}}$ $e^-_{\text{cb}} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^{\cdot -} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}^-$ $\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{OH}^-$ $h^+_{\text{vb}} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}^\bullet$
Tratamento eletroquímico	Usando reações anódicas indiretas e/ou diretas, a energia elétrica conduz a formação <i>in situ</i> de oxidantes (HO• ou H ₂ O ₂ ou ambos) e sua reação com espécies orgânicas na água.	<u>Electro-Fenton</u> $\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \text{ (cátodo)}$ $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^\bullet + \text{OH}^-$ <u>Oxidação Anódica</u> $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HO}^\bullet$
Ultrassom irradiação	Ondas sonoras de alta frequência (20 kHz – 1 MHz) formam cavitações acústicas transitórias ou estáveis em solução aquosa. A cavitação envolve formação, crescimento e colapso de bolhas de pressão com indução de dissociação térmica de água em radicais hidroxila.	<u>US/Ozônio</u> $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{HO}^\bullet$ $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + \text{O}(\text{}^3\text{P})$ $\text{O}(\text{}^3\text{P})_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HO}^\bullet$ <u>US/Peróxido</u> $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HO}^\bullet$
Plasma não térmico	Uma descarga elétrica na água inicia colisões de partículas carregadas e excitação-ionização de moléculas neutras para gerar plasma não térmico contendo elétrons energéticos (e ^{-*}).	Descarga elétrica → e ^{-*} (elétrons energéticos) $\text{H}_2\text{O} + e^-_* \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{H}^\bullet + e^-$
Raio-γ e irradiação de feixe de elétrons	Usando radiação ionizante radioativas (⁶⁰ Co) ou aceleradores de partículas, a radiólise da água produz espécies radicais redutoras como oxidantes.	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\gamma} \text{H}^\bullet, \text{HO}^\bullet, e^-_{\text{aq}}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-$

O ultrassom vem se destacando como processo de transformação denominado Sonoquímica e sua principal aplicação na área ambiental se alicerça na alteração das estruturas químicas envolvidas, denominada de sonólise.

Um elevado número de investigadores tem estudado o efeito de ondas ultrassônicas, baseado no fenômeno da cavitação para a destruição de poluentes químicos e biológicos em tratamentos de efluentes (YUSUF G. ADEWUYI, 2001). A produção do ultrassom é um fenômeno físico baseado no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases, processo denominado cavitação, em meio líquido. Durante a etapa de compressão, a pressão é positiva, enquanto que a expansão resulta em vácuo chamado de pressão negativa, constituindo-se em um ciclo de compressão-expansão que forma as cavidades (GARPELLINI; SALAZAR-BANDA; AVACA, 2008).

Os POAs fundamentados no peróxido de hidrogênio como agente oxidante podem ser divididos em dois grupos: aqueles que envolvem reações homogêneas, sem a presença de semicondutores sólidos, e os que envolvem reações heterogêneas, na presença de semicondutores sólidos. O radical hidroxila, no meio reacional, é capaz de decompor não seletivamente a maioria dos contaminantes orgânicos e organometálicos em CO₂, água e íons inorgânicos, apresentando vantagens quando comparado aos tratamentos convencionais que muitas vezes apenas transferem os poluentes de fases (BOKARE; CHOI, 2014).

A eletroquímica pode oferecer opções viáveis para remediar problemas ambientais, particularmente de efluentes aquosos. A tecnologia eletrolítica é capaz de oxidar ou reduzir íons metálicos, cianetos, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. Neste processo, o elétron é o principal reagente, evitando o uso de outros compostos químicos que podem ser tóxicos (FREIRE et al., 2000). O processo eletroquímico baseia-se na aplicação de um potencial capaz de oxidar ou reduzir substratos de interesse. A eletro-oxidação direta de compostos orgânicos ocorre, muitas vezes, em potenciais altos e, em meio aquoso, a reação de despreendimento de oxigênio é um caminho competitivo com a degradação.

Semicondutores immobilizados em eletrodos têm sido empregados para diminuir esta competição.

Cada processo utiliza diferentes sistemas para formar as espécies de radicais (por exemplo, HO•). Os POAs individuais podem ser usados, isoladamente, em combinação ou acoplados a processos biológicos, dependendo da composição química do efluente, da escala de operação e dos objetivos finais do tratamento (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

Os POAs são considerados de modo geral, muito atrativos para os mais diversos tipos de poluentes pois proporcionam um tratamento economicamente viável em um curto espaço de tempo (OLIVEIRA, LUIZ C. A.; FABRIS; PEREIRA, 2013). Entre eles, os processos Fenton e, principalmente, foto Fenton são considerados os mais promissores para a remediação de águas residuais altamente contaminadas (COSTA et al., 2008; LUO et al., 2014; MATTA; HANNA; CHIRON, 2007; RODRÍGUEZ-CHUECA et al., 2014).

2.3.1 Fenton e foto Fenton

O sistema Fenton recebeu este nome em homenagem a H. J. H. Fenton, que, em 1894, relatou pela primeira vez a oxidação de ácido tartárico pelo peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em presença de íons ferrosos (Fe²⁺). Essa reação ficou mundialmente conhecida em sua homenagem e é um dos sistemas mais ativos para a oxidação de compostos orgânicos em água. Somente na década de 1960 foi aplicada em processos oxidativos avançados. Na clássica reação Fenton, o Fe²⁺ inicia e catalisa a decomposição de H₂O₂ dando origem a espécies altamente reativas de acordo com as Equações 1 a 5 (GARRIDO-RAMÍREZ; THENG; MORA, 2010).

O mecanismo geralmente aceito do processo de Fenton propõe uma sequência de reações complexas em solução aquosa (Equações de 1 a 5). O HO• reage com o

peróxido de hidrogênio para produzir o radical hidroperoxila (HOO^\bullet) que reage com íons Fe^{3+} para produzir O_2 , de acordo com as Equações 2 e 3.



A regeneração de Fe^{2+} segundo a Equação 5, com a redução dos íons férricos em excesso de peróxido de hidrogênio é fator limitante do processo. Esta reação é chamada *Fenton-like* e é mais lenta que a reação clássica de Fenton (Equação 1), o que permite a regeneração de Fe^{2+} em um mecanismo cíclico efetivo (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Nesta reação, além da regeneração de íons ferrosos, são produzidos radicais hidroperoxila (HO_2^\bullet), que também podem atacar contaminantes orgânicos, embora menos potentes que os radicais hidroxila.

O H_2O_2 pode atuar como um eliminador de HO^\bullet (Equação 2) e como um iniciador (Equação 1). O radical HO_2^\bullet tem um poder de oxidação menor em comparação com o radical HO^\bullet (Tabela 6) e é menos reativo na oxidação dos poluentes orgânicos. Como a reação 5 é mais lenta do que a reação de Fenton, há acumulação de Fe^{3+} no meio, fazendo com que haja formação de precipitado na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Na ausência de qualquer eliminação competitiva de HO^\bullet ou R^\bullet , o uso de excesso de concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 deve, em princípio, converter completamente todos os compostos orgânicos em CO_2 e água. Porém, a reatividade não específica e aumentada de HO^\bullet para substratos orgânicos e inorgânicos ($k > 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) (BOKARE; CHOI, 2014) resulta em vários processos competitivos (Equações 2 a 5).

Tabela 6 - Potencial de redução de espécies reativas de oxigênio (ERO) e ferro de alto valência

ERO	Potencial de redução padrão	Meia vida (seg)
HO•	$E_H^0 (\text{•OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,59 \text{ V}$	10^{-9}
HO ₂ • ⁻ / O ₂ • ⁻	$E_H^0 (\text{HO}_2\text{•}^-/\text{H}_2\text{O}_2) = 1,50 \text{ V}$	10^{-5}
Fe (IV)	$E_H^0 (\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}) \approx 1,80 \text{ V}$	~ 0,35

Fonte: (SPUHLER; ANDRÉS RENGIFO-HERRERA; PULGARIN, 2010)

Na presença de um substrato orgânico (R-H), o radical hidroxila abstrai um átomo de hidrogênio de R-H e forma um radical orgânico (R•), que, subsequentemente, sofre uma série de transformações químicas para formar vários produtos de oxidação, de acordo com 3 principais mecanismos (NOGUEIRA et al., 2007).

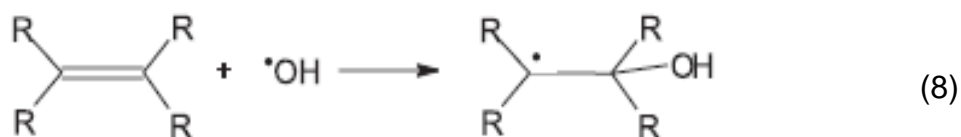
a) Abstração de hidrogênio

Os radicais hidroxilas formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio (Equação 6). Posteriormente, ocorre a adição de oxigênio molecular formando radical peróxido (Equação 7), intermediários, que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação até CO₂, água e sais inorgânicos. A reação por abstração de hidrogênio ocorre com hidrocarbonetos alifáticos.



b) Adição eletrofílica

Adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos que contêm ligações π resulta na formação de radicais orgânicos (Equação 8). Ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos.



c) Transferência eletrônica

Reações de transferência eletrônica ocorrem quando a adição eletrofílica e a abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados.



Além dessas, algumas outras reações radiculares podem ocorrer e são indesejáveis do ponto de vista de oxidação dos compostos orgânicos, pois consomem radicais HO• e prejudicam a eficiência do processo de fotodegradação, como descrito na Eq. 10 que pode afetar negativamente o processo de oxidação orgânica (NEYENS; BAEYENS, 2003; NOGUEIRA et al., 2007)



Em solução aquosa os íons Fe³⁺ existem na forma aquo/hidroxo complexos, cuja proporção depende do pH. A irradiação desses complexos com radiação UV-visível pode promover uma mudança eletrônica entre orbitais. Um elétron do orbital centrado no ligante passa para um orbital centrado no metal, resultando na redução do Fe³⁺ a Fe²⁺ e oxidação do ligante (Equação 11 a 13). Para melhorar a eficiência da oxidação, várias modificações da reação clássica de Fenton foram investigadas e, coletivamente classificadas como reações do tipo Fenton.

No processo foto Fenton, a irradiação da solução com luz ultravioleta (UV), ou solar, produz HO• por fotorredução de Fe³⁺ a Fe²⁺ (Equações 12 e 13). Este processo aumenta a eficiência de oxidação, uma vez que regenera o Fe (II) além de produzir radicais hidroxila adicionais (RUALES-LONFAT et al., 2015).



A Equação 14 mostra a presença de H^+ na decomposição de H_2O_2 , indicando a necessidade de um ambiente ácido para se produzir a quantidade máxima de radicais hidroxila.



Estudos anteriores demonstraram que níveis de pH próximos de 3 são ótimos nas oxidações de Fenton. Em pH menor que 2,8 os íons H^+ sequestram os radicais $\text{HO}\cdot$ para formar H_2O e em pH maiores que 3,2, os íons Fe^{3+} formam composto de hidróxido de ferro, classificados como lodo (BOKARE; CHOI, 2014).

O pH do processo é considerado fator limitante para os sistemas foto Fenton, pois o complexo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ é predominante em baixo pH (~2,8). Em pH próximo da neutralidade, os complexos ferrosos de carga zero $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ são muito sensíveis à oxidação e formam instantaneamente compostos sólidos de óxido de ferro como goetita e lepidocrocita. O tipo de compostos férricos precipitados depende de condições físico-químicas, tais como: acidez, condições redox, temperatura, força iônica, presença de ligantes orgânicos ou inorgânicos e atividade bacteriana (GIANNAKIS et al., 2016).

O uso do processo foto Fenton deve ser considerado quando a água residual apresenta poluentes orgânicos tóxicos e/ou não biodegradáveis que não são tratáveis por processos biológicos convencionais. Para otimizar o processo de tratamento, reduzindo a operação e os custos de capital, um sistema integrado está se tornando mais frequente, combinando a reação foto Fenton, como passo de pré-oxidação para melhorar a biodegradabilidade das águas residuais, com um processo de oxidação biológica (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

As desvantagens apresentadas pelo sistema Fenton, em certa parte podem ser resolvidas por sistemas foto Fenton. Estudos recentes apontam que a presença de ferro (III), peróxido de hidrogênio e radiação UV-visível permitem estender os processos foto Fenton convencionais ao pH neutro ou quase neutro. Muitos estudos tem abordado a capacidade de superar as limitações severas do sistema foto Fenton convencional, relacionadas a dispendiosos ajustes de pH. O uso de agentes ligantes ou complexantes ideais de Fe (III), tais como: oxalato, tartarato, citrato, EDTA (ácido etileno diamino tetracético), NTA (ácido nitrilotriacético) e EDDS (etileno diamino disuccínico), têm sido estudados em pH próximo ao neutro, ou neutro para formar espécies estáveis, e prevenir a precipitação dos hidróxidos (AHMED et al., 2011).

As principais vantagens dos POAs de Fenton são a ampla aplicabilidade dos radicais oxidantes formados à pressão e temperatura ambiente, o que evita a necessidade de instalações complexas de reatores. A natureza simples permite fácil implementação como um sistema autônomo ou híbrido, com ou sem energia, conforme a Figura 4.

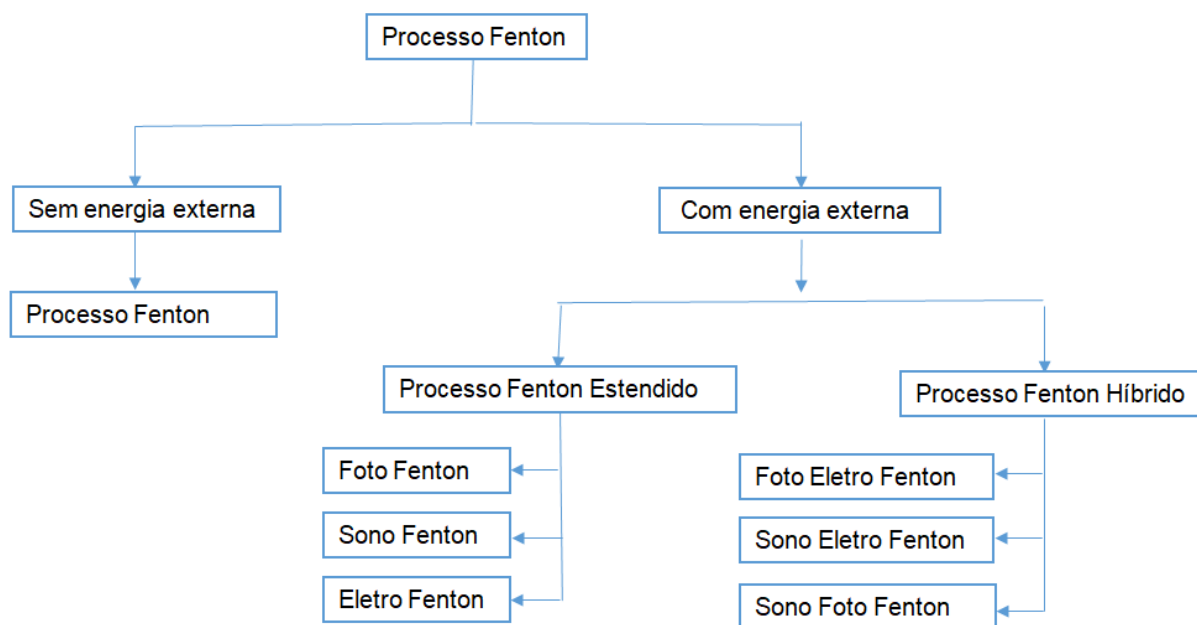


Figura 4 - Esquema representativo dos processos Fenton

Fonte: Adaptado de (NIDHEESH, 2015)

Fonte externa de energia na forma de luz UV, eletricidade e ultrassom podem ser adicionadas ao processo Fenton para modificar a eficiência de degradação nos processos classificados com estendido e híbridos.

No processo eletro-Fenton a degradação do poluente ocorre por meio da formação de um agente oxidante *in situ*, que pode migrar da superfície do eletrodo e reagir no seio da solução. Neste método de eletro-oxidação indireta, os radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) são formados na reação Fenton eletroquimicamente assistida (mistura de H_2O_2 e íons ferrosos) em meio homogêneo. Comumente a eficácia de remoção é maior em um processo indireto pelo fato de evitar problemas tais como: limitações de transferência de massa e envenenamento da superfície do eletrodo. A eficiência do processo pode ser aumentada por meio da combinação de ambos os processos eletroquímicos e seus acoplamentos com outros métodos de tratamento, tais como fotoquímico (fotoeletro-Fenton) e sonoquímico (sonoeletro-Fenton e sonoeletroquímico) (BRILLAS; SIRE; OTURAN, 2009). No processo eletro Fenton o íon ferroso é adicionado externamente e o peróxido de hidrogênio é produzido eletroliticamente, próximo a superfície do catodo em solução ácida pela redução do oxigênio, para fornecer o radical hidroxila. Os íons ferrosos são regenerados por redução catódica de íons férricos. Isto aumenta o número de ciclos de reação quando comparado ao processo Fenton convencional (NIDHEESH, 2015).

Estudo comparativo de sonoquímica, eletroquímica e sonoeletroquímica na degradação do fungicida tirame em solução aquosa diluída mostrou alta taxa de degradação (STETER; KOSSUGA; MOTHEO, 2016).

Existe uma crescente preocupação com desenvolvimento de novas tecnologias associando os processos de Fenton e tratamentos biológicos aos tratamento comuns de efluente e solo poluído, que ainda precisam ser modificadas devido aos altos custos do processo de Fenton e longo tempo de remediação de biotratamentos (HUANG, DANLIAN et al., 2017).

Associação de filtração, decantação e oxidação biológica aos POAs (Fenton e foto Fenton) são utilizados com eficácia no tratamento de efluentes industriais, quanto a remoção de turbidez e DQO (GILPAVAS; DOBROSZ-GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2017; HUANG, DANLIAN et al., 2017; MAILLER et al., 2016)

2.3.2 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea pode ser definida como a ação catalítica de um sólido sob irradiação (OHTANI, 2010). Fundamenta-se no uso de materiais com propriedades semicondutoras e de radiação com energia suficiente para provocar a transição eletrônica característica desses materiais. Por se tratar de um fotocatalisador, na fotocatalise heterogênea, o semicondutor não deve sofrer alteração e a transferência de carga para a espécie adsorvida deve ser contínua e exotérmica (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995). Suas propriedades incluindo as magnéticas, podem ser influenciadas pela posição, natureza e quantidade do cátion metálico adicionado na estrutura (COSTA et al., 2008). Também, dependem fortemente do processamento, método de preparação, forma, tamanho de grão e poros (AHMED et al., 2011).

O sistema Fenton heterogêneo surgiu como uma técnica promissora de POA, atraindo muitos estudos voltados ao tratamento de efluentes (ASGHAR; ABDUL RAMAN; WAN DAUD, 2015; GAR ALALM; TAWFIK; OOKAWARA, 2015; HUANG, XIAOPENG et al., 2016; TABET et al., 2006; ZHANG, YANYANG et al., 2016) pois de certa forma resolve o problema de poluição causado pelo resíduo de ferro produzido no sistema homogêneo. Introduzindo luz UV neste sistema, o problema do excesso de peróxido de hidrogênio pode ser ainda mais aperfeiçoado.

Em sistemas heterogêneos de foto Fenton, os óxidos de ferro com diferentes formas cristalinas têm sido utilizados como catalisadores, uma vez que foram facilmente separados das soluções (GUIMARÃES et al., 2008). Entre eles, a hematita, um mineral natural que está presente nos solos e sedimentos na superfície da terra. Devido à sua abundância, relativa disponibilidade e baixo custo,

tem sido amplamente utilizada como catalisador no sistema heterogêneo (HUANG, WENYU et al., 2013; MAZELLIER; BOLTE, 2000).

O radical hidroxila foi considerado como espécie oxidante ativa no sistema heterogêneo e duas formas diferentes de formação por processos heterogêneos têm sido propostas. Alguns pesquisadores relatam que a transferência de elétrons entre o ferro férrico e o ferro ferroso pode ocorrer na superfície do óxido de ferro e catalisar o peróxido de hidrogênio para produzir o radical hidroxila (WANG, YING et al., 2017). Recentemente, ligantes orgânicos, como oxalato, malonato, EDTA e citrato, foram estudados como reagentes aprimorados para o sistema heterogêneo de UV-Fenton (MIAO et al., 2018; TAN et al., 2013).

O processo heterogêneo geralmente utiliza um sólido semicondutor como catalisador, tais como ZnO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, TiO₂, ZnS ou SrTiO₃. Os semicondutores são sólidos que possuem condutividade elétrica compreendida entre os sólidos condutores e aqueles que são isolantes. Os semicondutores são separados por duas bandas, Figura 5. Uma banda de valência e uma banda de condução de alta energia. Cada banda consiste em um nível de energia do espectro no qual o elétron pode residir. A separação entre os níveis energéticos entre cada banda é pequena e este valor depende das características eletrônicas do material. Quando for maior que 4eV é denominado dielétrico, se próximo ou igual a zero denomina-se metal, e em qualquer outra circunstância denomina-se semicondutor (RODRÍGUEZ et al., 2006; NAVROTSKY, 2004).

Nos sistemas Fenton heterogêneos catalisados por materiais à base de ferro, as espécies reativas de oxigênio (ERO) são responsáveis pela degradação de contaminantes orgânicos, devido à limitada capacidade de adsorção dos catalisadores e ao fraco potencial de oxidação do H₂O₂ (HE et al., 2016). Neste caso, a fonte de ferro usada como catalisador pode ser uma superfície sólida incluindo óxidos, minerais, partículas de sílica contendo ferro e ferro adsorvido em adsorvido em outros compostos como carvão e zeólitas. Como o catalisador utilizado é um sólido, ele constitui uma fase separada dos reagentes e produtos. A

reação química ocorre na interface entre as duas fases. Tem sido proposto que o mecanismo pode ser descrito como uma adsorção da molécula de H_2O_2 em sítios de Fe (III) para formar "reagente de Fenton" que degrada o composto orgânico (CASBEER; SHARMA; LI, 2012). Além da reação de Fenton, também pode ocorrer a fotocatalise heterogênea, que é baseada no uso de semicondutores. Quando esses materiais semicondutores são irradiados com fótons de energia $h\nu$ superiores (ou igual) ao *band-gap* E_G ($h\nu \geq E_G$), elétrons e buracos são formados desencadeando uma série de reações que degrada o composto orgânico.

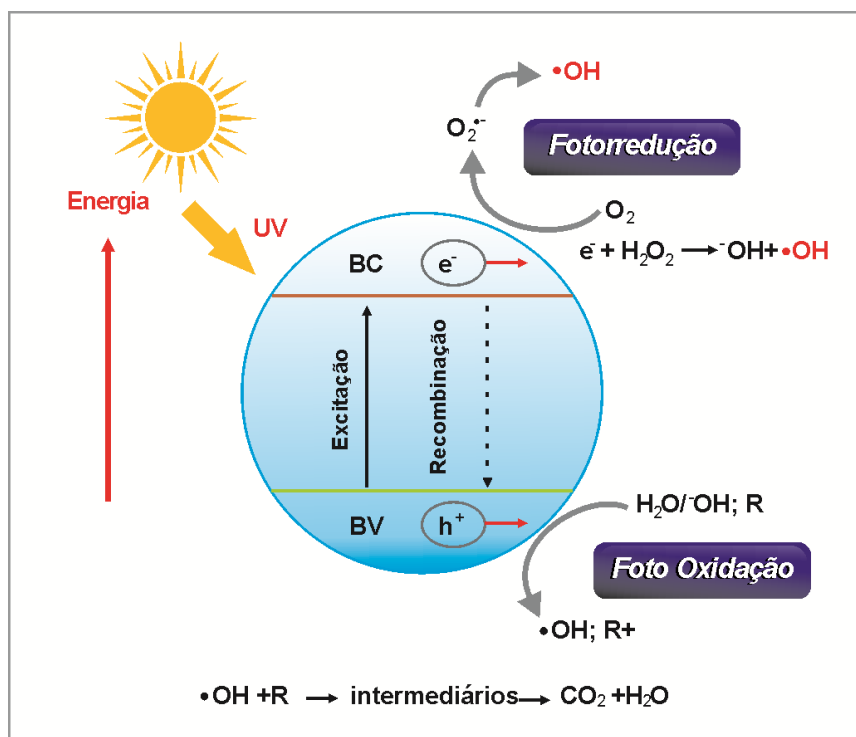


Figura 5 - Esquema da fotocatalise heterogênea

Fonte: AHMED et al., 2011

O H_2O_2 no sistema pode captar elétrons, diminuindo a recombinação dos buracos e elétrons que pode, melhorar o desempenho fotocatalítico na presença de H_2O_2 e luz visível. Os efeitos combinados melhoram a degradação de poluentes.

Apesar das diversificadas e generalizadas aplicações de POA baseadas em Fenton, o óxido de ferro ainda continua a ser a única escolha como um catalisador de metal para decompor H_2O_2 em HO^\cdot . O uso de ferro catalítico tem grandes vantagens como (a) alta abundância (quarto elemento abundante na crosta terrestre, mas o elemento mais comum na Terra em termos de massa total), (b) compatibilidade ambiental e baixa toxicidade, (c) alta reatividade para ambas as espécies, Fe^{2+} e Fe^{3+} , e (d) baixo custo comercial com ampla oferta de catalisadores de ferro. A reatividade química do ferro é estritamente dependente da especiação do pH de Fe^{2+} , Fe^{3+} e hidróxidos férricos, que determina o tipo, adequação e requisitos práticos para cada POA diferente baseada em Fenton (GIANNAKIS et al., 2015).

2.3.3 Fotólise com peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio tem sido utilizado durante muitos anos no tratamento de efluentes industriais e de águas de abastecimento, visando principalmente a remoção de compostos orgânicos. O H_2O_2 é considerado um oxidante versátil, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Pode ser convertido em radicais hidroxila através da catálise, na presença ou ausência de irradiação (MATTOS et al., 2003). Em concentrações elevadas, tem odor ligeiramente pungente ou ácido e pode atuar como agente oxidante ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 1,77 \text{ V}$) ou como agente redutor ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- -0,15 \text{ V}$) em diferentes situações. A reação de decomposição ($2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) resulta em elementos comuns e não agressivos ao meio ambiente, o que torna vantajosas as técnicas de tratamento de efluentes baseadas nesse reagente. A oxidação somente através do H_2O_2 não é eficiente para altas concentrações de certos contaminantes refratários, devido às baixas taxas de reação com H_2O_2 . Sais de metais de transição, ozônio e luz UV podem ativar o H_2O_2 formando radicais hidroxila que possuem alto poder oxidante. O processo de oxidação que envolve a ativação do H_2O_2 pelos sais de ferro, refere-se ao reagente de Fenton (NEYENS; BAEYENS, 2003).

Na fotólise ocorre a quebra homolítica da molécula de H_2O_2 , produzindo radicais hidroxila, sob irradiação UV.



O processo também é dependente de pH, uma vez que em meio ácido a dissociação do H_2O_2 é favorecida. Na presença de CO_3^{2-} e HCO_3^- ocorre o sequestro de radicais hidroxila (Equações 16 e 17). A ação competitiva desses íons constitui a principal interferência nos processos oxidativos baseados na produção de radicais $\text{HO}\cdot$ (MELO et al., 2009).



Numerosas aplicações de H_2O_2 na remoção de poluentes das águas residuais, tais como sulfitos, hipocloritos, nitritos, cianetos e cloro, são conhecidas (HUANG, HSU-HUI; LU; CHEN, 2001; MATTOS et al., 2003; RASTOGI; AL-ABED; DIONYSIOU, 2009). Outros usos relacionados incluem o branqueamento de polpa e papel e síntese orgânica. Por dissociação em oxigênio e água, o H_2O_2 também pode fornecer oxigênio aos microorganismos em instalações de tratamento biológico e em biorremediação de locais contaminados.

A oxidação por H_2O_2 por si só não é eficaz para elevadas concentrações de certos contaminantes refratários, tais como: compostos aromáticos altamente clorados e compostos inorgânicos (cianetos, por exemplo), por causa de baixas taxas de reação. Sais de metais de transição (sais de ferro, por exemplo), ozônio e luz UV podem ativar o H_2O_2 para formar radicais hidroxila que são oxidantes fortes.

2.4 ÓXIDOS DE FERRO COMO CATALISADORES

Muitas espécies de óxidos de ferro, tais como: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$ e $\gamma\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ vêm sendo utilizadas para degradar poluentes orgânicos e reduzir a sua toxicidade devido a fotocatalise (COSTA et al.,

2006; RAHIM POURAN; ABDUL RAMAN; WAN DAUD, 2014; RUALES-LONFAT et al., 2015). Os óxidos de ferro mais comuns na natureza são a magnetita (Fe_3O_4), a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Esses óxidos surgem como nova maneira de manipular as propriedades catalíticas dos óxidos de ferro em fotocatalise no tratamento de águas residuais de forma segura e eficaz. São promissores para o tratamento de esgoto em escala industrial, devido ao seu baixo custo, forte capacidade de adsorção, fácil separação e maior estabilidade (DIAS, A.M.G.C. et al., 2011; GUIMARÃES et al., 2008; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; WANG, YAN et al., 2015). A capacidade dos óxidos de ferro para remover contaminantes foi demonstrada em testes laboratoriais e em escala de campo (GILPAVAS; DOBROSZ-GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2017; HUANG, CHUN PING; HUANG, 2009; RODRÍGUEZ-CHUECA et al., 2014).

As aplicações atuais no tratamento de água contaminada podem ser divididas em dois grupos: (a) tecnologias que usam óxido de ferro como um tipo de portador de nanosorvente ou imobilização para melhorar a eficiência de remoção (referidas aqui como tecnologias de adsorção / imobilização) (ANJUM et al., 2016); (b) aquelas que usam óxido de ferro como fotocatalisadores para decompor ou converter contaminantes em forma menos tóxica. No entanto, deve-se notar que muitas tecnologias podem utilizar ambos os processos (XU, PIAO et al., 2012)

Embora muitos casos de sucesso tenham sido relatados, devido às suas propriedades químicas e físicas únicas, as aplicações em tratamento de águas, no Brasil ainda são limitadas e se encontram no estágio inicial. Nos últimos anos, a síntese e a utilização de nanomateriais de óxido de ferro nos processos oxidativos avançados com novas propriedades e funções têm sido amplamente estudadas, devido ao seu tamanho, alta área superficial e superparamagnetismo (ZHANG, YANYANG et al., 2016). As nanopartículas magnéticas tornaram-se muito interessantes e economicamente viáveis, pois permitem processos mais fáceis e convenientes de separação e reciclagem de fotocatalisadores pela aplicação de um campo magnético externo (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2017).

Os óxidos de ferro são considerados bons fotocatalisadores quando comparados com o TiO_2 que absorve principalmente a luz ultravioleta em comprimentos de onda $< 380 \text{ nm}$ e apresenta energia de *band gap* de 3,2 eV. Para Fe_2O_3 , a energia de *band gap* é de 2,2 eV conforme esquema ilustrativo,

Figura 6.

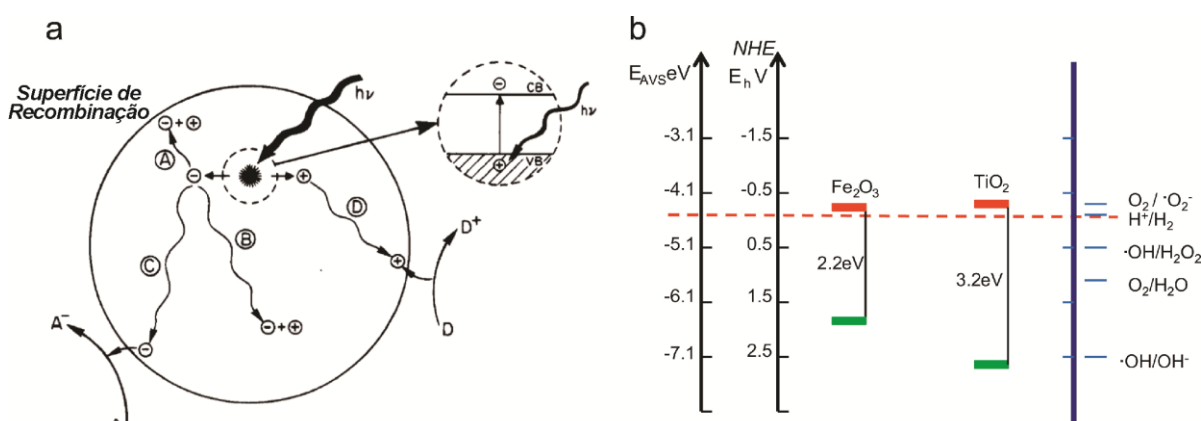


Figura 6 - Esquema comparativo dos valores de *band gap* de TiO_2 e Fe_2O_3 .
Fonte: XU, JIE et al., 2013

Fe_2O_3 é um interessante material semiconductor, um catalisador adequado nos processos de fotodegradação sob condições de luz visível. O melhor desempenho fotocatalítico dos óxidos de ferro em relação ao TiO_2 pode ser atribuído à considerável formação de pares de elétrons-buracos devido a menor de energia de *band-gap*.

A formação de radical em superfícies dos minerais envolve fotocatalise ou reações via metais solúveis liberados pela dissolução do mineral, metais insolúveis expostos em superfícies minerais e defeitos superficiais minerais, ambos intrínsecos à rede cristalina e formados mecanicamente (ZHANG, PENG; YUAN; LIAO, 2016).

A eficiência da fotocatalise na formação de radicais e intermediários em minerais depende do comprimento de onda dos fótons incidentes e da estrutura eletrônica do mineral. Em particular, as propriedades eletrônicas de relevância são a energia de *band gap* (diferença entre as energias da banda de condução e de valência) e as posições absolutas das bordas da banda.

A irradiação promove a transferência de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) na superfície mineral, deixando uma vaga eletrônica (um buraco) no BV (CASBEER; SHARMA; LI, 2012). Dependendo das posições específicas da borda da banda em relação ao orbital molecular ocupado mais alto no adsorbato, esses orifícios podem ser capazes de oxidar uma variedade de moléculas adsorvidas na superfície, incluindo H₂O, O₂, CO, NH₃ e compostos orgânicos, gerando radicais reativos ou espécies intermediárias (XU, JIE et al., 2013). Os mecanismos para formação de ERO em hematita são amplamente discutidos na literatura.

Nos processos Fenton heterogêneos com irradiação solar, os óxidos de ferro e óxidos cerâmicos (cerâmicas) têm sido muito utilizados como catalisadores devido principalmente a energia de banda de separação (*band gap*) relativamente estreita (~ 2,0 eV) quando comparada ao TiO₂ que possibilita utilizar a energia da luz visível nos processos fotocatalíticos ao invés da irradiação ultravioleta quando se utiliza os fotocatalisadores de titânio (COSTA et al., 2008; IBRAHIM et al., 2016; WANG, YING et al., 2017).

2.4.1 Magnetita

A magnetita (Fe₃O₄) é um mineral ferrimagnético que contém ferro em dois estados de oxidação, Fe²⁺ e Fe³⁺. É um óxido de ferro misto com FeO e Fe₂O₃ e apresenta estrutura semelhante ao espinélio invertido, com os íons O²⁻ coordenando tanto os íons Fe²⁺ e Fe³⁺ nos interstícios octaédricos e os íons Fe³⁺ em interstícios tetraédricos (Figura 7). Como os íons Fe³⁺ são divididos igualmente

entre as posições tetraédricas e octaédricas, não existe momento magnético resultante de presença desses íons. Os íons Fe^{2+} residem nos interstícios octaédricos e são responsáveis pela magnetização de saturação e pelo comportamento magnético do material de modo geral.

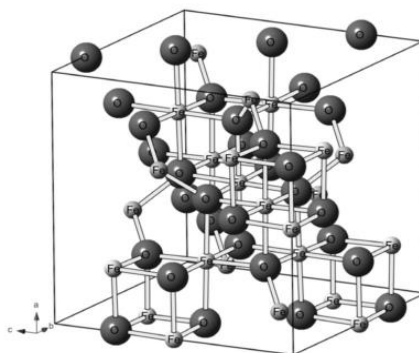


Figura 7 - Estrutura Cristalina da magnetita

Fonte: CORNELL; SCHWERTMANN, 2003

2.4.2 Hematita

A hematita é o óxido de ferro conhecido há mais tempo pelo homem e está presente em rochas e no solo. Sua cor é vermelho sangue, de onde se origina o nome (do grego *haima* = sangue). O óxido, de fórmula Fe_2O_3 , consiste de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com dois terços dos sítios ocupados por Fe^{3+} e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros (Figura 8). Como a goethita, ela é extremamente estável e muitas vezes é a última etapa na transformação de outros óxidos de ferro.

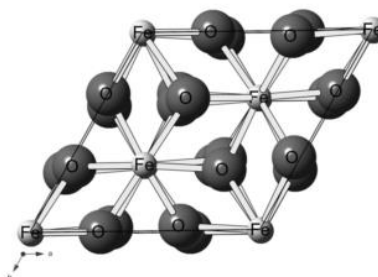


Figura 8 - Estrutura Cristalina da hematita

Fonte: CORNELL; SCHWERTMANN, 2003

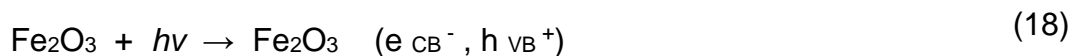
2.4.3 Ferritas

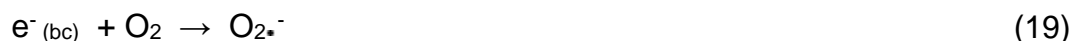
Diferentes métodos são usados para sintetizar ferritas e fotocatalisadores de ferritas mistas. As ferritas do tipo espinélio possuem um *band gap* relativamente estreito (~ 2.0 eV). As ferritas mistas aumentam a eficiência de degradação dos contaminantes (CASBEER; SHARMA; LI, 2012).

As ferritas de cobalto e de zinco do tipo espinélio sintetizadas a partir de LIBs (baterias de íon lítio) e pilhas alcalinas exauridas podem ser aplicadas como catalisadores em reações foto Fenton heterogêneas, na degradação de compostos orgânicos, mostrando-se como um trabalho de grande impacto ambiental, pois além de reciclar as baterias e recuperar os metais nelas presentes, a síntese e aplicação desses materiais como ferritas para degradação de compostos orgânicos são alternativas ambientalmente vantajosa (MOREIRA et al., 2017).

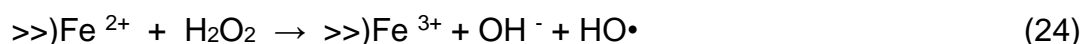
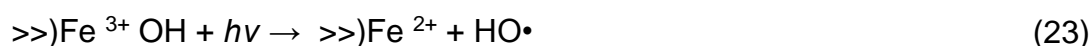
Os possíveis mecanismos dos óxidos de ferro como semicondutores podem ser resumidos da seguinte forma: Inicialmente um fóton com energia igual ou maior que o intervalo que separa a banda de valência (BV) da banda de condução (BC) é absorvido pela partícula semicondutora de óxido de ferro (DIAS et al., 2016). Isso dá origem à formação do par elétron-lacuna (Equação 18). Embora o par excitado de elétrons-lacuna possa se recombinar e liberar a energia como calor, alguns elétrons e buracos excitados podem contribuir para reações redox na superfície da partícula semicondutora de óxido de ferro.

Os processos redox mais relevantes ocorrem após a fotogeração de elétrons (e^-_{bc}) e lacunas (h^+_{bv}) em partículas semicondutoras de óxido de ferro suspensas em meio aquoso, contendo, também, uma substância orgânica (RX) (NIDHEESH, 2015). As Equações de 19 a 24 representam o mecanismo, em fase sólida, com as espécies Fe^{2+}/Fe^{3+} , representada por \gg).





A irradiação também pode melhorar o processo Fenton heterogêneo promovendo a redução $\gg)Fe^{3+}OH$ para $\gg)Fe^{2+}$ (Equação 23) na superfície da partícula, que reage subsequentemente com H_2O_2 para dar origem aos radicais $HO\bullet$ (Equação 24) (KWAN; VOELKER, 2003).



Estudos demonstram que óxidos de ferro como magnetita, hematita, goethita ou ferrihidrita têm sido empregados na oxidação de poluentes orgânicos que afetam a qualidade da água (AMORIM et al., 2013; MATTA; HANNA; CHIRON, 2007; TEIXEIRA. et al., 2012) e na inativação de microorganismos presentes em soluções aquosas (RUALES-LONFAT et al., 2015) utilizando goetita na inativação de bactérias.

2.5 ESTUDOS DE REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO DE TIABENDAZOL

Estudos sobre o monitoramento de cursos d'água revelam a presença de diferentes pesticidas acima dos critérios aceitos para parâmetros de qualidade das águas (LOMBARDI et al., 2006).

Na região do Alto Valle de Río Negro-Neuquén (Argentina), maior produtora de maçãs e peras, o TBZ é um dos fungicidas pós-colheita mais utilizados e foi encontrado em concentração superior ao valor recomendado para a água potável (ROCA JALIL, M. EUGENIA et al., 2014).

Estudos sobre a presença de pesticidas nas águas do Rio Ebro, Espanha, entre 2010 e 2011 registraram concentrações de TBZ entre $0,43 \text{ ngL}^{-1}$ e $48,77 \text{ ngL}^{-1}$. Embora o tiabendazol não apresente alto risco de toxicidade à saúde humana, sua acumulação no ambiente causa a crescente resistência a alguns microorganismos, por ser um fungicida persistente.

Na avaliação de risco ecotoxicológico, os benzimidazóis, os organofosforados, os carbamatos e outros pesticidas foram considerados de alto risco para dáfnias (CCANCCAPA et al., 2016).

A adsorção tem sido aceita como uma tecnologia eficaz e econômica para concentrar e remover contaminantes de fases aquosas e em solos. Entre os adsorventes utilizados para a descontaminação das águas, os minerais argilosos são geralmente selecionados por sua ampla distribuição, baixo custo e preferência em adsorver contaminantes específicos.

Estudos de adsorção em argilas naturais do tipo montmorilonitas, como tratamento auxiliar de efluente, apresentaram boa capacidade de adsorção de TBZ (LOMBARDI et al., 2006). Em minerais argilosos modificados com alumínio, variou entre 11,78 a 17,50 mg de TBZ/g de argila (ROCA JALIL, MA. EUGENIA et al., 2013).

Como os benzimidazóis não são prontamente degradados no ambiente, sua sorção para o solo é crucial na avaliação de sua concentração ambiental prevista na avaliação de risco ambiental (KIM; LEE; KWON, 2010).

O potencial de sorção de TBZ em quatro solos brasileiros (arenoso, arenoso-argiloso e argiloso) foi avaliado em diferentes valores de pH para obtenção dos coeficientes de sorção e compreensão dos mecanismos que governam o processo de sorção/dessorção em solos subtropicais (DE OLIVEIRA NETO; ARENAS; FOSTIER, 2017). Mecanismos de sorção e dessorção influenciam o transporte, a transformação e a biodisponibilidade de compostos xenobióticos em solos e os

dados relacionados à capacidade de sorção são necessários nas avaliações de risco ambiental.

Os processos de fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio (TiO_2) e fotocatalise homogênea com sal de ferro (III) degradaram o fungicida Mertect (princípio ativo tiabendazol) com eficiência de 99,0% e 95,0%, respectivamente, após 180 minutos (ARROYAVE-ROJAS; GARCÉS-GIRALDO; CRUZ-CASTELLANOS, 2011). As condições estabelecidas neste estudo, de elevadas concentrações de peróxido de hidrogênio e de irradiação ultravioleta, pode inviabilizar o processo em escala industrial.

O desempenho de um sistema combinado de biorreator de membrana (MBR) e POA (Fenton/Foto Fenton) na remoção do fungicida tiabendazol (TBZ), em efluente de indústria agroalimentar com concentração de TBZ de $100 \mu\text{gL}^{-1}$ demonstrou que o tratamento biológico com biorreatores de membrana não conseguiu remover TBZ e que os processos Fenton e foto Fenton foram eficientes com 99% de degradação (SÁNCHEZ PERÉZ et al., 2014). Este estudo utilizou estratégia de dosagem de ferro com excesso de peróxido de hidrogênio alcançando degradação de 99% no processo foto Fenton. Mecanismos de dosagem contínua de ferro em sistema Fenton requerem muito controle para se evitar a formação de lodo (precipitados de ferro). Produtos de degradação de TBZ monitorados por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas identificaram 12 produtos de transformação após 15 minutos de tratamento provenientes de várias hidroxilações do anel aromático durante os estágios iniciais do processo (CARRA et al., 2015; SIRTORI et al., 2014).

Apesar dos resultados promissores encontrados até o momento, evidências indicam a necessidade de se investigar, desenvolver tecnologias e aperfeiçoar os processos oxidativos avançados na degradação de TBZ em soluções aquosas com concentrações da ordem de mgL^{-1} , com catalisadores de baixo custo como os utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a utilização de fotocatalisadores à base de óxidos de ferro nos processos oxidativos avançados na degradação do fungicida tiabendazol (TBZ) presente em efluente do processo de tratamento pós-colheita.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a caracterização química e morfológica dos catalisadores;
- Realizar triagem das condições experimentais, pH, massa de catalisador e concentração de peróxido de hidrogênio com o catalisador RMP;
- Avaliar a aplicabilidade do resíduo de material particulado (RMP) no processo de degradação do tiabendazol pelo processo foto Fenton solar;
- Avaliar o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio, pH e granulometria de RMP no processo de degradação de TBZ;
- Avaliar o desempenho de RBG, ferritas de Cu, Ni, Co e Mn na degradação de TBZ por processo foto Fenton solar;
- Avaliar a estabilidade de RMP nos ciclos de reutilização;
- Analisar o modelo cinético ajustado à degradação de TBZ, com RMP, RBG e ferritas, em pH 3,0;
- Analisar os produtos de degradação de TBZ por cromatografia de íons;
- Analisar a concentração de ferro lixiviado, após o processo foto Fenton solar;
- Analisar a DQO no efluente antes e após o processo foto Fenton solar.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

4.1.1 Preparação de RMP

A coleta das amostras de material particulado, popularmente conhecido como pó preto, foi realizada entre os meses de maio e outubro de 2015 no Núcleo de Pesquisa em Química do Petróleo (NCQP), Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), em Vitória, Figura 9. As amostras foram submetidas ao processo de peneiramento para separação das frações granulométricas, em peneiras de: 60, 200 e 270 mesh (classificação ABNT), com diâmetro de abertura da malha de: 0,250 mm, 0,074 mm e 0,053 mm, respectivamente. Deste processo de separação originaram-se quatro amostras com diferentes frações granulométricas.

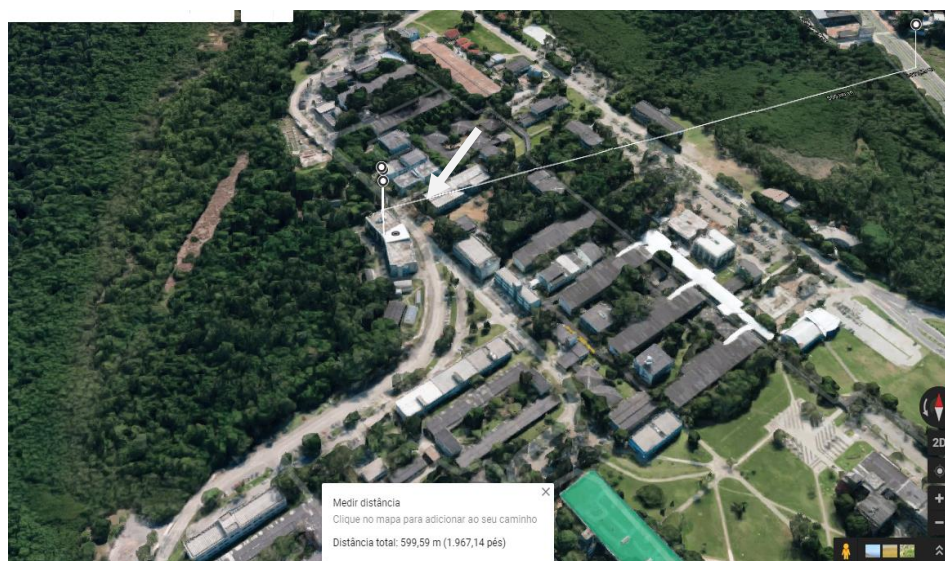


Figura 9 - Local de coleta de RMP – NCQP – UFES; Fonte: Google Maps (2017)

Após obter as frações granulométricas, as amostras foram submetidas à separação dos resíduos magnéticos (RMP). Cada amostra foi misturada com água destilada, e com a utilização de um ímã de neodímio, obteve-se o resíduo magnético de cada fração. Em seguida, foram lavadas com água e álcool, secadas em estufas a 60°C

por 2 horas e pesadas para obtenção dos resíduos magnéticos denominados RMP 60, RMP 200, RMP 270 e RMP < 270.

4.1.2 Preparação e caracterização de RBG

O resíduo de beneficiamento de granito (RBG) utilizado na degradação de TBZ foi fornecido pela indústria de rochas ornamentais do estado do Espírito Santo. Obtido a partir da lama produzida no corte do granito foi previamente lavado com água destilada e a fração magnética separada com a ajuda de um ímã de neodímio. O material magnético (RBG) foi caracterizado por medidas de difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro Rigaku Geigerflex equipado com monocromador de feixe difratado com radiação Cu ($K\alpha$). A morfologia do material magnético foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um equipamento Jeol JSM-840 A e a composição elementar foi obtida por espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS).

4.1.3 Preparação das Ferritas

As ferritas utilizadas na degradação de TBZ foram sintetizadas pelo método de co-precipitação (LELIS et al., 2003) conforme procedimento detalhado descrito nas referências mostradas na Tabela 7. As ferritas foram obtidas de material reciclado de baterias exauridas avaliadas como fotocatalisadores na degradação do corante azul de metileno.

Tabela 7 - Ferritas utilizadas na degradação de TBZ

Ferrita	Material reciclado	Referência
Cobalto	Baterias íon Li (LIBS)	MOURA et al., 2017
Cobre	Baterias íon Li (LIBS)	ROCHA, 2018
Manganês	Pilhas Zn-MnO ₂	BARRADA, 2017
Níquel	Baterias Ni-MH	MAGNAGO et al., 2018

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.2.1 Análise Mineralógica.

A difratometria de raios-X (DRX) dos fotocatalisadores realizou-se em amostras pulverizadas, em temperatura ambiente, em um difratômetro de raios-X D8 Discover (Bruker; Madison, WI, USA), com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com o ângulo de difração (2θ) variando de 15 a 95° em intervalos de 0,02°, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Os difratogramas obtidos foram analisados e comparados com as fichas cristalográficas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) do International Centre for Diffraction Data, disponíveis no software (PCPDFWIN, 1996). O perfil do difratograma de raios-X foi ajustado utilizando o software MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) (freeware) (BENSLIM et al., 2010). Esse ajuste é realizado para determinar o tamanho médio de partícula e calcular o percentual das fases cristalinas presentes na amostra.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizaram-se em um equipamento JEOL modelo 6610LV, sob alto vácuo, com tensão de aceleração 20 kV. As amostras foram depositadas sobre uma fita condutora, recoberta com uma camada de ouro para análise da morfologia.

4.2.3 Análise química

A concentração total dos metais foi obtida pelo método USEPA 3051 adaptado, em que 0,1000 g da amostra é transferida para béquer de teflon, sob aquecimento em banho de areia, com adição de 10,00 mL de HNO₃ concentrado até total evaporação. Em seguida adicionou-se 10,00 mL de HF concentrado até total evaporação e mais 2,00 mL de HNO₃ concentrado. Aqueceu-se por mais 15 minutos e filtrou em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm. As concentrações de Fe, Ti, Mn, Ni, Co, Cu e Zn foram determinadas em ICP OES PerkinElmer® Optima™ 7000 DV (PerkinElmer, Inc. Shelton, CT, USA) equipado com software WinLab32™ versão 4.0 para medidas seqüenciais de todos os elementos, em radial, monocromador duplo e detector de estado sólido CCD para quantificação dos metais de interesse. Todas as medidas realizaram-se após monitoramento das linhas de emissão para cada metal de forma a obter o menor grau de interferências.

4.3 PREPARO DA SOLUÇÃO DE TBZ

A solução de TBZ utilizada nos testes fotocatalíticos foi preparada a partir do fungicida comercializado como TECTO® SC, fabricado pela empresa Syngenta e que se apresenta como uma dispersão aquosa com 48,5% (m/m) de agente ativo (TBZ). Inicialmente, preparou-se uma solução de 500 mgL⁻¹ de princípio ativo e após diluições, obteve-se a solução de 25,00 mgL⁻¹ de tiabendazol, utilizada na triagem das variáveis e nos diversos testes catalíticos. As especificações técnicas do fungicida TECTO® SC encontram-se na Tabela 3.

4.4 AMOSTRAS DE EFLUENTE

As amostras de efluente utilizadas nos testes catalíticos foram fornecidas por uma indústria produtora e exportadora de mamão no município de Linhares-ES. O efluente de pós-colheita do fruto apresenta-se como solução relativamente homogênea. Foi coletado nos tanques de descarte em frascos de 2,0 L, adequadamente acondicionados e guardados em refrigerador. Em virtude da variação de concentração de TBZ nos efluentes coletados ajustou-se a concentração para $25,00 \text{ mgL}^{-1}$ de princípio ativo, determinado por espectrofotometria UV-vis.

4.5 ANÁLISE DE DQO

A análise de DQO no efluente foi realizada antes e após o processo fotocatalítico, conforme método colorimétrico descrito no *Standard Methods* (2005, Method 5220 D, Method 5220 C, respectivamente), procedimento detalhado no Anexo C.

4.6 PLANEJAMENTO FATORIAL

A influência das concentrações de $[\text{H}_2\text{O}_2]$, massa de catalisador (RMP) e pH na fotodegradação de TBZ foi investigada por planejamento fatorial completo 2^3 (TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, 2006). Cada variável foi estudada em dois níveis, (-1) para o nível baixo e (+1) para o nível alto, conforme Tabela 8. Os ensaios e os efeitos das variáveis codificadas na Tabela 9, foram testados a 95% de confiança. Para avaliar os efeitos, testou-se apenas o catalisador RMP<270 na reação de fotodegradação. Para ajuste de pH utilizou-se soluções de H_2SO_4 $3,0 \text{ molL}^{-1}$ e NaOH $3,0 \text{ molL}^{-1}$ (VETEC, Brasil). A porcentagem de eficiência do processo de fotodegradação foi calculada considerando a concentração inicial (C_0) e final (C_F) de TBZ determinadas por espectrofotometria UV-vis em $\lambda = 302 \text{ nm}$ após 60 minutos de reação (PASCHOAL et al., 2003).

Tabela 8 - Níveis estudados para os três parâmetros operacionais na fotodegradação de TBZ na solução de 25,00 mgL⁻¹.

Variável	Nível (-)	Nível (+)
pH	3,0	6,0
Catalisador (mg)	20,0	40,0
[H ₂ O ₂]inicial (mol.L ⁻¹)	0,020	0,040

Tabela 9 - Níveis estudados para os três parâmetros operacionais na degradação de TBZ na solução de 25,00 mgL⁻¹

Ensaio	pH	Catalisador (mg)	H ₂ O ₂ (mL)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

4.7 TESTES CATALÍTICOS DE DEGRADAÇÃO DO FUNGICIDA TBZ

Os testes catalíticos de degradação do fungicida TBZ foram realizados com RMP, RBG, ferritas de Co, Cu, Mn e Ni. Para avaliação e comparação da eficiência de degradação de TBZ, os testes foram realizados sempre em triplicata de acordo com os procedimentos a seguir.

4.7.1 Degradação de TBZ utilizando RMP como catalisador

Os testes fotocatalíticos de TBZ com RMP para triagem das variáveis realizaram-se em batelada, em béqueres de vidro de 50,00 mL, com 25,00 mL de solução de

TBZ $25,00 \text{ mgL}^{-1}$, preparada a partir do produto TECTO® SC. Antes da adição de peróxido, o catalisador foi deixado em contato com a solução de TBZ para eliminar os possíveis efeitos causados pela adsorção. Os testes catalíticos seguiram o planejamento fatorial conforme a Tabela 9. O ajuste de pH da solução foi realizado adicionando-se H_2SO_4 $3,0 \text{ molL}^{-1}$ e/ou NaOH $3,0 \text{ molL}^{-1}$ (VETEC, Brasil). As reações foram realizadas em triplicata. A solução de TBZ e o catalisador são deixados em contato sob agitação mecânica durante 20 minutos antes da adição de peróxido de hidrogênio, para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção entre o fungicida e o fotocatalisador. Após 60 min de reação, retiraram-se alíquotas para determinação da concentração de TBZ, por espectrofotometria UV/Visível em equipamento HACH UV-vis, Modelo DR5000. A absorvância foi medida em $\lambda = 302 \text{ nm}$ e convertida em concentração através da curva de calibração padrão de tiabendazol (Apêndice A).

Após triagem das variáveis, avaliou-se a eficiência de degradação de TBZ e o procedimento descrito foi realizado com a solução de efluente, em dias ensolarados consecutivos nos meses de setembro a março entre 11h e 14h. Utilizou-se na reação 20,0 mg de catalisador, 4,00 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) $0,30 \text{ molL}^{-1}$ após ajuste de pH 3,0. Os testes catalíticos foram avaliados em pH 6,0 em função do pH encontrado no efluente, em torno de $6,0 \pm 0,2$. Retirou-se alíquotas em 15 min. 30 min. 45 min. 60 min. 75 min 90 min. e 105 min de reação e o catalisador foi separado da solução com auxílio de um ímã de neodímio. A concentração da solução foi monitorada simultaneamente nos seguintes processos: (i) TBZ ($25,00 \text{ mgL}^{-1}$); (ii) TBZ ($25,00 \text{ mgL}^{-1}$) e peróxido de hidrogênio; (iii) TBZ ($25,00 \text{ mgL}^{-1}$) e catalisador e iv) TBZ ($25,00 \text{ mgL}^{-1}$), catalisador e peróxido de hidrogênio (foto Fenton). Após os testes catalíticos, as soluções foram acondicionadas adequadamente para análise em cromatógrafo de íons (CI) Modelo 881 IC Compact Pro, Metrohm e análise de ferro lixiviado em ICP OES.

4.7.2 Degradação de TBZ utilizando Ferritas e RBG como catalisador

A degradação fotocatalítica do TBZ com as ferritas e RBG foi investigada sob irradiação solar direta em dias ensolarados consecutivos nos meses de setembro a março, em béquer de vidro de 50,0 mL nas mesmas condições descritas no item anterior, com 50,00 mL de solução de TBZ ($25,00 \text{ mgL}^{-1}$), 20,0 mg de ferrita e 4,00 mL de solução de H_2O_2 $0,300 \text{ molL}^{-1}$ entre 11:30h e 14:00h. Todos os testes catalíticos foram realizados a uma temperatura entre 28° e 32° C , em triplicatas, conforme esquema representativo do Anexo D.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DE RMP

Durante os meses de coleta, de maio a outubro, obteve-se dois lotes de amostras de material particulado, denominados amostras 1 e 2. Após separação magnética realizou-se a análise por difratometria de raios X representada na Figura 10. Observa-se uma sobreposição dos difratogramas, indicando semelhanças na mineralogia das amostras coletadas, em diferentes períodos. Os resíduos magnéticos das amostras 1 e 2 passaram a constituir a amostra RMP, resíduo magnético de material particulado.

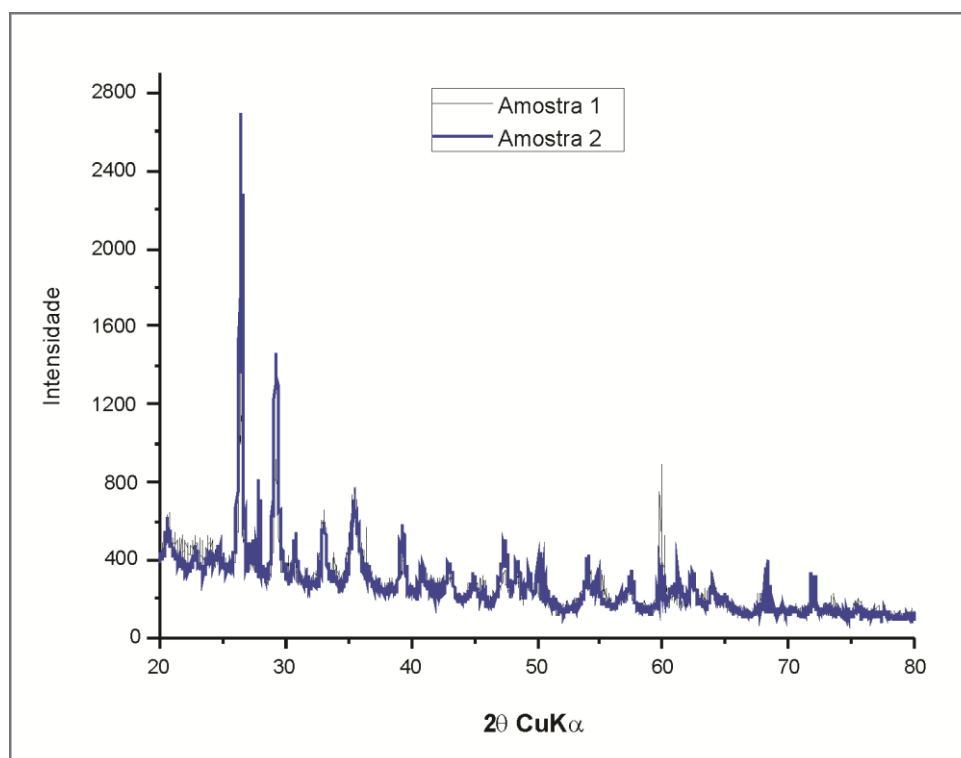


Figura 10 - Difratogramas de Raios X das frações magnéticas das amostras 1 e 2, obtidos com Cu Kα.

Após o processo de peneiramento e separação magnética do material particulado, lavou-se os resíduos magnéticos (RMP) com água destilada. Em seguida, foram

secos em estufa para determinação do percentual em massa de cada fração granulométrica, Tabela 10. Observa-se um maior percentual da fração granulométrica e da fração magnética de RMP<270 (fração menor que 270 mesh) em relação as demais frações. RMP< 270 apresenta-se como material muito fino, com partículas de diâmetros menores que 0,053 mm.

Tabela 10 - Composição das frações granulométricas e magnéticas das amostras RMP

Amostra	% (m/m) Fração granulométrica	% (m/m) Fração magnética
RMP 60	12,1 ± 2,6	8,6 ± 0,5
RMP 200	26,0 ± 3,4	15,8 ± 1,8
RMP 270	7,5 ± 0,9	16,2 ± 1,2
RMP<270	54,4 ± 2,4	28,5 ± 2,3

Após a separação da fração magnética, as amostras RMP foram caracterizadas por DRX, MEV e análise dos elementos Fe, Ti, Mn, Ni, Co, Cu e Zn por ICP OES.

Os difratogramas da fração magnética (Figura 11) apresentaram os picos característicos de óxidos de ferro, como magnetita (Mg), maghemita (Mh) e hematita (Hm) em comparação com o banco de dados dos arquivos do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). Observa-se picos referentes a fase cristalina da hematita (α -Fe₂O₃) nas posições angulares ($2\theta = 24,14^\circ; 33,24^\circ; 35,61^\circ; 40,81^\circ; 49,47^\circ; 54,09^\circ; 57,62^\circ; 62,44^\circ; 64,13^\circ$), ficha JCPDS-330664 e da magnetita (Fe₃O₄) nas posições angulares ($2\theta = 20,8^\circ; 35,3^\circ; 40,9^\circ; 42,7^\circ; 50,03^\circ; 62,4^\circ; 66,4^\circ; 73,3^\circ$), ficha JCPDS-893854. No difratograma não foi possível diferenciar as fases Fe₃O₄ e γ -Fe₂O₃, visto que ambas possuem a mesma estrutura cristalográfica. A diferença é que a magnetita contém íons Fe²⁺ e Fe³⁺ e a maghemita apenas Fe³⁺. Esta semelhança estrutural ocasiona dificuldades em se distinguir maghemita de magnetita usando apenas a técnica de difração de raios X (COSTA et al., 2006). Uma análise mais cuidadosa dos difratogramas foi realizada

através do pico mais intenso em 2θ em $35,4^\circ$. Na fração magnética RMP<270, nota-se que o pico da Fe_3O_4 apresenta uma pequena assimetria com um “ombro” em ângulos de difração maiores, relacionado a fração oxidada da magnetita (maghemita).

Verifica-se nos difratogramas (Figura 11) picos característicos do quartzo (Qz) nas frações de granulometria maiores (RMP 60 e RMP 200) em 2θ próximo de 20° e 26° . A intensidade desses picos diminui significativamente nas amostras RMP 270 e RMP<270. Verifica-se também um aumento dos picos relacionados aos óxidos de ferro na fração magnética RMP<270, em 33° (referente ao pico de 100% de intensidade da hematita), em torno de 35° (referente ao pico de 100% de intensidade da magnetita e maghemita) e em 29° , característico das três fases de óxidos de ferro. A predominância do quartzo nas frações de granulometria maiores e de óxidos de ferro nas frações mais finas foram utilizados como critérios na escolha de RMP<270.

As análises por DRX, MEV e determinação de Fe, Ti, Mn, Ni, Co, Cu e Zn por ICP OES foram realizadas apenas nas frações magnéticas, uma vez que estas foram objeto de estudo como catalisadores no processo foto Fenton com irradiação solar.

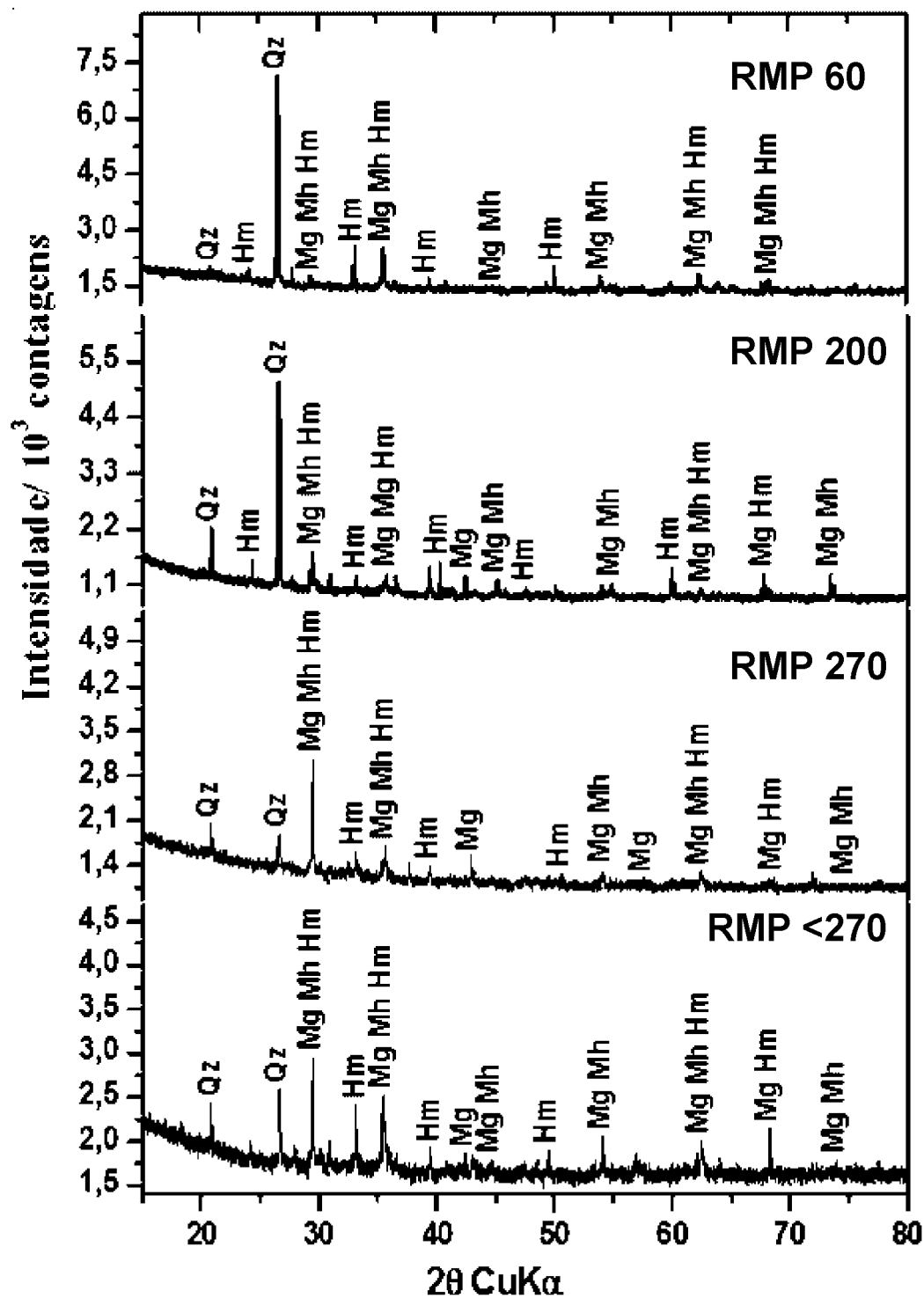


Figura 11 - Difratoogramas de Raios X das frações magnéticas das amostras RMP60, RMP200, RMP270 e RMP<270 obtidos com Cu K α (Hm = Hematita, Mg = Magnetita, Maghemita = Mh e Qz = Quartzo)

A análise química por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) das amostras RMP está na Tabela 11. Verifica-se um aumento na concentração de ferro, com a diminuição da granulometria dos resíduos. RMP<270 se destaca com maior concentração dos elementos Fe e Mn. A presença desses elementos está associada às atividades siderúrgicas próximas ao local de coleta. A amostra RMP 60, apresentou os menores teores dos elementos analisados, com exceção do Cu, significativamente maior que as demais amostras.

Tabela 11 - Concentração de alguns elementos presentes nas amostras de RMP determinados por ICP OES.

Amostra	Fe	Ti	Mn	Zn	Co	Ni	Cu
	(% m/m)	$\mu\text{g.g}^{-1}$					
RMP 60	11,56	1841,48	2034,95	859,39	805,32	Nd	111,50
RMP 200	18,25	3817,38	3950,99	1572,29	772,67	424,69	34,33
RMP 270	19,06	2697,81	7071,34	1367,64	898,21	32,85	Nd
RMP <270	34,52	2902,61	11.119,23	1438,67	728,49	42,56	5,53

Nd: não detectado

Segundo Conti, 2013, o material particulado proveniente de poluição do ar em Vitória pode ser classificado em 3 grupos constituídos por: (i) partículas com alto teor de Si e Al e com baixas concentrações de K, Ti e Fe; (ii) partículas ricas em C; e (iii) partículas com alto teor de Fe. O primeiro grupo constituído de aluminossilicatos relacionados à materiais da crosta, o segundo grupo à partículas de origem orgânica, relacionadas à processos biogênicos, queima ou manuseio de carvão e o terceiro grupo, das partículas relacionadas às atividades siderúrgicas da região. Segundo esse estudo, as amostras RMP podem ser classificadas no terceiro grupo de amostras, devido ao alto teor de ferro presente e a identificação dos óxidos de ferro, conforme os difratogramas da Figura 11.

A caracterização morfológica das amostras RMP é mostrada nas imagens de MEV nas Figuras, 12,13,14 e 15, em diferentes ampliações. De acordo com as imagens, uma mesma amostra de RMP contém partículas micrométricas irregulares na forma

de agregados com formatos esféricos regulares e distorcidos. A amostra RMP60 apresenta características morfológicas de variedade no tamanho de partículas, de forma heterogênea. A partícula mostrada na Figura 12 b apresenta superfície de macro-poros enquanto a partícula da Figura 12c, apresenta aspectos morfológicos de aglomerado. Na Figura 12d obtida da ampliação da Figura 12c é possível observar a presença de várias partículas aglomeradas com geometria característica de bastões alongados de diferentes formatos.

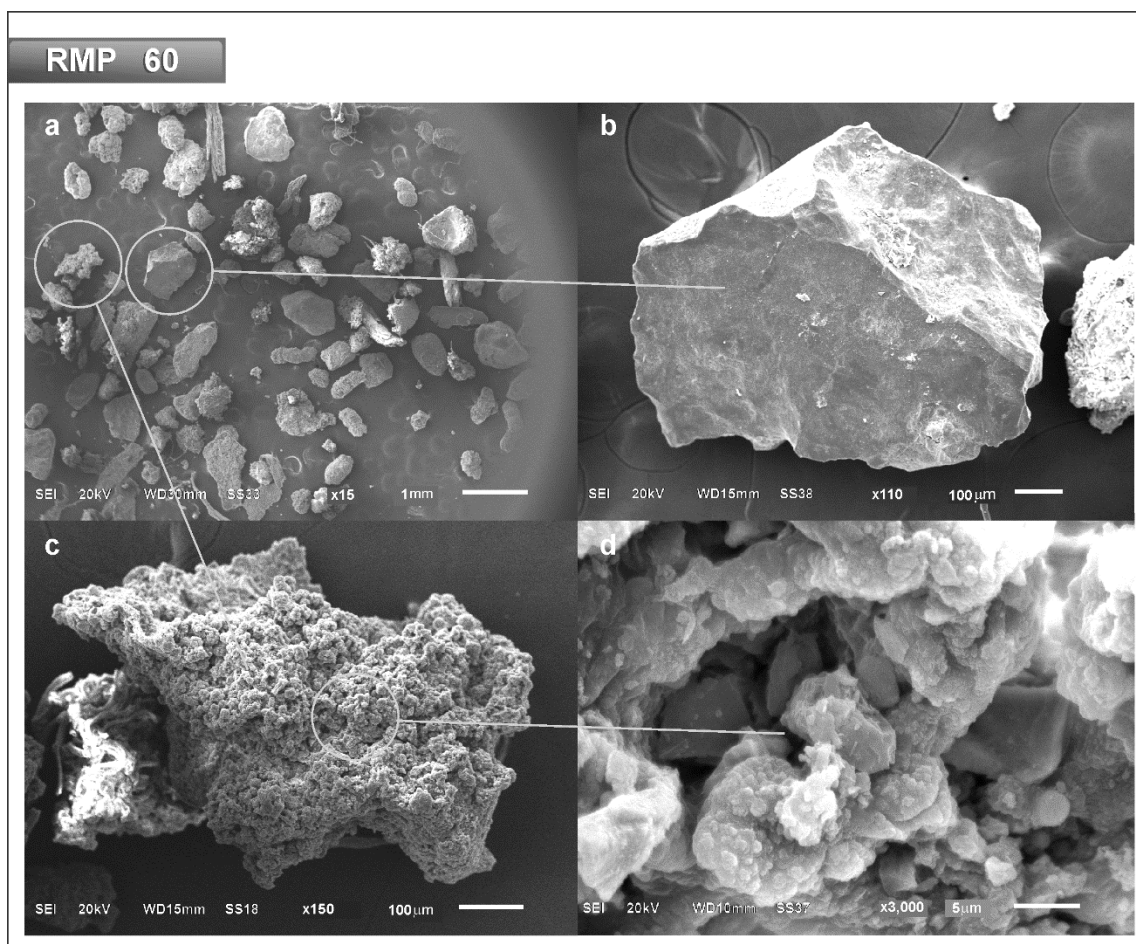


Figura 12 - Micrografias da fração magnética do material particulado, RMP60, nas ampliações: a)15x; b)110x; c)150x; d)3000x da imagem da letra c.

Nas amostras RMP200, Figura 13, o tamanho das partículas é bem variável com o mesmo padrão morfológico da RMP60. Partículas com superfícies lisas e aglomerados são destacados em baixa e alta ampliação.

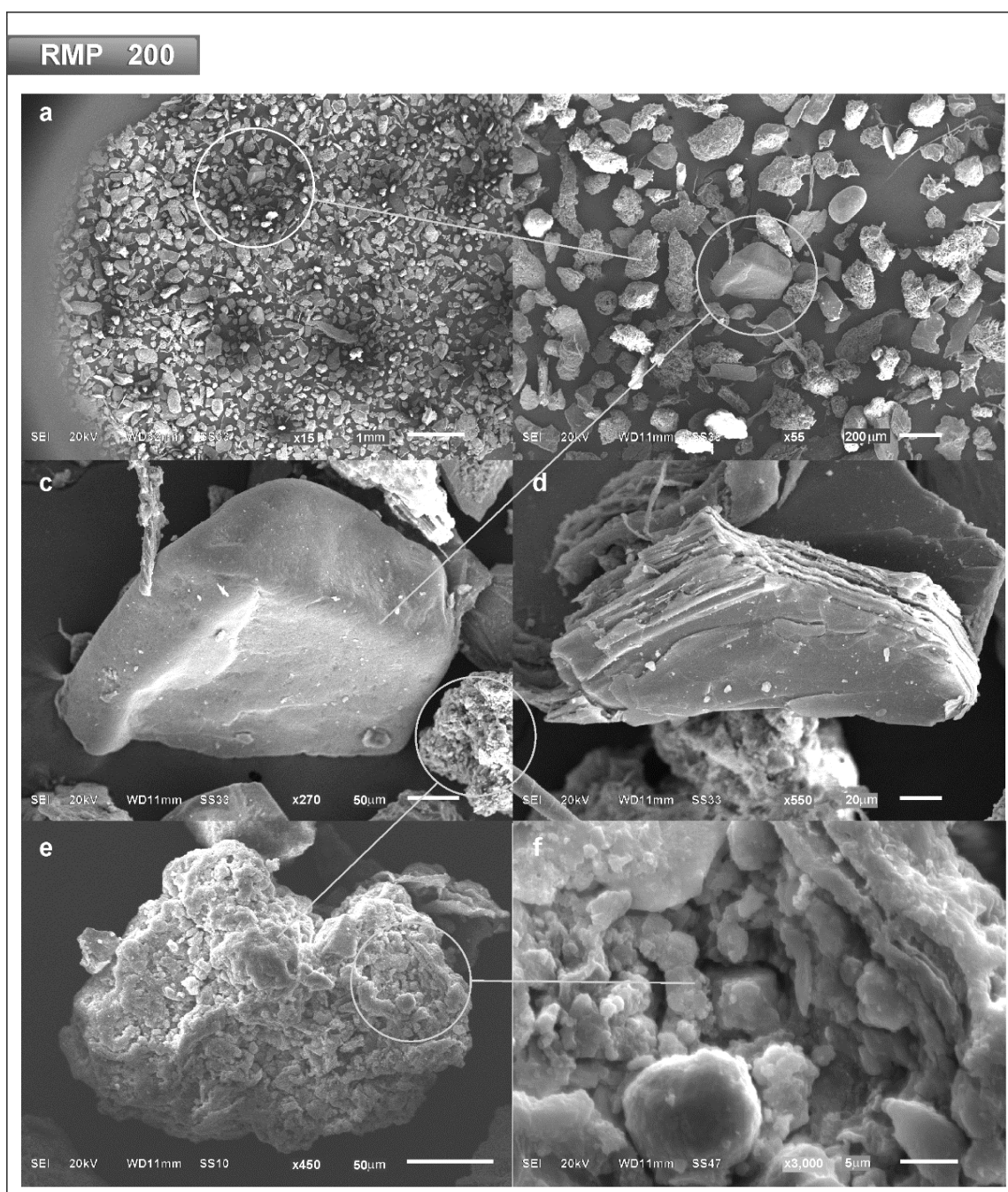


Figura 13 - Micrografia da fração magnética do material particulado, RM200, nas ampliações: a) 15x; b) 55x; c) 270x; d) 550x; e) 450x; f) 3000x.

Na fração magnética RMP270, observa-se características morfológicas sem frações magnéticas maiores (RMP200 e RMP60), evidenciando a morfologia de aglomerados de partículas.

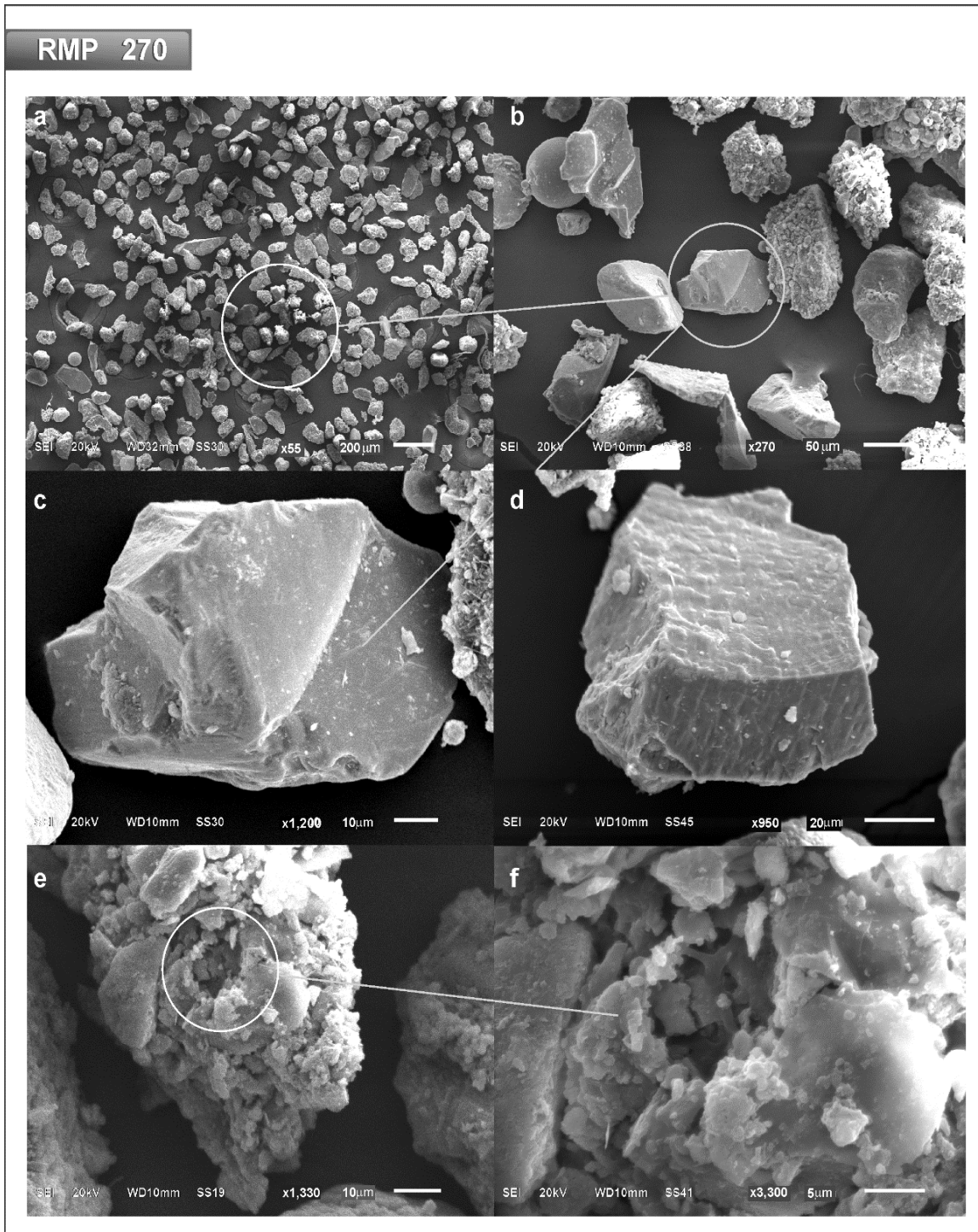


Figura 14 - Micrografia da fração magnética do material particulado, RM270 com as ampliações: a) 55x; b) 270x; c) 1200x; d) 950x; e) 1300x; f) 3300x.

Na fração menor que 270 mesh (RMP<270) observa-se diferentes formatos arredondados, além de bastões alongados e finos, evidenciando aspectos morfológicos de aglomerados a medida que diminui o tamanho das partículas.

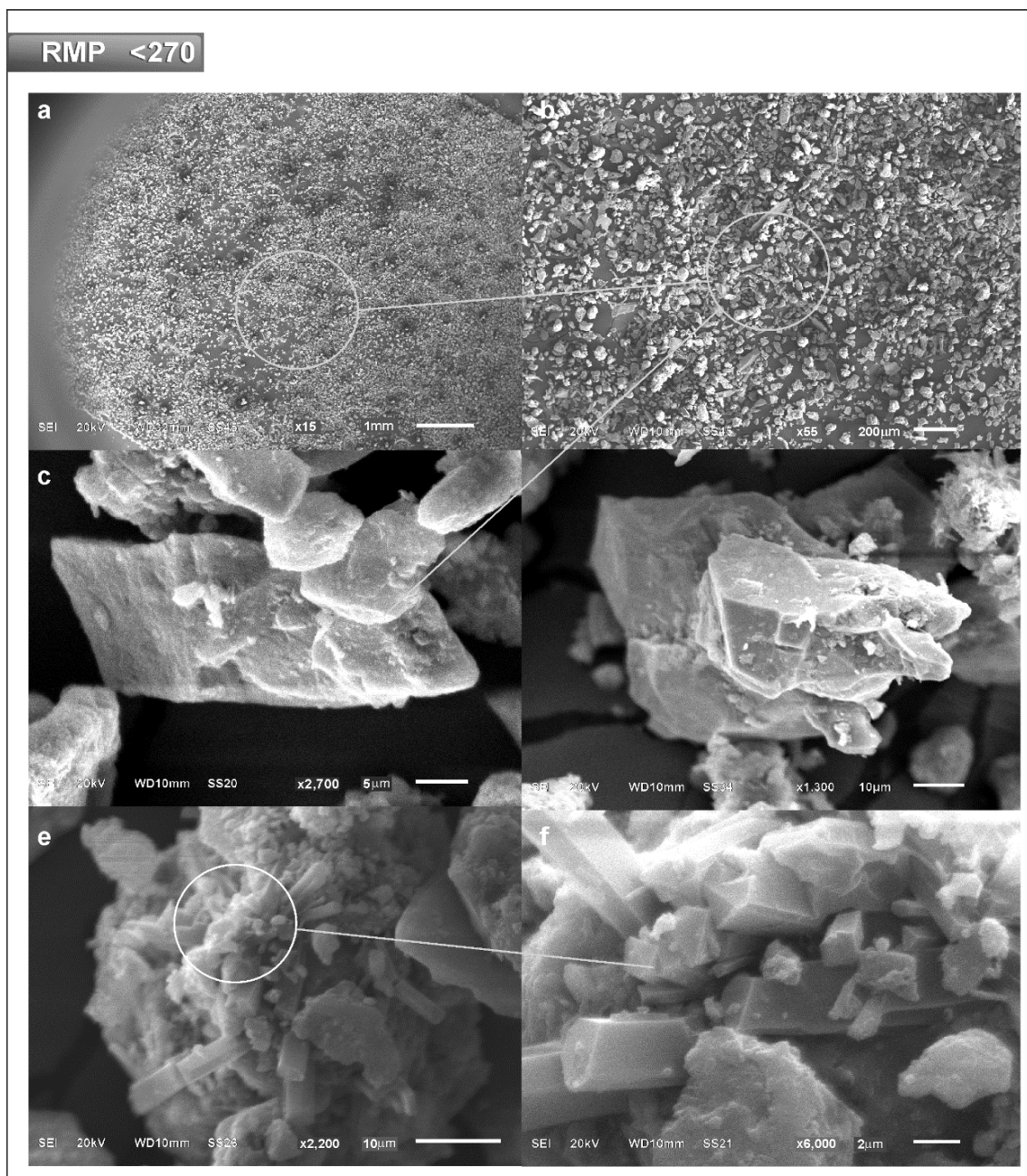


Figura 15 - Micrografia da fração magnética do material particulado, RM<270 com as ampliações: a) 15x; b) 55x; c) 2700x; d) 1300x; e) 2200x; f) 6000x.

Com base nos resultados obtidos, verificou-se maior cristalinidade em RMP < 270 e segundo as análises de ICP OES e DRX, maior predominância de óxidos de ferro em comparação com as frações granulométricas menores. Estas características evidenciam a escolha de RMP < 270 como catalisador na degradação de TBZ nesse estudo. Outro fator considerado importante nesta escolha foi o maior percentual de fração granulométrica encontrado nesta fração magnética, de 54,4% (Tabela 10).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FERRITAS

As ferritas de cobalto, cobre, manganês e níquel foram sintetizadas pelo método de co-precipitação, utilizando o material proveniente de pilhas e baterias exauridas. A difração de raios X (DRX) identificou a formação de CoFe_2O_4 tipo espinélio. A microscopia eletrônica de varredura (MEV), identificou aspectos morfológicos de aglomerados com partículas nanométricas analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (MOURA *et al.*, 2017). A análise de composição mineralógica das ferritas, pelo método de difração de raios X, representada na Figura 16, indicou a presença de fases cristalinas bem definidas, características de óxidos de ferro, como magnetita (Mg) e hematita (Hm).

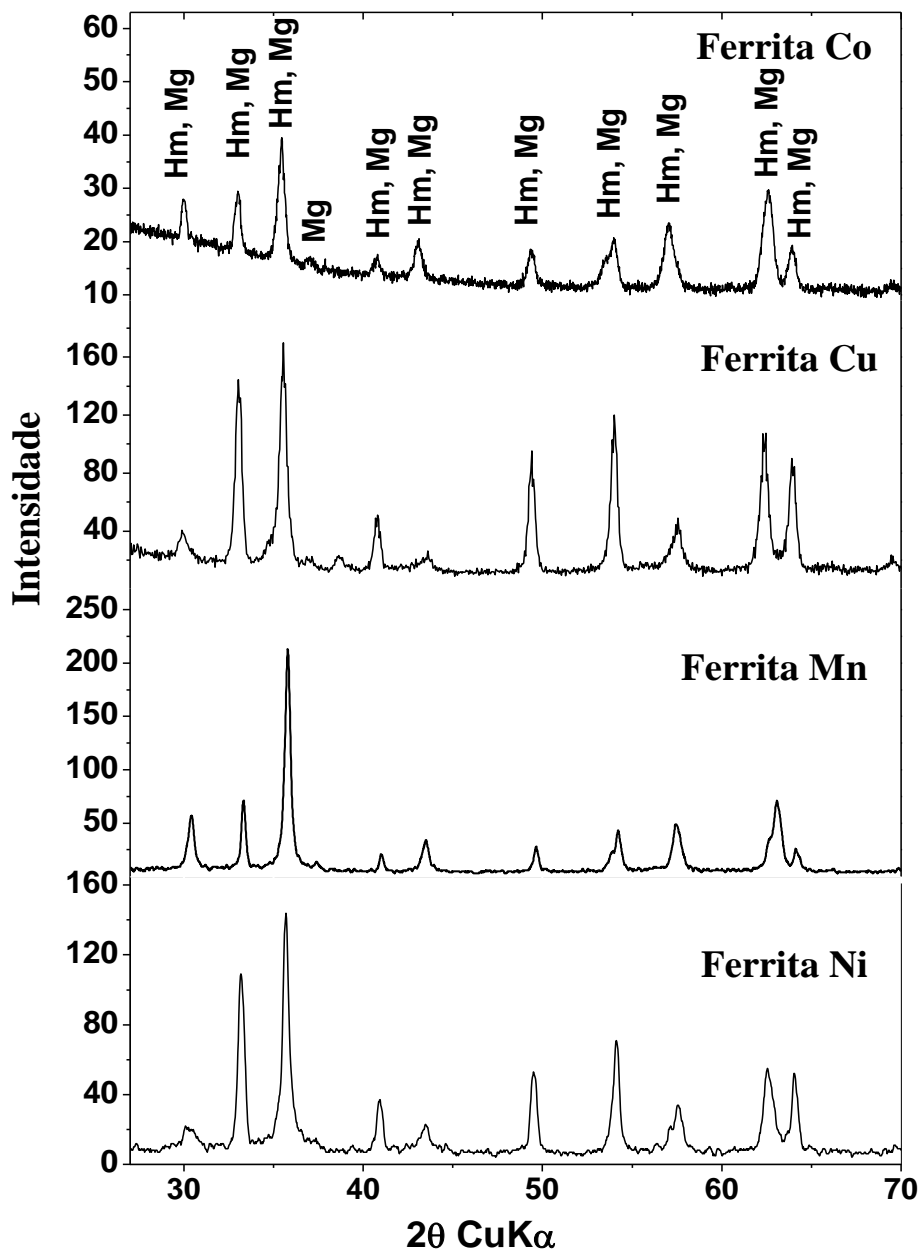


Figura 16 - Difratoogramas de raios X das ferritas obtidos com Cu $\text{K}\alpha$ (Hm = Hematita, Mg = Magnetita)

A substituição de íons ferro por íons cobalto, cobre, manganês ou níquel não mostrou um deslocamento significativo nas distâncias interplanares dos picos de difração, como mostrado na Figura 16. As ferritas de níquel e de cobre apresentam maior concentração de hematita em relação a magnetita, como pode ser observado pelo aumento da intensidade dos picos em 33° (referente a 100% de intensidade

da hematita) e dos picos 42°, 49°, 54° e 64° (MAGNAGO et al., 2018; ROCHA, 2018).

5.3 CARACTERIZAÇÃO DE RBG

O resíduo de beneficiamento de granito (RBG) foi obtido a partir da lama produzida no corte do granito. Após separação da fração magnética, os resíduos magnéticos foram caracterizadas por DRX, MEV e EDS.

A análise da fração magnética, pelo método de difração de raios X, indicou a presença de α -Fe (JCPDS 6-696), magnetita (JCPDS 19-629), hematita (JCPDS 33-664) e quartzo (JCPDS 5-0490), como mostrado na Figura 17.

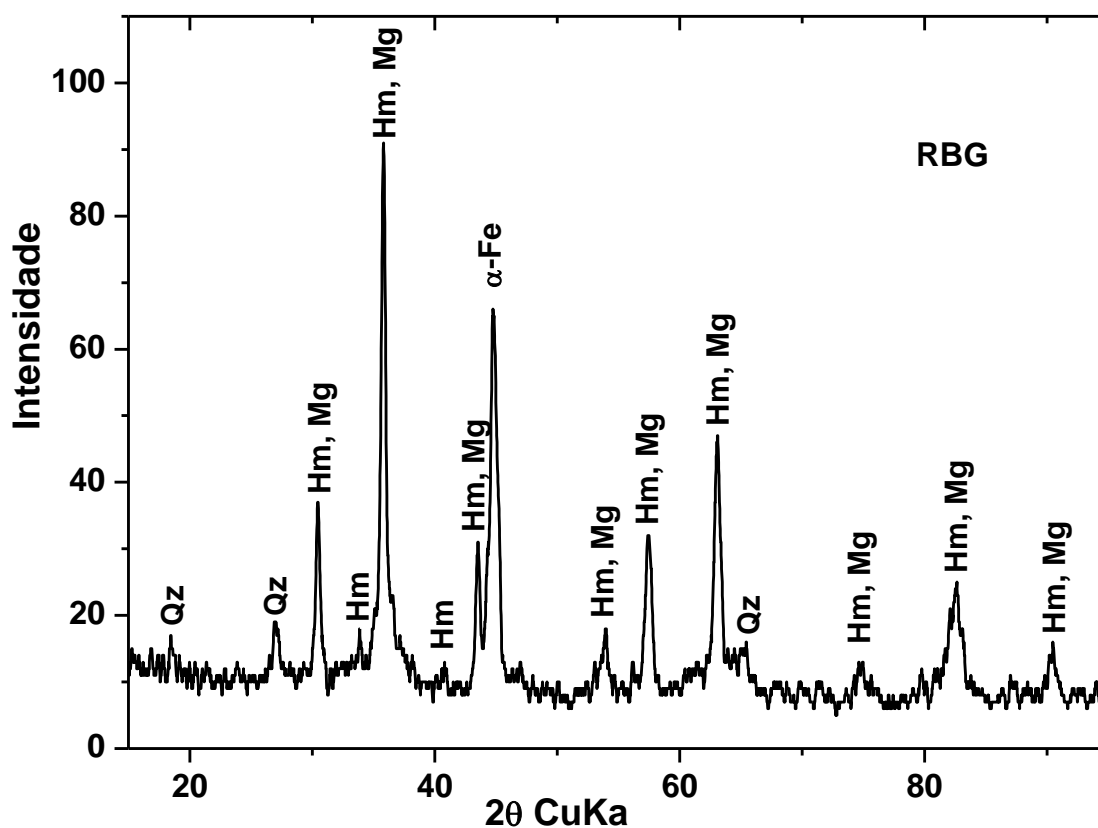


Figura 17 - Difratogramas de raios X do RBG obtidos com Cu K α (Hm = hematita, Mg = Magnetita, Qz = Quartzo)

Observa-se a predominância de magnetita e de α -Fe, associados a uma segunda fase de óxido de ferro, a hematita, com intensidade muito baixa no pico característico. Isto pode ser indício da oxidação da magnetita presente no resíduo.

A caracterização morfológica de RBG foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as análises qualitativas dos elementos foram feitas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), mostradas na Figura 18. As imagens de MEV mostram aglomerados de partículas e também partículas com forma esférica distorcida. Com esse resultado, afirma-se que há uma certa variedade no tamanho de partículas, de forma heterogênea.

Conforme a análise pontual, Figura 18b, o perfil de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) confirmou a presença dos elementos ferro, oxigênio e silício na composição química da partícula, relacionado com a alta porcentagem de ferro de valência zero e óxido de ferro, como indicado na difração de raios X (Figura 17). A presença de silício está associada aos minerais silicatados provenientes do corte de granito. Algumas partículas apresentaram alto teor de ferro, de 89,21% devido à presença de ferro de valência zero (α -Fe⁰) e outras devido a magnetita (69,21%).

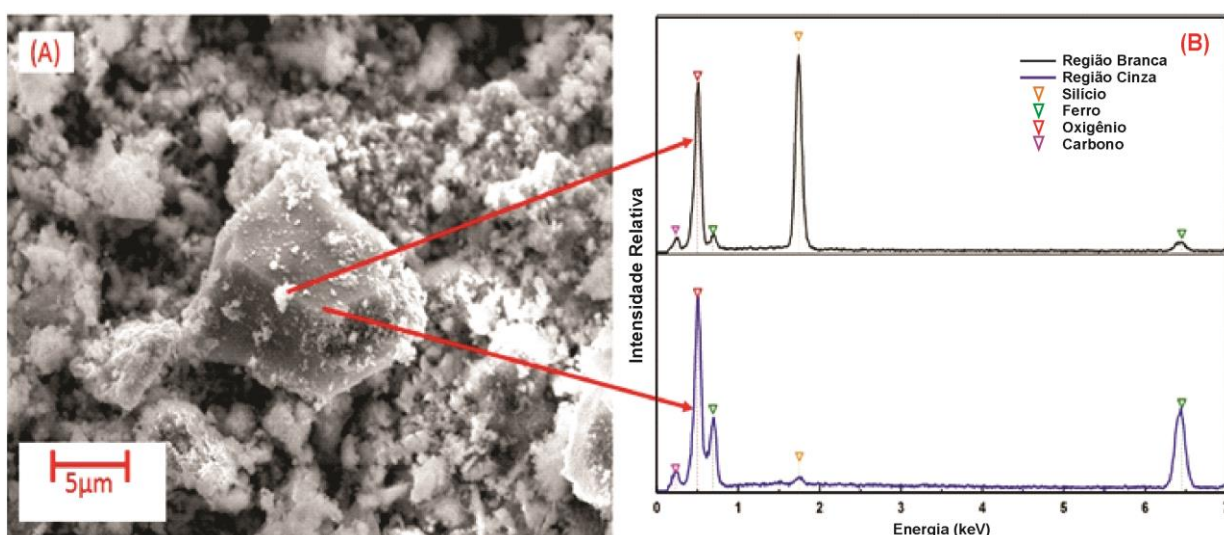


Figura 18 - a) Micrografia da fração magnética da amostra RBG e b) Análise elementar de RBG por EDS.

5.4 TRIAGEM DAS VARIÁVEIS NA DEGRADAÇÃO DE TBZ

Os resultados da eficiência de degradação de TBZ na solução de 25,00 mgL⁻¹ do fungicida foram determinados pela Equação 25 e serviram de parâmetro para triagem das variáveis usando planejamento fatorial 2³ (TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, 2006), Tabela 12. Este planejamento foi utilizado com o objetivo de triagem de variáveis e identificação daquelas que apresentaram maior grau de influência na degradação de TBZ.

$$E_d = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100\% \quad (25)$$

C₀ (mgL⁻¹) é a concentração inicial de TBZ

C_t (mgL⁻¹) é a concentração no tempo t da solução de TBZ durante cada processo, após 60 minutos de reação.

Tabela 12 - Eficiência de degradação de TBZ na solução de 25,00 mgL⁻¹ em planejamento fatorial 2³ completo para triagem das variáveis significativas.

Ensaio	pH	Catalisador (mg)	H ₂ O ₂ (mL)	Degradação de TBZ (%)
1	-	-	-	76,18 ± 0,12
2	-	-	+	91,50 ± 0,48
3	-	+	-	84,24 ± 0,33
4	-	+	+	84,62 ± 0,28
5	+	-	-	66,40 ± 0,81
6	+	-	+	64,23 ± 0,43
7	+	+	-	54,16 ± 0,75
8	+	+	+	65,95 ± 0,43

pH: 3,0 (-) e 6,0 (+); [H₂O₂]: 0,020mol/L (-) e 0,040mol/L (+); Cat: 20,0 mg (-) e 40,0 mg (+)

Com base nos valores médios de degradação foi construído o gráfico de Pareto, Figura 19, uma ferramenta simples e de fácil visualização que permite avaliar estatisticamente a contribuição dos efeitos, com 95% de confiança, pelo teste *t* de Student na identificação das variáveis significativas.

Os efeitos à direita da linha tracejada foram considerados significativos, enquanto os da esquerda considerados estatisticamente não significativos dentro da faixa estudada, segundo os níveis. Observa-se que apenas o pH e a concentração de peróxido de hidrogênio foram estatisticamente significativas pois o valor de $t_{\text{calculado}}$ foi maior que o valor t_{tabelado} . O efeito da massa de RMP utilizada na reação, na faixa estudada, não influencia os resultados percentuais de degradação. Neste caso, torna-se mais adequada e viável a escolha pelo menor nível, que corresponde a utilização de menor massa de catalisador na reação, ou seja, 20,0 mg.

O valor negativo da variável pH indica que o processo de degradação de TBZ é favorecido pelo nível mais baixo. O valor positivo do efeito na concentração de peróxido de hidrogênio favorece a concentração inicial que de $0,040 \text{ molL}^{-1}$. Não há significância nas interações entre as variáveis.

Em resumo, a análise do gráfico de Pareto determina que as condições experimentais favoráveis a reação de degradação de TBZ, dentre os níveis estudados pelo processo foto Fenton heterogêneo com RMP, foram: pH 3,0 (-), 20,0 mg (-) de catalisador e 4,00 mL de H_2O_2 $0,3 \text{ molL}^{-1}$ (+). Após considerar o volume de 25,00 mL de solução do fungicida os valores correspondem a $0,70 \text{ gL}^{-1}$ de catalisador e $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} 0,040 \text{ molL}^{-1}$.

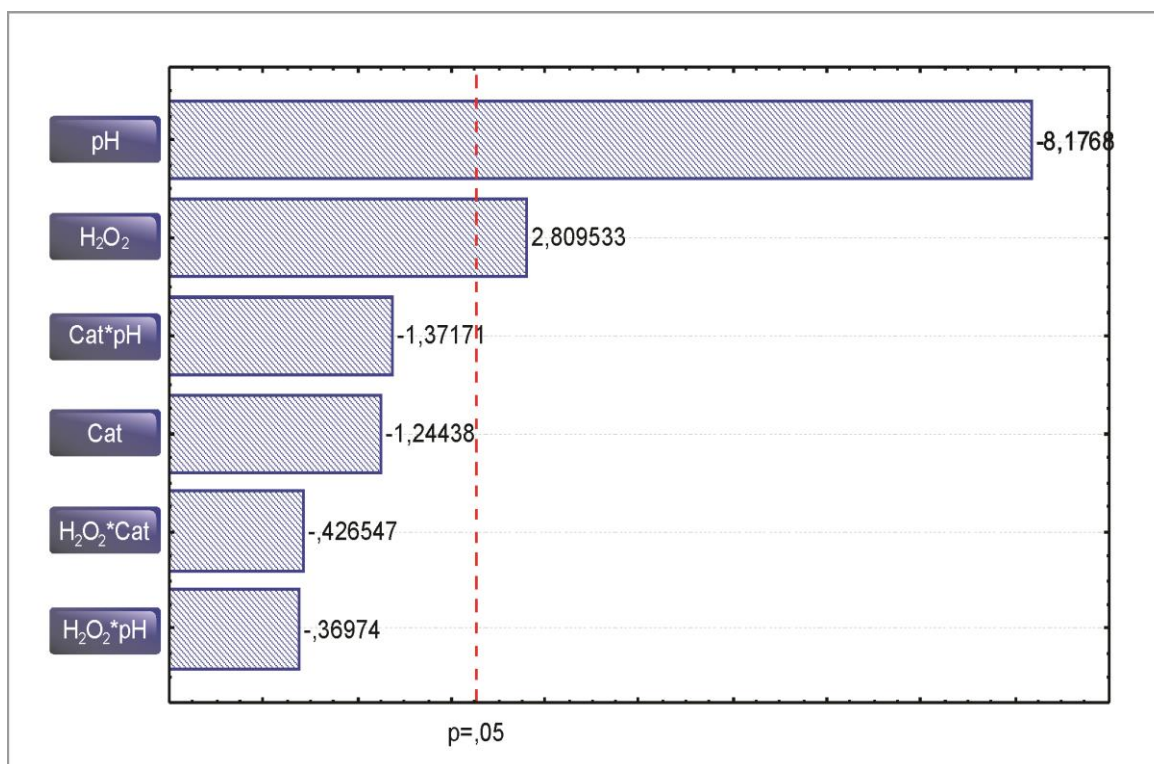


Figura 19 - Gráfico de Pareto das variáveis estudadas na degradação de TBZ com catalisador RMP <270

5.5 DESEMPENHO DE FOTODEGRADAÇÃO DE TBZ COM RMP

Para avaliar o desempenho dos processos de adsorção, fotocatalítico com peróxido de hidrogênio e foto Fenton heterogêneo solar foram realizados os experimentos:

- i) TBZ;
- ii) TBZ e catalisador;
- iii) TBZ e H₂O₂ ;
- iv) TBZ, catalisador e H₂O₂.

Os valores médios de irradiação solar no período de realização das análises, variaram de 4,45 kWh/m².dia a 5,96 kWh/m².dia, como mostrado na Figura 20, que estabelece os valores de irradiação solar, no plano horizontal. Os dados foram obtidos no Centro de Referência para as Energias Solar e Eólica Sérgio de S. Brito (CRESESB) que utiliza o programa *SunData*, destinado ao cálculo da irradiação solar diária média mensal em qualquer ponto do território nacional.

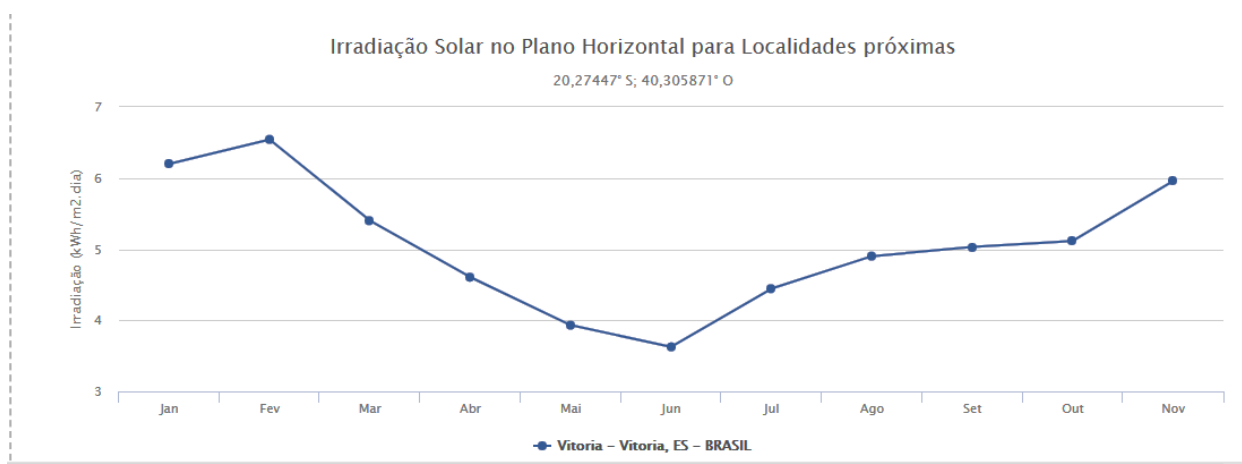


Figura 20 - Variação anual da irradiação solar no Plano Horizontal em Vitória-ES

Os POAs com irradiação solar tem o potencial para o desenvolvimento de processos de tratamento de efluentes, devido as altas taxas de insolação no Brasil destacando a importância da aplicação de irradiação UV natural como um mecanismo para mitigar os danos ambientais (MARCELINO et al., 2014).

A Figura 21 representa a comparação entre os processos de fotólise, adsorção e foto Fenton na degradação de TBZ. A razão entre a concentração de TBZ no tempo t e concentração de TBZ no $t=0$ em função do tempo de reação fornece a eficiência de degradação, calculada pela Equação 25. A concentração de TBZ foi monitorada por espectrofotometria a 302nm, utilizando a curva de calibração do TBZ (Apêndice A). As condições experimentais foram estabelecidas no processo de triagem (20,0 mg de RMP<270; pH 3 e $[H_2O_2] = 0,040 \text{ molL}^{-1}$)

TBZ não sofreu autofotólise sob irradiação de luz solar. O processo de adsorção é negligenciável. A eficiência de degradação de TBZ por processo foto Fenton e fotólise com peróxido de hidrogênio foi 75,7% e 57,7%, respectivamente em 30 minutos de reação.

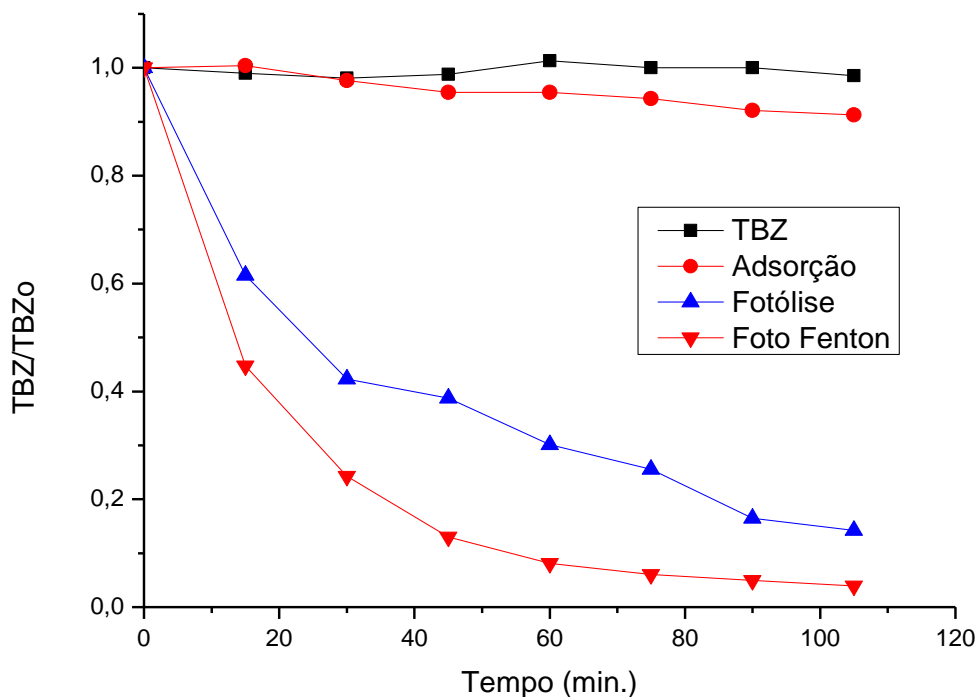


Figura 21 - Estudo da degradação de TBZ em irradiação solar direta por adsorção, fotólise com peróxido de hidrogênio e foto Fenton heterogêneo. Condições de reação: pH 3,0; m(g) RMP = 20,0 mg; $[H_2O_2]_{inicial} = 0,040 \text{ molL}^{-1}$ e 25,00 mL de efluente ($25,00 \text{ mgL}^{-1}$) de TBZ.

Em 60 minutos de reação a eficiência do processo foto Fenton alcançou 92% de remoção de TBZ.

A Figura 22 representa o desempenho de degradação de TBZ em pH 6,0 nos processos de fotólise, adsorção e foto Fenton. Este valor de pH foi escolhido devido a proximidade com o pH do efluente. Autofotólise e adsorção são negligenciáveis. Nos primeiros 30 minutos de reação, fotólise com peróxido apresenta melhor desempenho de degradação. A partir de 45 minutos de reação, não há diferenças significativas na eficiência de degradação de TBZ.

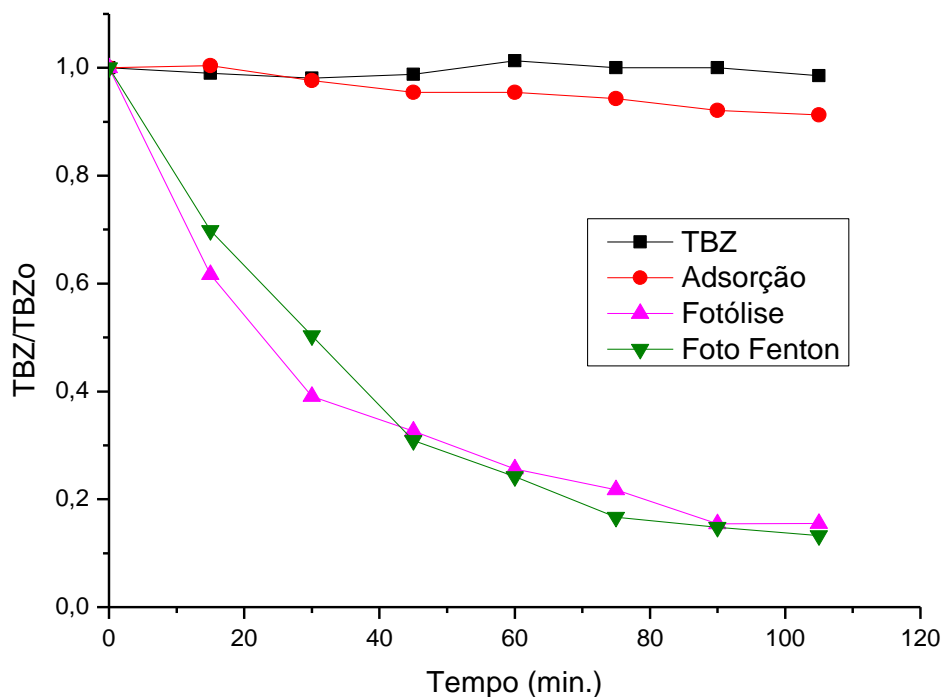


Figura 22 - Estudo da degradação de TBZ em irradiação solar direta por adsorção, fotólise com peróxido de hidrogênio e foto Fenton heterogêneo. Condições de reação: pH 6,0; m(g) RMP = 20,0 mg; $[H_2O_2]_{inicial} = 0,040 \text{ molL}^{-1}$ e 25,00 mL de efluente ($25,00 \text{ mgL}^{-1}$) de TBZ.

A comparação dos processos de adsorção, fotólise e foto Fenton, nos valores de pH 3,0 e 6,0, Figura 23, destaca significativamente o desempenho do catalisador RMP<270 na degradação de TBZ. Os índices alcançaram 75,7% e 92% em 30 e 60 minutos de reação, respectivamente.

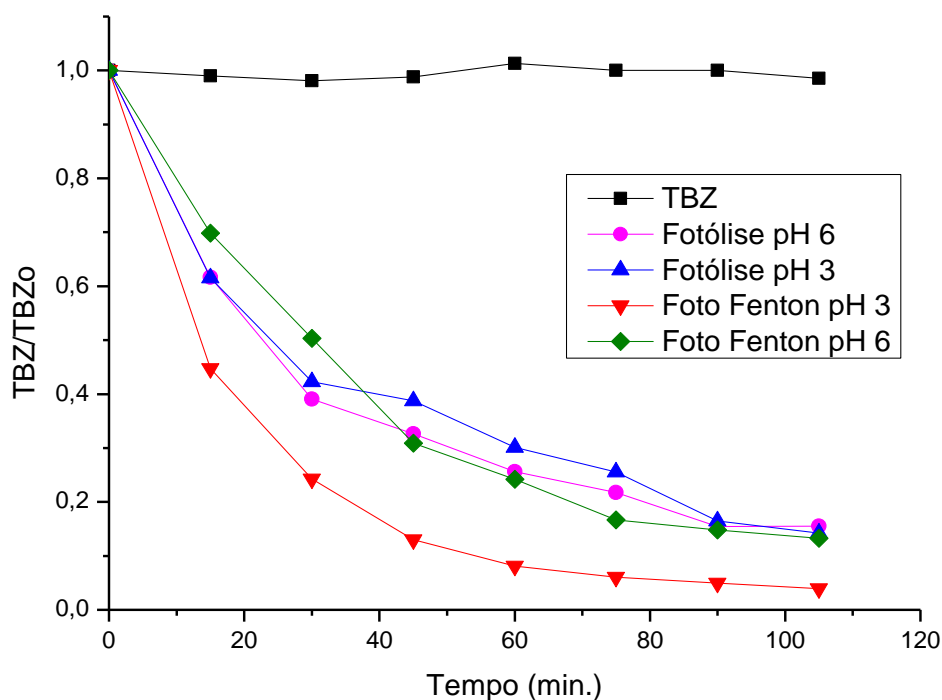


Figura 23 - Estudo comparativo de eficiência de degradação de TBZ em irradiação solar direta por adsorção, fotólise com peróxido de hidrogênio e foto Fenton em pH 3 e 6. Condições: $m(g)$ RMP = 20,0 mg; $[H_2O_2]_{inicial} = 0,040 \text{ molL}^{-1}$ e 25,00 mL de efluente ($25,00 \text{ mgL}^{-1}$) de TBZ.

Vários trabalhos relacionados ao uso de processos avançados de oxidação na degradação de pesticidas vêm contribuindo para reduzir o impacto ambiental causado pelo uso de tebutiuron e o diuron (TROVÓ; DALLA VILLA; NOGUEIRA, 2005), atrazina e o fungicida tebuconazole (PRESTES et al., 2010) diuron, o-fenilfenol e terbutilazina (QUIÑONES et al., 2015), padron (TEIXEIRA, SILVIO CÉSAR GODINHO; CANELA, 2007), e o herbicida linuron (MECHAKRA et al., 2016).

Estudos com óxidos de ferro têm sido amplamente utilizados em processos Fenton-like na degradação de vários poluentes orgânicos em meio aquoso (GARRIDO-RAMÍREZ; THENG; MORA, 2010; TEIXEIRA et al., 2012). A degradação do 2,4,6-

trinitrotolueno (TNT) foi investigada utilizando diferentes oxidantes e diferentes minerais ferrosos (ferrihidrita, hematita, goethita, lepidocrocita, magnetita e pirita) (MATTA; HANNA; CHIRON, 2007).

5.5.1 Efeito peróxido de hidrogênio

A concentração de peróxido de hidrogênio é fundamental para a produção de radicais HO• na degradação de TBZ. Como representado na Figura 24, o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio aumenta a degradação de TBZ até 20 minutos de reação. De 20 a 45 minutos de reação, o aumento de peróxido de hidrogênio não influencia na remoção de TBZ. A partir deste tempo, o aumento na concentração inicial de H₂O₂ influenciam de forma negativa na remoção. O excesso de peróxido de hidrogênio reage com o radical hidroxila para formar o radical hidroperoxila. Este sequestra o radical hidroxila e afeta o processo de fotodegradação (BOKARE; CHOI, 2014).

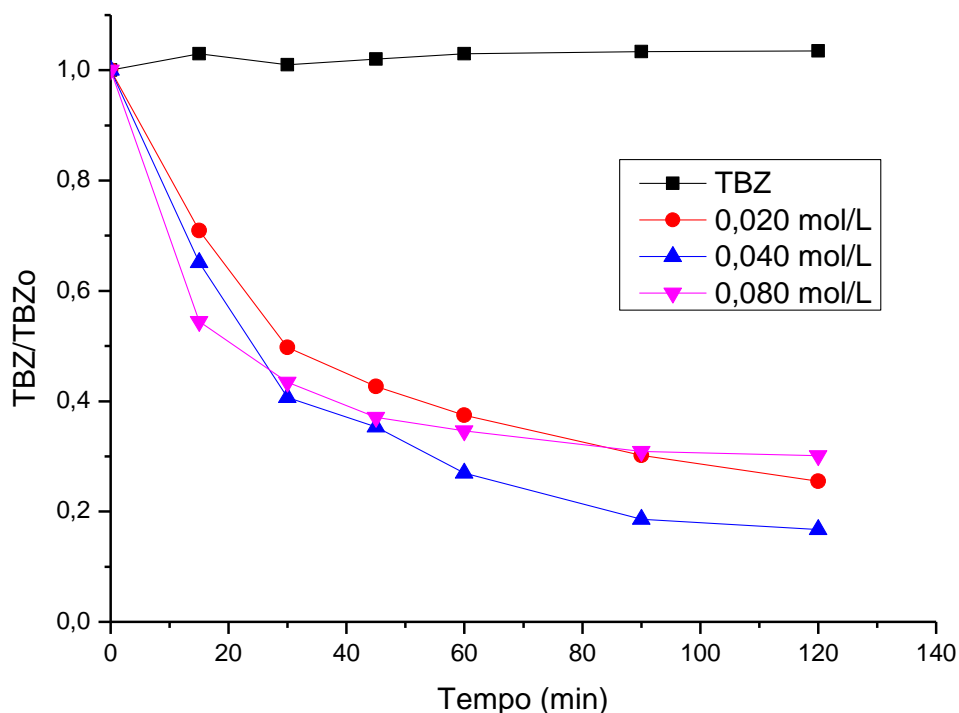


Figura 24 - Efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na eficiência de fotodegradação de TBZ em função do tempo. Condições de reação: pH 3,0; 25,00 mL de efluente ($25,00 \text{ mgL}^{-1}$) de TBZ e $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,020 \text{ molL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,040 \text{ molL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,080 \text{ molL}^{-1}$.

As equações de 26 a 30 representam as reações entre peróxido de hidrogênio e os radicais hidroxila e hidroperoxila (ANDREOZZI; CAPRIO; MAROTTA, 2003; ZHAO, X. K. et al., 2004) que afetam os processos Fenton e foto Fenton.





Essas recombinações entre os radicais promovem uma diminuição no processo de fotodegradação de compostos orgânicos (HAJJAJI et al., 2016; ZHAO, X. K. et al., 2004). A dosagem de peróxido de hidrogênio deve ser ajustada para não acarretar reações improdutivas, levando a queda na eficiência de degradação conforme as equações 26, 27, 28 e 29.

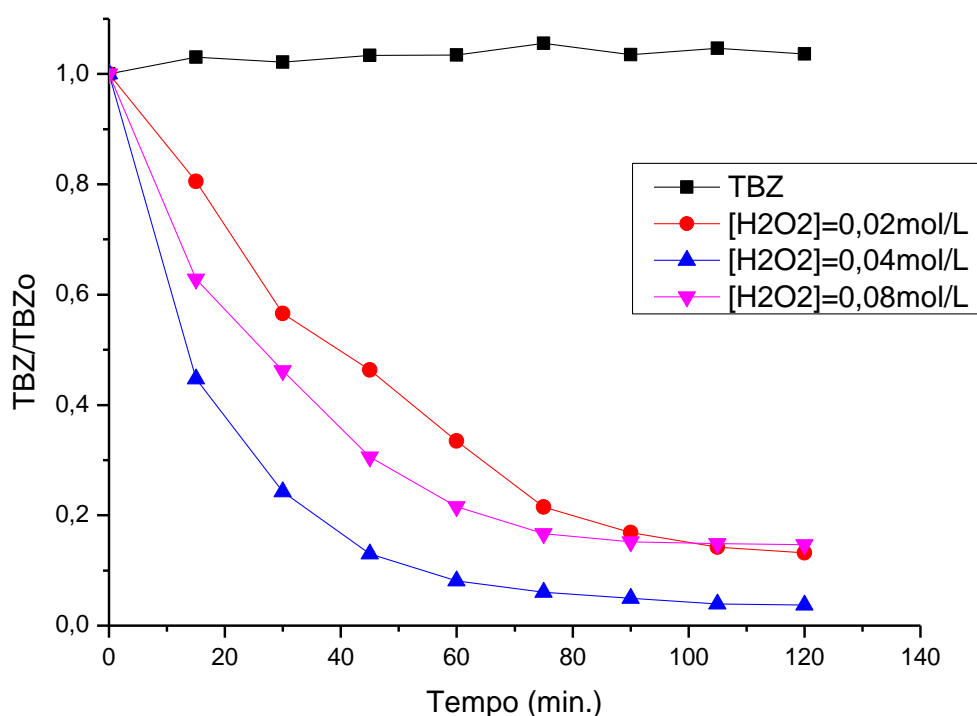


Figura 25 - Efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na eficiência de fotodegradação de TBZ em foto Fenton heterogêneo. Condições de reação: pH 3,0; m(g) RMP = 20,0 mg; 25,00 mL de efluente ($25,00 \text{ mgL}^{-1}$) de TBZ e $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,020 \text{ molL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,040 \text{ molL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,080 \text{ molL}^{-1}$.

Observa-se na Figura 25 que o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio diminuiu a eficiência de degradação de TBZ no processo foto Fenton utilizando RMP.

5.5.2 Efeito da fração granulométrica de RMP

O efeito das diferentes granulometrias de RMP no desempenho de degradação de TBZ foi realizada com os diferentes resíduos magnéticos, RMP60, RMP200, RMP270 e RMP<270. A razão de TBZ/TBZ₀ em função do tempo evidencia diferenças significativas nos percentuais de degradação com a variação da granulometria dos catalisadores, como mostrada na Figura 26.

Até 45 minutos de reação os catalisadores apresentam diferenças significativas de desempenho nas atividades catalíticas, exceção entre RMP200 e RMP270. Estes apresentam comportamento semelhante ao longo de todo o processo. RMP60 apresentou menor eficiência de degradação de TBZ ao longo do tempo. A partir de 45 minutos de reação não há diferença significativa entre os catalisadores RMP200, RMP270 e RMP<270.

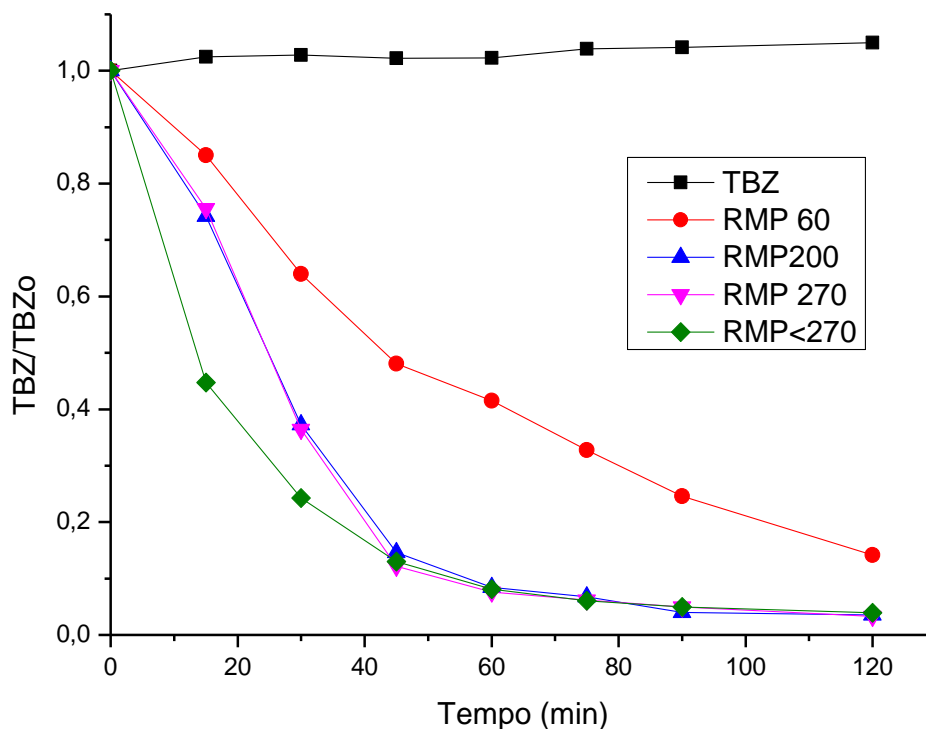


Figura 26 - Estudo comparativo da eficiência de fotodegradação de TBZ em função das diferentes granulometrias de RMP (RMP60, RMP200, RMP 270 e RMP<270). Condições de reação: pH 3,0 RMP = 20,0 mg, $[H_2O_2]_{inicial} = 0,040 \text{ molL}^{-1}$ e 25,00 mL de efluente ($25,00 \text{ mgL}^{-1}$) de TBZ.

Em 30 minutos de reação os percentuais de degradação de TBZ, com RMP60, RMP200, RMP270 e RMP<270 foram de 36,0%, 62,7%, 62,3% e 75,7%, respectivamente. Semelhanças nos percentuais de degradação apresentadas por RMP200 e RMP270 pode ser explicada pela pequena diferença entre o tamanho de partículas, de 0,021 mm, correspondente a variação de diâmetro da malha das peneiras utilizadas na separação granulométrica dos mesmos.

De modo geral, o tamanho da partícula influencia significativamente na degradação de TBZ no início do processo. Catalisadores de alta razão superfície-volume

apresentam melhor desempenho nos processos fotocatalíticos (HE et al., 2016; ZHANG, YANYANG et al., 2016).

A energia de *band gap* dos semicondutores exibem comportamento que dependem do tamanho da estrutura cristalina, pois o potencial redox de seus elétrons e a distribuição de carga fotogerada variam de acordo com tamanho da partícula (XIONG et al., 2015). Processos catalíticos heterogêneos promovidos por óxidos de ferro são fortemente afetados pelo tamanho de partícula, área específica, morfologia e substituição isomórfica do ferro por outros cátions (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). No caso do comportamento semelhante apresentado por RMP200 e RMP270, o teor de Fe (Tabela 11) e a mineralogia foram os fatores preponderantes.

5.5.3 Ciclo de reutilização dos resíduos RMP

A estabilidade e reutilização de RMP como catalisador foi investigada após cada ciclo de reação nas mesmas condições experimentais iniciais, com 20,0 mg de RMP, pH 3,0, 25,00 mL de solução do efluente e $[H_2O_2] = 0,040 \text{ molL}^{-1}$. Após cada ciclo o catalisador foi separado da solução utilizando um ímã, lavado com água destilada, seco a 60°C e reutilizado na reação fotocatalítica.

A Figura 27 representa o desempenho de reutilização de RMP em cinco ciclos de reação. Um aumento na taxa de degradação de TBZ é observado no segundo ciclo. Em 15 minutos de reação observa-se aumento significativo na eficiência de degradação com a reutilização do catalisador RMP<270.

Os percentuais de degradação neste ponto são de aproximadamente 55%, no primeiro ciclo, 65% no segundo e terceiro ciclos e de e 79% no quarto e quinto ciclos.

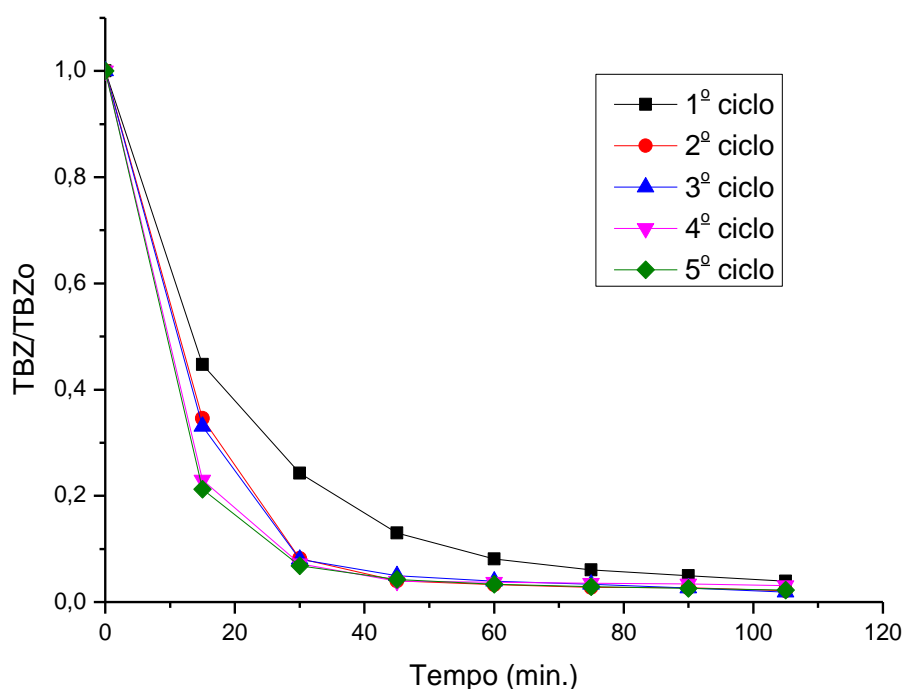


Figura 27 - Ciclos de fotodegradação de TBZ em função do tempo. Condições de reação: pH 3,0; $[H_2O_2]_{inicial} = 0,04 molL^{-1}$; m(g) RMP= 20,0 mg; 25,00mL de efluente, $[TBZ] = 25,00 mgL^{-1}$

Somente aos 30 minutos de reação, a eficiência de degradação se iguala, em 95%, com exceção do primeiro ciclo. Este percentual de eficiência só foi alcançado no primeiro ciclo de reação após 60 minutos. Isto evidencia uma possível mudança na atividade fotocatalítica do catalisador como representado no difratograma da Figura 28 em relação à presença dos óxidos de ferro.

Observa-se um aumento significativo na intensidade dos principais picos referente aos óxidos de ferro, enquanto os picos referentes ao quartzo e hematita diminuíram de intensidade.

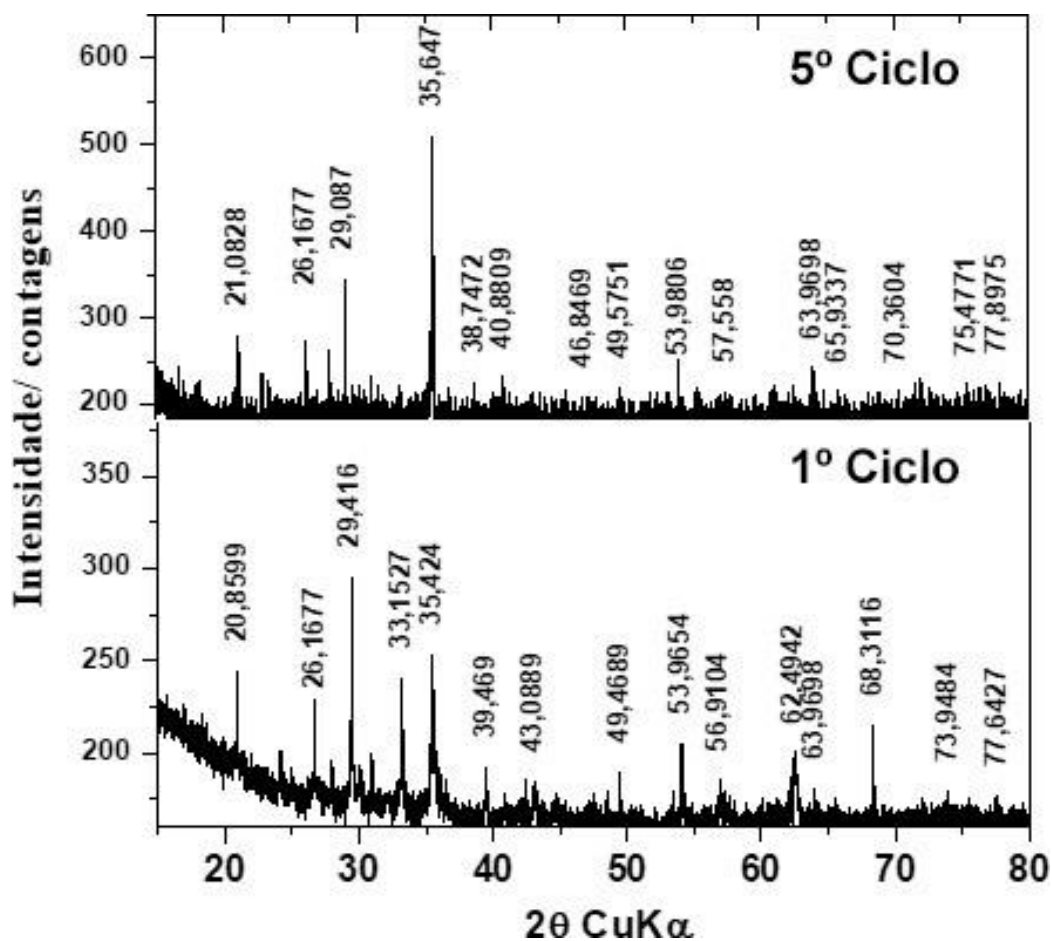


Figura 28 - Difratoograma de Raios X dos resíduos RMP<270 (a) antes de iniciar o processo e (B) após o quinto ciclo de degradação de TBZ obtidos com Cu K α .

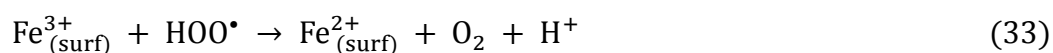
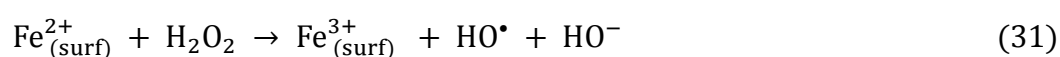
Com base nos resultados de caracterização por difração de raios X, verifica-se que após o 5º ciclo de catálise, há remoção do quartzo como observado no ângulo 2θ , picos em torno de 26° (referente ao pico de 100% de intensidade do quartzo). Conseqüentemente, um aumento na concentração dos óxidos de ferro magnéticos é observado no ângulo 2θ , em torno de 35° (referente ao pico de 100% de intensidade da magnetita e maghemita).

Após o 5º ciclo de reação não se observou a presença de hematita, visto que o principal pico (no ângulo 2θ em torno 33°), não se encontra presente no difratograma, indicando sua remoção.

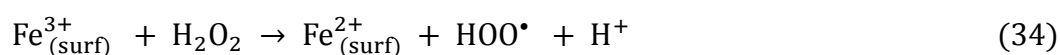
Os íons Fe^{3+} presente na hematita são menos eficientes na ativação do H_2O_2 pelo processo Fenton. Nas condições experimentais (pH 3,0) pode ocorrer a lixiviação dos íons Fe^{3+} presente na hematita para fase aquosa. Por outro lado, os íons Fe^{2+} presente na superfície da magnetita são essenciais para a sua eficiência na atividade catalítica na reação de degradação (DIAS et al., 2016; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). Estudos mostraram que o $\text{Fe}^{2+}_{\text{surf}}$ inicia a reação de Fenton pela produção de radicais hidroxila do H_2O_2 através do mecanismo de Haber-Weiss (CHENG et al., 2016; HUANG, XIAOPENG et al., 2016)

Estudos de resíduos de óxidos de ferro em processo Fenton e Foto Fenton indicam boa eficiência na degradação de compostos orgânicos quando os resíduo foram utilizados em sucessivos ciclos (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; PASTRANA-MARTÍNEZ et al., 2015; RODRIGUES et al., 2017).

Segundo Nidheesh (2015), a atividade catalítica observada pelo processo Fenton heterogêneo pode ser atribuída a reação tipo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) catalisada pelo o $\text{Fe}^{2+}_{\text{surf}}$ (Equação 31). O radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) pode reagir com outra molécula de H_2O_2 para formar o radical hidroperoxila ($\cdot\text{OOH}$) (Equação 32) que transfere um elétron para o Fe^{3+} regenerando a espécie Fe^{2+} (Equação 33).



Os íons Fe^{3+} podem contribuir com a formação de ($\cdot\text{OOH}$) reação Eq.34 e regeneração dos íons Fe^{2+} .



A Figura 29a representa a morfologia da amostra após o quinto ciclo de reação. Observa-se partículas com diferentes tamanhos e formatos arredondados. As mudanças na superfície do catalisador são devidas aos sucessivos ciclos de degradação. O aumento de eficiência de degradação no quinto ciclo de reação se deve a remoção da hematita, favorecendo a reação com os íons Fe^{2+} da magnetita segunda a Equação 31.

Conforme análise pontual, Figura 29b, o perfil de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) confirmou a presença de ferro, na composição química da partícula arredondada, Fig. 29a. Magnetitas de morfologias arredondadas e texturas de superfície fundidas surgem do resfriamento de um material de origem que contém ferro inicialmente aquecido (MAHER et al., 2016). Este tipo de magnetita derivada de processo de combustão é proveniente de poluição do ar e encontram-se associadas a outras partículas de metais que se condensam e/ou oxidam quando liberadas no ar (MITCHELL; MAHER, 2009).

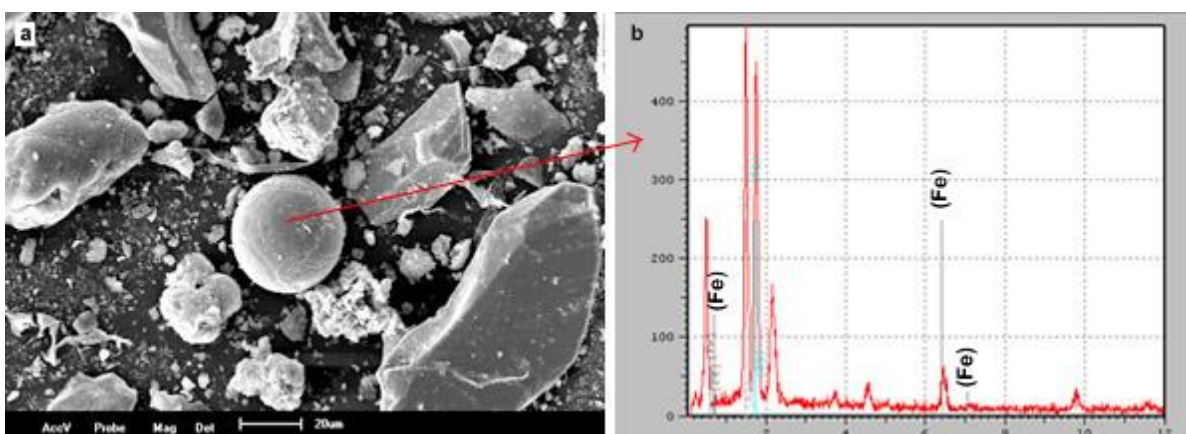


Figura 29 - a) Micrografia de resíduo de RMP<270 e b) Análise por EDS de RMP<270 após o 5º ciclo de reação.

Nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ exibem forte atividade fotocatalítica na degradação de corante vermelho do congo e após a reação, o catalisador foi recuperado e reutilizado três vezes sem perda significativa de atividade catalítica (BASAVEGOWDA; MISHRA; LEE, 2017).

Os resultados indicam que o RMP<270 apresenta excelente estabilidade no meio reacional, sem perda de eficiência na catálise, com alto potencial para aplicação no campo da catálise oxidativa.

5.5.4 Estudo cinético de degradação do TBZ

Como alguns processos de degradação ocorrem mais rapidamente do que outros, se torna necessário investigar a cinética das reações, a partir dos dados experimentais relacionados com a eficiência de fotodegradação de TBZ em função do tempo de reação. Em baixa concentração de substrato, a taxa de degradação fotocatalítica de compostos orgânicos pode ser explicada por um modelo de pseudo-primeira ordem, com a seguinte equação demonstrando a relação de C e t (RUALES-LONFAT et al., 2015; WANG, YAN et al., 2015). A relação $\ln C/C_0$ e tempo de forma linear permite calcular a constante de velocidade e o tempo de meia-vida (Equação 35):

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (35)$$

em que C_0 é a concentração inicial de tiabendazol e C é a concentração residual de tiabendazol no tempo t, e k é a constante de velocidade aparente da reação. A Figura 30 apresenta o gráfico de $\ln C_0/C$ em função do tempo de reação para RMP<270.

Observa-se que o modelo aplicado apresentou valor de R^2 igual a 0,9809 obtido a partir da regressão linear. Isto indica uma boa correlação com o modelo utilizado que permite calcular a constante de velocidade, $k = 0,032 \text{ min}^{-1}$.

O tempo de meia vida ($t_{1/2}$) foi calculado pela expressão $t_{1/2} = \ln 2/k$ e o valor obtido foi de 21,7 min, que expressa o tempo necessário para que a concentração de TBZ diminua à metade do seu valor inicial.

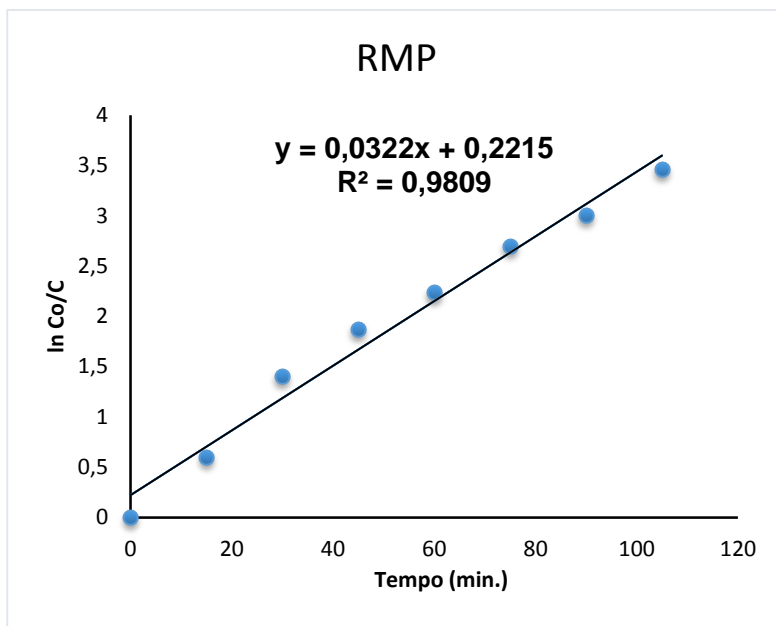


Figura 30 - Cinética de degradação de TBZ, em $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,0$; $C_0 = 25,00 \text{ mgL}^{-1}$ de solução de TBZ ; $m(\text{g}) \text{ RMP} = 20,0 \text{ mg}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,04 \text{ molL}^{-1}$

O estudo da cinética de um processo de Fenton e Foto Fenton, as vezes é complicado porque inclui reações de várias etapas. Uma comparação de desempenho entre os processos pode ser realizada através dos valores das constantes de velocidades (AMORIM et al., 2013; ANDREOZZI; CAPRIO; MAROTTA, 2003; PRESTES et al., 2010).

Alguns estudos utilizam dois modelos para descrever o padrão cinético quando a degradação nos minutos iniciais difere muito dos minutos restantes de reação (YANG et al., 2015). No item 5.6.1 serão realizadas as comparações de desempenho entre RMP, RBG e ferritas do processo de fotodegradação de TBZ.

5.5.5 Estudo dos subprodutos de degradação de TBZ

Em alguns casos, os produtos de degradação dos POAs podem ser mais tóxicos e menos biodegradáveis dos que os compostos originais. Um critério importante a ser levado em conta, na avaliação de tecnologias de tratamento, é a formação potencial de poluentes orgânicos persistentes (POPs) e outros subprodutos tóxicos.

De acordo com a Resolução CONAMA 430/2011, em seu artigo 8º, “ é vedado, nos efluentes, o lançamento dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), observada a legislação em vigor”. Vários métodos têm sido considerados no desenvolvimento de uma abordagem eficiente para destruir POPs, como fotólise, fotocatálise, ozonólise, oxidação Fenton, biodegradação, entre outros (CHENG et al., 2016; HUANG, DANLIAN et al., 2017; MANENTI et al., 2014; OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; SOARES et al., 2015).

Os subprodutos de degradação de TBZ no efluente foram avaliados por meio da cromatografia de íons. Figura 31 representa o cromatograma da solução resultante do processo de degradação de TBZ com o uso do catalisador RMP<270 no processo foto Fenton heterogêneo solar. A presença dos ácidos fórmico e acético foram identificados na solução.

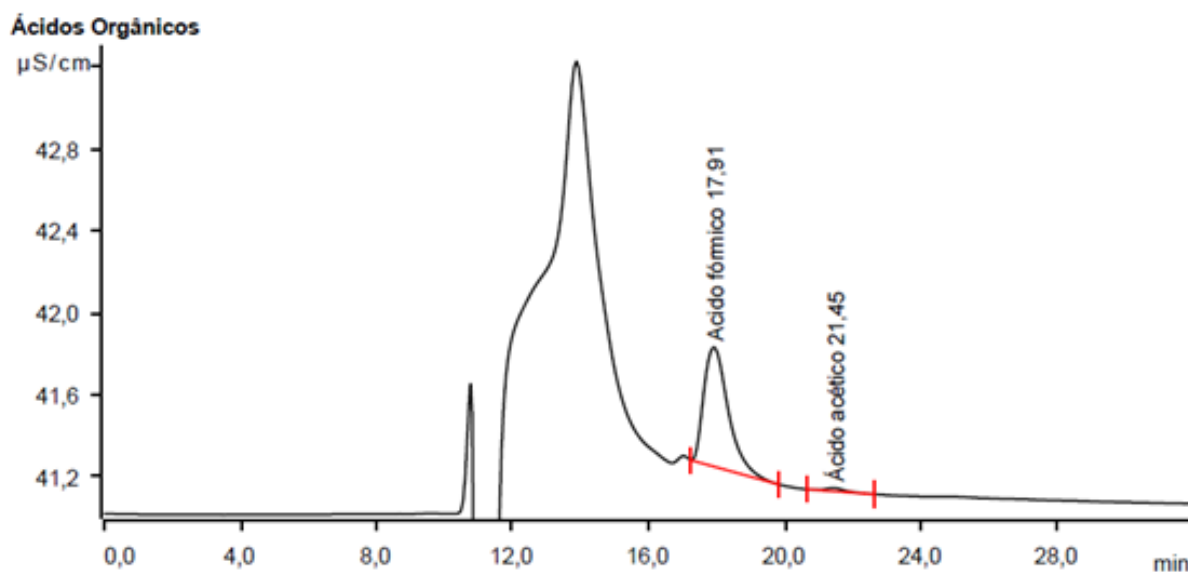


Figura 31 - Cromatograma da solução de efluente após o processo foto Fenton solar utilizando RMP< 270.

As concentrações dos ácidos antes e após o processo fotocatalítico são mostradas na Tabela 13.

Tabela 13 - Concentração dos ácidos provenientes da degradação de TBZ, analisados por cromatografia de íons na amostra de efluente após 60 minutos de reação.

Ácidos	Antes da catálise (mgL ⁻¹)	Após catálise (mgL ⁻¹)	Balanço de massa
Fórmico	0,682	28,496	79,03%
Acético	1,690	3,973	9,94%

Os ácidos acético e fórmico foram identificados na solução do efluente antes da fotocatalise como mostrado na Tabela 13. A concentração TBZ na amostra de efluente real, antes da catálise foi de 15,40 mgL⁻¹. Pelo balanço de massa, os ácidos formados correspondem a aproximadamente 89% TBZ inicial.

A elevada eficiência de degradação de TBZ foi caracterizada pela presença de dois produtos de cadeias carbônicas menores. Não há relatos de identificação dos subprodutos de degradação de TBZ utilizando a cromatografia de íons. Estudos utilizando a técnica HPLC-MS na identificação dos produtos de degradação de TBZ, mostrados na Figura 32, indicam degradação por meio de três diferentes rotas, levando a formação de diversos intermediários (CARRA et al., 2015; SIRTORI et al., 2014). O caminho de degradação inicia-se pela adição do radical hidroxila ao anel benzeno por substituição eletrofílica de um átomo de hidrogênio, formando duas espécies monohidroxiladas (TP2/TP3) (CARRA et al., 2015; SÁNCHEZ PERÉZ et al., 2014). Em seguida, ocorrem ataques adicionais do radical hidroxila na unidade do benzeno levando à abertura do anel (TP7/TP8/TP11/TP12) ocasionando a formação de derivados polihidroxilados. A formação do 2-(tiazol-4-il)-1H-imidazol como passo intermediário em consequência da divisão das cadeias alifáticas, produz TP10 e subsequentemente o derivado oxidado TP5. Esses dois compostos aparecem também como resultado da quebra direta da molécula de TBZ pelos dois átomos de nitrogênio no anel imidazólico. Ataque do radical hidroxila ao anel tiazol da molécula fornece os seguintes produtos de degradação: TP1, TP4, TP6 e TP9.

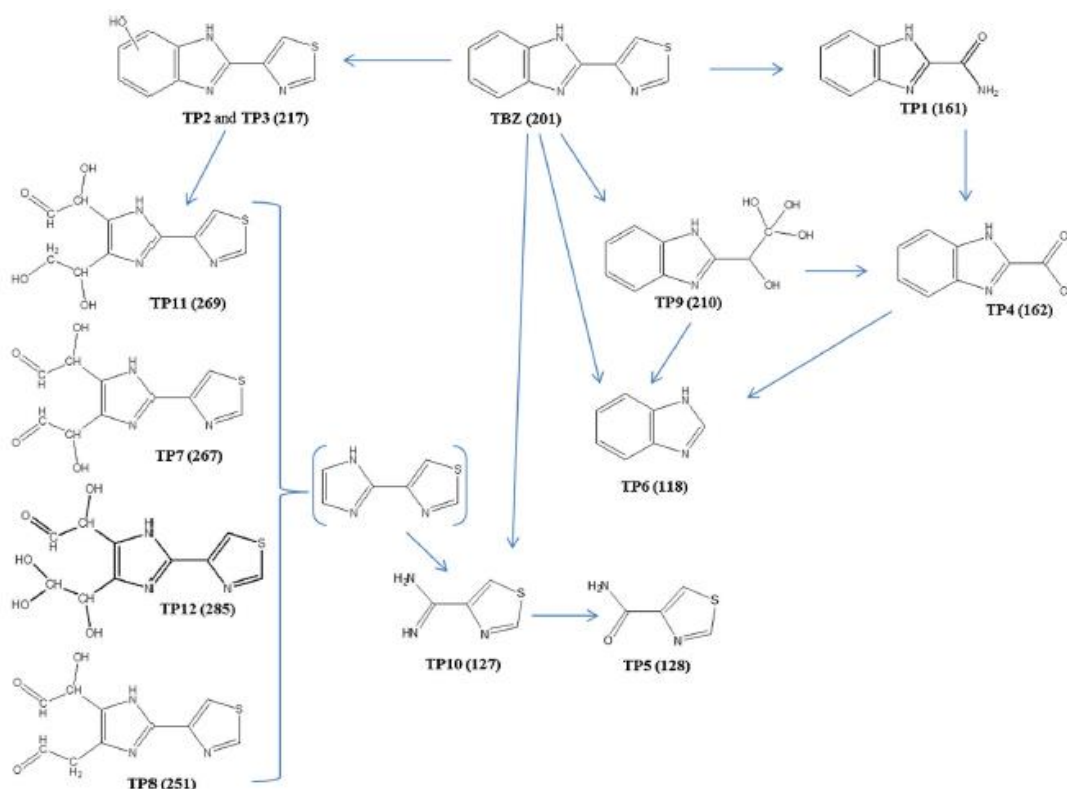


Figura 32 - Produtos de degradação de TBZ pelo processo Fenton
 Fonte: (SIRTORI et al., 2014)

No perfil apresentado na Figura 32 não se observa a presença dos ácido acético, e fórmico, encontrados como resultado de degradação de TBZ pelo processo foto Fenton com irradiação solar utilizando RMP.

5.6 AVALIAÇÃO DA FOTODEGRADAÇÃO DE TBZ COM FERRITAS

O desempenho dos catalisadores na degradação fotocatalítica do TBZ foi avaliado com RBG e ferritas, para determinar o melhor desempenho entre os fotocatalisadores estudados. As condições experimentais dos testes catalíticos foram as mesmas adotadas para RMP, obtidas em planejamento fatorial completo 2^3 : pH 3,0, 20,0 mg de catalisador ($0,7\text{gL}^{-1}$), 4,0 mL de H_2O_2 $0,04\text{ molL}^{-1}$ e 25,00

mL do efluente. Nos primeiros 15 minutos de reação (Figura 33), RMP se destaca com o melhor desempenho e difere significativamente dos demais catalisadores. Em 30 minutos de reação, RBG e RMP apresentam 78% e 75,7% de eficiência de degradação, respectivamente.

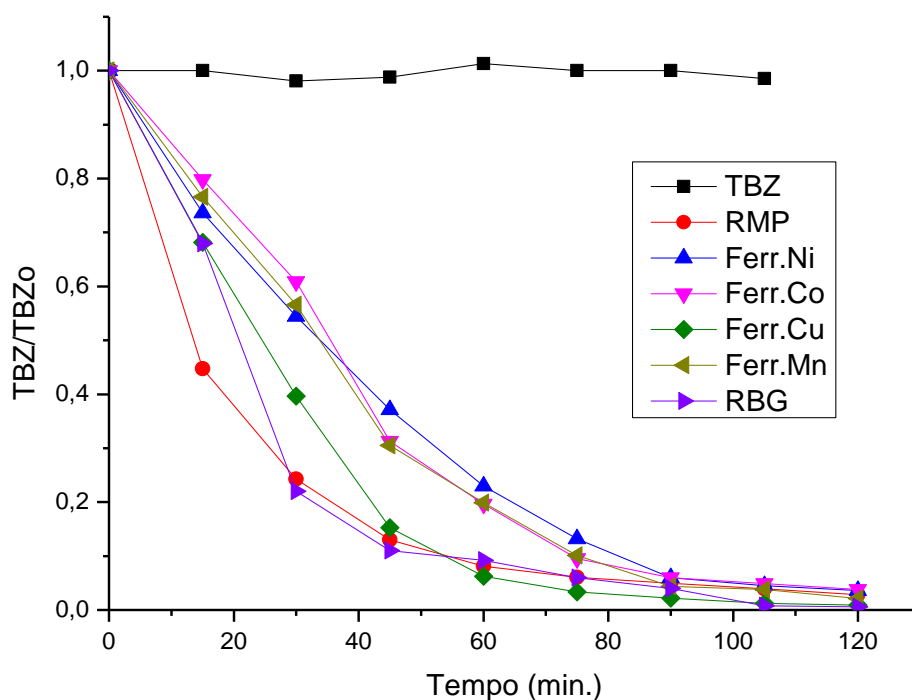


Figura 33 - Eficiência de fotodegradação de TBZ com RBG e ferritas em pH 3,0; $[H_2O_2]_{\text{inicial}} = 0,04 \text{ molL}^{-1}$ m(g) cat. = 20,0 mg; 25,00 mL de efluente.

Aos 60 minutos de reação, RMP, RBG e ferrita de Cu alcançam eficiência de degradação maior que 90%.

As ferritas de Co, Ni e Mn apresentam comportamento semelhante ao longo de todo o processo fotocatalítico, com índices de degradação muito próximos. A ferrita de Cu se destaca das demais ferritas quanto ao índice de degradação e se iguala aos percentuais de degradação alcançados pelos resíduos RMP e RBG, a partir de 45 minutos de reação.

Para avaliar o desempenho em pH 6,0, todas as condições experimentais foram mantidas na degradação de TBZ sob irradiação solar. Nos primeiros 15 minutos (Figura 34) a ferrita de Cu se apresenta como o catalisador mais eficiente. No decorrer do processo mantém altos percentuais de degradação, quando comparada aos demais catalisadores avaliados. Aproximadamente 90% de degradação de TBZ é alcançada em 30 minutos de reação. Depois da ferrita de Cu, RBG é o segundo catalisador mais eficiente. De modo geral, em 90 minutos de reação todos os catalisadores avaliados apresentaram bom desempenho.

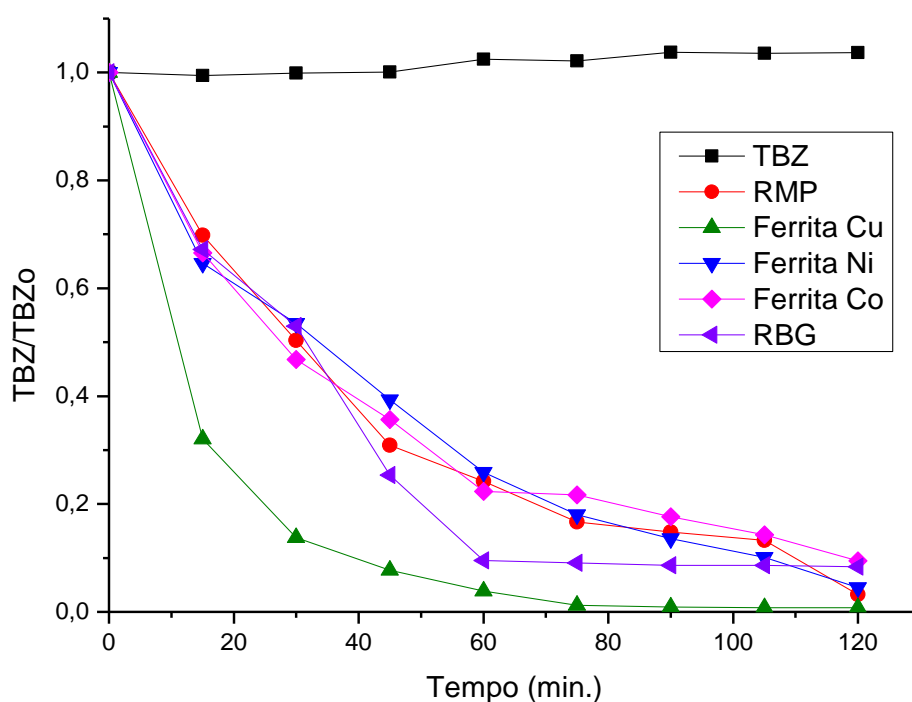


Figura 34 - Estudo comparativo da eficiência de fotodegradação de TBZ em pH 6,0; $[H_2O_2]_{inicial} = 0,04 molL^{-1}$ m(g) cat.= 20,0 mg; 25,00 mL de efluente.

Estudos com as ferrita de Co, Ni e Cu na degradação de azul de metileno apresentaram elevados índices de degradação de 90%, 85% e 85% em 420, 120 e 60 minutos de reação, respectivamente (MAGNAGO *et al.*, 2018; MOURA *et al.*, 2017; ROCHA, 2018).

O bom desempenho apresentado pela ferrita de Cu na degradação de corante Preto Reativo 5 com resíduo do processo de produção de alumina alcançou 100% de degradação (DIAS et al., 2016)

Os resultados apresentados na Tabela 14 indicam que RMP, RBG e as ferritas podem degradar TBZ com eficiência, nas condições estudadas em pH 3,0 e 6,0. A ferrita de Cu foi a mais eficiente, destacando-se em pH 6,0 com maior percentual de degradação quando comparada aos demais catalisadores. Isso se deve ao valor de energia de *band gap* de aproximadamente 1,32 V menor que os valores apresentados pelas demais ferritas de aproximadamente 2,0 V (CASBEER; SHARMA; LI, 2012).

Estudos com resíduos de alto forno apresentaram altas taxas de decomposição do corante vermelho reativo 195 (RR195) em poucos minutos de reação, indicando alto potencial de utilização do resíduo em reações semelhantes à foto Fenton. Como os resíduos podem fornecer ferro, por lixiviação, a entrada dos íons Fe^{2+}/Fe^{3+} de forma homogênea na reação influencia na catálise heterogênea (AMORIM et al., 2013).

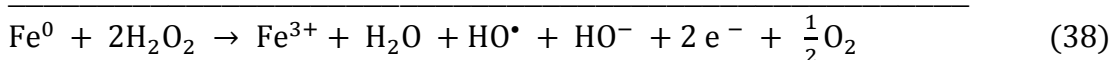
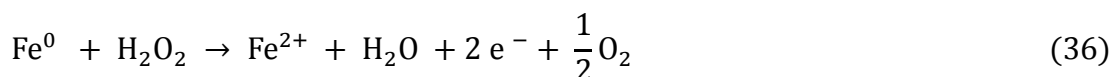
Tabela 14 - Estudo Comparativo de eficiência de degradação (%) de TBZ nos diferentes processos em função do pH e tempo de reação

Processo	pH 3,0		pH 6,0	
	60 min.	90 min.	60 min.	90 min.
Fotólise	70,5 ± 1,3	83,1 ± 0,8	74,1 ± 1,1	84,6 ± 0,7
RMP	92,8 ± 0,7	95,3 ± 0,3	75,8 ± 1,6	85,2 ± 0,9
RBG	90,2 ± 1,2	96,0 ± 0,5	91,3 ± 1,1	91,4 ± 0,6
Ferrita Cu	93,7 ± 1,4	97,8 ± 0,6	96,5 ± 0,8	99,1 ± 0,5
Ferrita Ni	77,0 ± 0,6	94,2 ± 0,9	74,1 ± 1,2	86,5 ± 0,8
Ferrita Mn	80,1 ± 0,7	94,0 ± 1,3	nr	nr
Ferrita Co	80,3 ± 0,9	95,6 ± 0,8	77,6 ± 0,5	82,4 ± 0,3

Nr = não realizado

RBG é um catalisador de bom desempenho atingindo mais de 90% de fotodegradação em 60 minutos de reação, provavelmente devida à presença de ferro de valência zero (Fe^0) e magnetita (Fe_3O_4).

O mecanismo de degradação de poluentes orgânicos por processo Fenton-*like* com o uso de resíduo rico em ferro geralmente se apresenta em etapas. No caso de RBG (Equações 36, 37 e 38) a combinação de Fe^0 com Fe_3O_4 melhora a transferência de elétrons e a produção de radicais hidroxila pela reação de Haber-Weiss. Esta combinação cria uma interface metal-semicondutor com a possibilidade de transferência de elétrons de Fe^0 para o óxido (BOKARE; CHOI, 2014; COSTA et al., 2008). No início a reação é lenta, o Fe^0 é oxidado a Fe^{2+} na superfície e, em seguida, o Fe^{2+} na superfície catalisa a reação de produção de radicais hidroxila a partir do H_2O_2 , que são capazes de oxidar o TBZ (ZHOU et al., 2008).



5.6.1 Estudo cinético de degradação de TBZ com Ferritas e RBG

A cinética de degradação de TBZ com RBG e ferritas seguiu as mesmas condições do modelo adotado com RMP. O modelo utilizado no ajuste foi de pseudo primeira ordem, segundo a Equação 36, na qual a relação entre a concentração inicial de TBZ₀ e a concentração de TBZ no tempo t segue uma relação linear que permite calcular a constante aparente da taxa de degradação do fungicida e o tempo de meia-vida, conforme item 5.5.4. (BHUKAL et al., 2016; IBRAHIM et al., 2016). A Figura 35 representa os gráficos com os ajustes ao modelo para as ferritas e RBG.

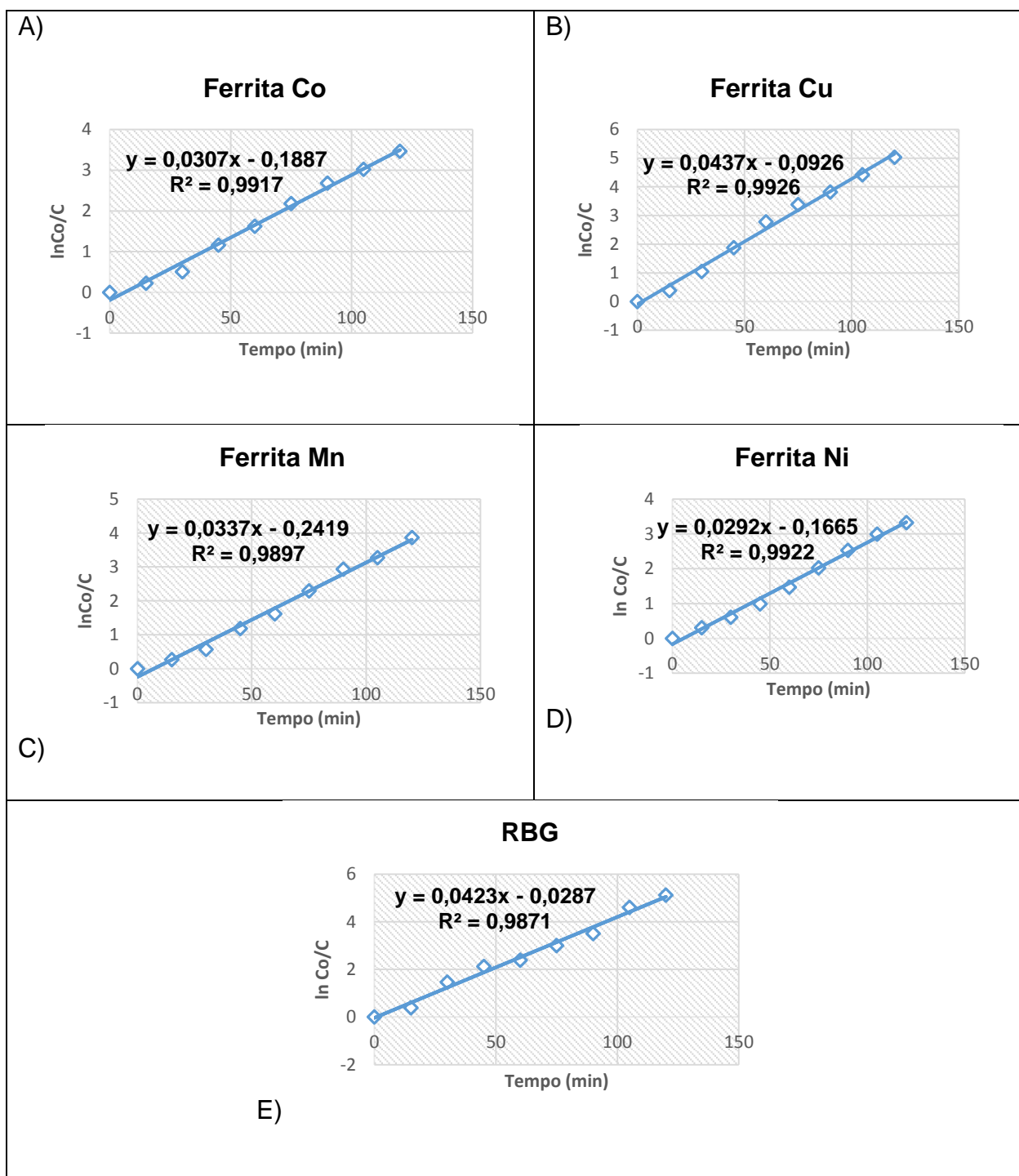


Figura 35 - Estudo comparativo da cinética de degradação de TBZ com os diversos fotocatalisadores: a) Ferrita de Co; b) Ferrita de Cu; c) Ferrita de Mn; d) Ferrita de Ni; e) RBG. Condições de reação: 20,0 mg de catalisador; pH 3,0; $[H_2O_2]_i = 0,040$ molL⁻¹; 25,00 mL solução de TBZ 25,00 mgL⁻¹

As constantes calculadas segundo o modelo estão na Tabela 15. Os valores de R^2 indicam uma boa correlação de ajuste dos dados com o modelo.

Tabela 15 - Taxa cinética de fotodegradação e tempo de meia-vida nas reações de TBZ com os diversos catalisadores em pH 3,0

Catalisador	K_1 (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
RMP	$0,0322 \pm 0,0003$	$21,52 \pm 0,31$	0,9809
RBG	$0,0423 \pm 0,0004$	$16,38 \pm 0,18$	0,9871
Ferrita de Cu	$0,0437 \pm 0,0007$	$15,86 \pm 0,12$	0,9926
Ferrita de Co	$0,0307 \pm 0,0005$	$22,58 \pm 0,40$	0,9917
Ferrita de Mn	$0,0337 \pm 0,0006$	$20,57 \pm 0,23$	0,9897
Ferrita de Ni	$0,0292 \pm 0,0004$	$23,74 \pm 0,18$	0,9922

A ferrita de Cu apresentou a maior constante de velocidade seguida por RBG, ferrita de Mn, RMP, Co e Ni. Estudo com poeira de alto-forno utilizada como catalisador para degradar um corante azo por processos semelhantes a foto Fenton apresentou boa eficiência e o modelo cinético se ajustou a pseudo-primeira ordem (AMORIM et al., 2013).

5.7 ANÁLISE DE DQO E DE FERRO LIVIXIADO NO EFLUENTE

A demanda química de oxigênio é a medida da quantidade necessária de oxigênio para realizar a completa oxidação da carga orgânica de um despejo (CAVALCANTI, 2009). Constitui uma medida indireta da quantidade de matéria orgânica presente, obtida através da reação com um forte oxidante, o dicromato de potássio, em meio fortemente ácido. Por se tratar de um meio altamente reativo os componentes orgânicos podem ser oxidados. Vários são os parâmetros físicos e químicos utilizados para estabelecer a qualidade da água. Dentre estes vários parâmetros, a

Demanda Química de Oxigênio (DQO) é de grande importância por estar relacionada à presença de matéria orgânica oxidável.

As análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) no efluente bruto antes e após o tratamento Foto Fenton heterogêneo utilizando RMP < 270 foram realizadas segundo a metodologia padrão (APHA, 2012). A concentração residual de peróxido de hidrogênio interfere nesta análise e para eliminar esta interferência foi preciso determinar a concentração residual de peróxido de hidrogênio e corrigir o valor segundo KANG; CHO; HWANG, 1999. As medidas de DQO foram avaliadas antes e após o processo de fotodegradação, em pH 3,0 e 6,0. O pH 6,0 foi escolhido devido a proximidade com o pH do efluente ($6,2 \pm 0,2$). A concentração de peróxido de hidrogênio foi determinada por titulação com solução padrão de permanganato de potássio. A diminuição da demanda química de oxigênio (DQO) como resultado da mineralização do fungicida pelo tratamento Foto Fenton heterogêneo, representada na Figura 36, indicou uma remoção de aproximadamente 68% efluente 1 e de 70 % na efluente 2, em 30 minutos.

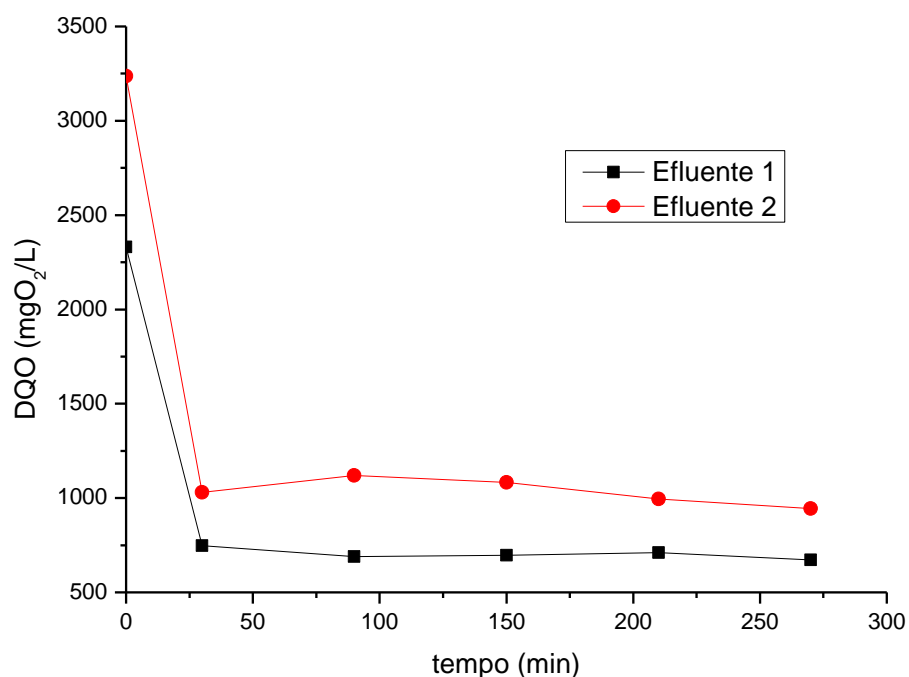


Figura 36 - Variação de DQO em pH 3,0, RMP = 20,0 mg e $[H_2O_2] = 0,040 \text{ molL}^{-1}$ em efluente coletado diretamente no tanque de decantação antes do descarte.

As amostras denominadas efluente 1 e 2 correspondem ao efluente bruto da água de lavagem dos frutos, coletadas na empresa exportadora na região de Linhares, ES, em diferentes tanques de armazenamento, no mesmo dia.

A diferença na DQO inicial entre os dois efluentes se deve principalmente a quantidade de matéria orgânica presente em cada um dos efluentes relacionada ao tempo de armazenamento antes do descarte. O valor de remoção de DQO não se alterou de forma significativa após 30 minutos.

A resolução 357/05 CONAMA não referencia a DQO na classificação dos corpos d'água e nos padrões de lançamento de efluentes líquidos, estabelecendo apenas a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) como parâmetro. Porém, algumas

legislações ambientais estaduais estabelecem limites máximos para este parâmetro em reservatórios ou empreendimentos industriais.

Geralmente considera-se uma remoção em torno de 60% um valor aceitável, podendo o efluente ser destacado nos copos d'água. Além da DQO, outros parâmetros precisam ser avaliados e entre eles o valor de pH do efluente entre 5,0 e 9,0. Os valores de DQO avaliados em pH 6,0 são representados na Figura 37. Neste caso, a remoção de DQO após 30 minutos de processo foto Fenton foi menor, do que em pH 3,0, com 24% e 46% nos efluentes 1 e 2, respectivamente.

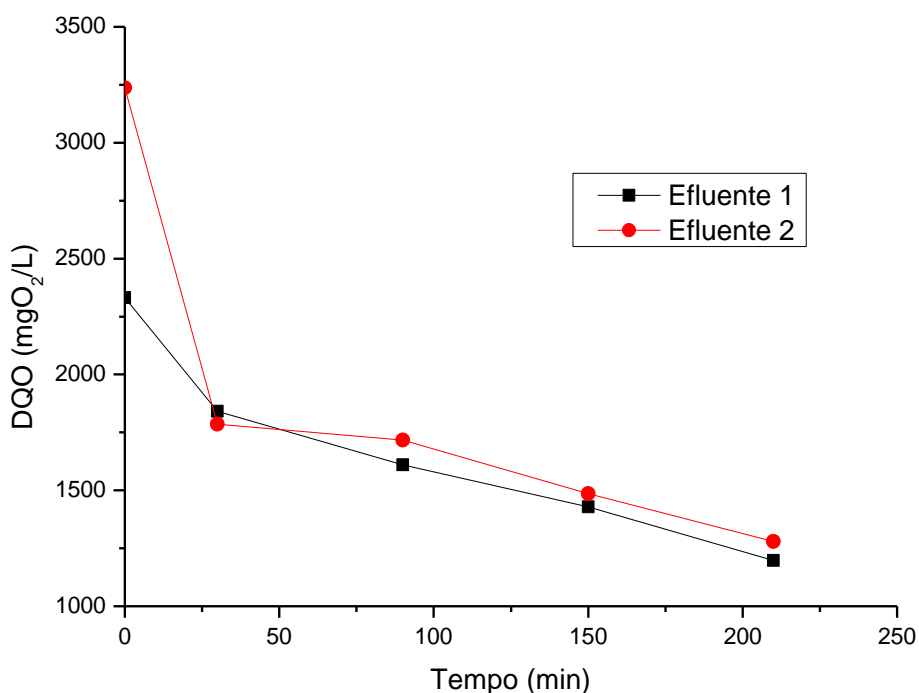


Figura 37 - Variação de DQO em pH 6,0, RMP = 20,0 mg e $[H_2O_2] = 0,040 \text{ molL}^{-1}$ em efluente coletado diretamente no tanque de decantação antes do descarte.

Diferente do que se observou em pH 3,0, a remoção de DQO diminuiu de forma significativa até 210 minutos alcançando 67% e 77% nos efluentes 1 e 2,

respectivamente. Isto indica que nesses dois valores de pH estudados o tratamento Foto Fenton apresentou boa atividade na remoção de DQO.

De acordo com a legislação em vigor no Brasil, para definir os padrões de qualidade de água, Resolução 357/2005 (CONAMA) e suas complementações e alterações, conforme as Resoluções 410/2009 e 430/2011, alguns parâmetros são definidos em limites aceitáveis. Quanto a concentração de ferro este valor é de 15 mg/L. Os valores médios encontrados na solução dos efluentes após tratamento foto Fenton heterogêneo são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16 - Concentração de Fe no efluente após 90 minutos de reação de TBZ com RMP < 270

pH	Fe lixiviado (mgL ⁻¹)
3,0	0,184 ± 0,002
6,0	0,094 ± 0,005

Cat = 20,0 mg, [H₂O₂]_i = 0,040 molL⁻¹

Estes valores indicam que a concentração de ferro no efluente ficou abaixo do limite mínimo estabelecido pela resolução em vigor.

6 CONCLUSÃO

Este estudo conclui que os fotocatalisadores provenientes de resíduos de material particulado (RMP) e de beneficiamento de granito (RBG) e as ferritas de Mn, Ni, Co e Cu podem ser utilizados em processo foto Fenton heterogêneo.

O processo foto Fenton com luz solar utilizando $0,70 \text{ gL}^{-1}$ de fotocatalisador, $0,040 \text{ molL}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio apresentou altos percentuais de degradação de TBZ;

A taxa de degradação foi fortemente influenciada pela concentração inicial de peróxido de hidrogênio e pH. Pelo planejamento fatorial, para triagem das variáveis, as condições experimentais estabelecidas na degradação de TBZ, foram: pH 3,0, concentração inicial de peróxido de hidrogênio igual a $0,040 \text{ molL}^{-1}$ e massa de catalisador igual a $0,70 \text{ gL}^{-1}$.

A simplicidade de operação e o baixo custo são características importantes em processo de tratamento de efluente. Isto permite considerar o potencial de aplicação do sistema em maior escala. Para tratar 1000 L de efluente serão necessárias 700 g de fotocatalisador e 4,0 L de peróxido de hidrogênio 35%.

Os catalisadores RMP, RBG e ferrita de Cu, avaliados pelo processo foto Fenton com luz solar em pH 3,0 apresentaram eficiência de 90% de degradação de TBZ em 60 minutos de reação. Este desempenho foi alcançado pelas ferritas de Ni, Mn e Co em 90 minutos de reação. Fotólise com peróxido de hidrogênio apresentou 83% de eficiência em 60 minutos.

O desempenho dos fotocatalisadores avaliados em pH 6,0 devido à proximidade com o pH do efluente, destacou o uso da ferrita de Cu, com desempenho de 86% de degradação de TBZ, em apenas 30 minutos de reação.

A presença dos ácidos fórmico e acético como subprodutos de degradação de TBZ indicam alta eficiência de degradação e diminuição do potencial de toxicidade do efluente que certamente contribuirá com a diminuição dos impactos ambientais causados pelo lançamento deste tipo de substância no ambiente.

A estabilidade e a possibilidade de reuso dos catalisadores são fatores importantes nas reações de degradação. RMP apresentou aumento na eficiência de degradação no segundo ciclo de reação, mantendo o mesmo desempenho até o quinto ciclo de reação. Isto permitirá sua reutilização em vários ciclos de reação e contribuirá com a implantação do sistema em escala maior, tornando o processo ainda mais viável e de menor custo. Considerando os cinco ciclos de reação, estima-se a utilização de apenas 700 g de RMP para tratar 5000 L de efluente.

Os fotocatalisadores avaliados neste estudo (RMP, RBG e ferritas) apresentam as seguintes vantagens na degradação de TBZ: (i) baixo custo; (ii) facilidade de separação (sólido-líquido) em presença de magnetização; (iii) reutilização em vários ciclos de reação sem perda de eficiência e (iv) elevado potencial de degradação.

Atender os valores estabelecidos em legislação ambiental quanto a DQO, ferro lixiviado e pH do efluente indicam que o processo de tratamento utilizado é viável e certamente garantirá o cumprimento dos parâmetros ideais de descarte de efluentes contendo substâncias tóxicas.

REFERÊNCIAS

AHMED, Saber *et al.* Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, v. 92, n. 3, p. 311–330, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.08.028>>.

ALMEIDA, Edna; ASSALIN, Márcia Regina; ROSA, Maria Aparecida. TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS POR PROCESSOS OXIDATIVOS NA PRESENÇA DE OZÔNIO. v. 27, n. 5, p. 818–824, 2004.

AMORIM, Camila C. *et al.* Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-fenton-like processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 224, n. 1, p. 59–66, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713000934>>. Acesso em: 27 mar. 2017.

ANDREOZZI, Roberto; CAPRIO, Vincenzo; MAROTTA, Raffaele. Iron(III) (hydr)oxide-mediated photooxidation of 2-aminophenol in aqueous solution: a kinetic study. *Water Research*, v. 37, n. 15, p. 3682–3688, 2003.

ANJUM, Muzammil *et al.* Remediation of wastewater using various nano-materials. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535216301757>>. Acesso em: 22 maio 2017.

ANTONOPOULOU, M. *et al.* A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. *Water Research*, v. 53, p. 215–234, abr. 2014.

ANVISA. *Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA)*. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para>>.

APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA), WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). *Standard Methods for the examination of water and wastewater. Edição. Washington, D.C.: 22ª ed. [S.l.]: APHA, AWWA, WEF, 2012.*

ARROYAVE-ROJAS, Joan Amir; GARCÉS-GIRALDO, Luis Fernando; CRUZ-CASTELLANOS, Andrés Felipe. Comparación de tecnologías de oxidación (TAO's) para la degradación del pesticida Mertect. *Nova*, v. 9, n. 15, p. 32–37, 2011.

ASGHAR, Anam; ABDUL RAMAN, Abdul Aziz; WAN DAUD, Wan Mohd Ashri. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *Journal of Cleaner Production*, v. 87, p. 826–838, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652614009408>>. abr.

BABUPONNUSAMI, Arjunan; MUTHUKUMAR, Karuppan. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.

BARRADA, R.V. *Síntese e caracterização de ferritas não dopadas e dopadas com Mn a partir de baterias Zn-MnO₂ exauridas e suas aplicações*. 2017. 63 f. Universidade Federal do Espírito Santo, 2017.

BASAVEGOWDA, Nagaraj; MISHRA, Kanchan; LEE, Yong Rok. Synthesis, characterization, and catalytic applications of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles as reusable nanocatalyst. 2017.

BENSLIM, N. *et al.* XRD and TEM characterizations of the mechanically alloyed CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂ powders. *J. Alloys Compd.*, v. 489, p. 437–440, 2010.

BHUKAL, Santosh *et al.* Substituted Co–Cu–Zn nanoferrites: synthesis, fundamental and redox catalytic properties for the degradation of methyl orange. *RSC Advances*, v. 6, n. 2, p. 1360–1375, 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA22561B>>.

BLUM, Luiz E. B. *et al.* Fungicidas e mistura de fungicidas no controle do oídio da soja. *Fitopatologia Brasileira*, v. 27, n. 2, p. 4–6, 2002.

BOKARE, Alok D.; CHOI, Wonyong. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 275, p. 121–135, 2014.

BORGES, V. A. J.; OLIVEIRA, L.R.; ARAÚJO, A. F. Boletim da Conjuntura Agropecuária Capixaba. *INCAPER*, 2017, p. 1–10 Disponível em: <biblioteca.incaper.es.gov.br/digital/bitstream/item/2737/1/Boletim-Final-2017.pdf>. Acesso em: 12 abr. 2018.

BRILLAS, Enric; SIRE, Ignasi; OTURAN, Mehmet A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. p. 6570–6631, 2009.

BYRNE, Ciara; SUBRAMANIAN, Gokulakrishnan; PILLAI, Suresh C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 ago. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343717303846?via%3Dihub#fig0140>>. Acesso em: 3 maio 2018.

CARRA, Irene *et al.* Degradation and monitoring of acetamiprid, thiabendazole and their transformation products in an agro-food industry effluent during solar photo-Fenton treatment in a raceway pond reactor. *Chemosphere*, v. 130, p. 73–81, jul. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653515001885>>. Acesso em: 19 jan. 2016.

CASBEER, Erik; SHARMA, Virender K.; LI, Xiang-Zhong. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. *Separation and Purification Technology*, v. 87, p. 1–14, 5 mar. 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586611007003?via%3Dihub>>. Acesso em: 18 mar. 2018.

CCANCCAPA, Alexander *et al.* Pesticides in the Ebro River basin: Occurrence and risk assessment. *Environmental Pollution*, v. 211, p. 414–424, 1 abr. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749115302736>>. Acesso em: 9 abr. 2018.

CHENG, Min *et al.* Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 582–598, 15 jan. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471501236X>>. Acesso em: 5 abr. 2018.

CONAMA. *Resolução 357/2005 - Publicada no DOU 053 em 18/03/2005 e Resolução 430/2011*. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama>>.

CORNELL, R M; SCHWERTMANN, U. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses (2nd ed.)*. [S.l: s.n.], 2003.

COSTA, Regina C.C. *et al.* Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe₀/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 83, n. 1–2, p. 131–139, set. 2008.

COSTA, Regina C.C. *et al.* Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe_{3-x}M_xO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 129, n. 1, p. 171–178, 2006.

DALVIE, Deepak *et al.* 5-Hydroxythiabendazole: Identification Of A Glutathione Conjugate Of 5-Hydroxythiabendazole. *Drug Metabolism and Disposition* v. 34, n. 4, p. 709–717, 2006.

DE OLIVEIRA NETO, Odilon França; ARENAS, Alejandro Yopasa; FOSTIER, Anne Hélène. Sorption of thiabendazole in sub-tropical Brazilian soils. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 19, p. 16503–16512, 2017.

DEWIL, Raf *et al.* *New perspectives for Advanced Oxidation Processes*. *Journal of Environmental Management*. v. 195, p. 93-99, 2017.

DIAS, A.M.G.C. *et al.* A biotechnological perspective on the application of iron oxide magnetic colloids modified with polysaccharides. *Biotechnology Advances*, v. 29, n. 1, p. 142–155, 2011.

DIAS, Fernando F. *et al.* Residue-based iron catalyst for the degradation of textile dye via heterogeneous photo-Fenton. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 186,

p. 136–142, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.049>>.

EMBRAPA. *Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária*. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/>>. Acesso em: 11 mar. 2018.

FAO. *FAO Statistical Pocketbook 2015*. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/a-i4691e.pdf>>.

FREIRE, Renato Sanches *et al.* NOVAS TENDÊNCIAS PARA O TRATAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS CONTENDO ESPÉCIES ORGANOCLORADAS. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 504–511, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-4042200000400013&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>.

GAR ALALM, Mohamed; TAWFIK, Ahmed; OOKAWARA, Shinichi. Comparison of solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton for treatment of pesticides industry wastewater: Operational conditions, kinetics, and costs. *Journal of Water Process Engineering*, v. 8, 2015.

GARBELLINI, Gustavo S.; SALAZAR-BANDA, Giancarlo R.; AVACA, Luis A. Aplicação do ultra-som em sistemas eletroquímicos: considerações teóricas e experimentais. *Química Nova*, v. 31, n. 1, p. 123–133, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000100024&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 21 set. 2018.

GARRIDO-RAMÍREZ, E.G.; THENG, B.K.G; MORA, M.L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review. *Applied Clay Science*, v. 47, n. 3–4, p. 182–192, fev. 2010.

GIANNAKIS, Stefanos *et al.* Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods. *Water Research*, v. 84, 2015.

GIANNAKIS, Stefanos *et al.* Iron oxide-mediated semiconductor photocatalysis vs. heterogeneous photo-Fenton treatment of viruses in wastewater. Impact of the oxide particle size. *Journal of Hazardous Materials*, 2017.

GIANNAKIS, Stefanos *et al.* Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction—Part 2: A review of the applications for drinking water and wastewater disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 198, p. 431–446, 2016.

GILPAVAS, Edison; DOBROSZ-GÓMEZ, Izabela; GÓMEZ-GARCÍA, Miguel Ángel. Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, v. 191, p. 189–197, 2017.

GUIMARÃES, Iara R. *et al.* Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: Evidence of heterogeneous Fenton process. *Applied Catalysis A: General*, v. 347, n. 1, p. 89–93, 1 set. 2008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X08003487>>. Acesso em: 7 abr. 2018.

HAJJAJI, W. *et al.* Aqueous Acid Orange 7 dye removal by clay and red mud mixes. *Applied Clay Science*, v. 126, p. 197–206, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.016>>.

HANKS, G. R. Control of *Fusarium oxysporum* f.sp. *narcissi*, the cause of narcissus basal rot, with thiabendazole and other fungicides. *Crop Protection*, v. 15, n. 6, p. 549–558, 1996.

HE, Jie *et al.* Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *Journal of Environmental Sciences*, v. 39, p. 97–109, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074215004544>>. Acesso em: 28 mar. 2017.

HUANG, Chun Ping; HUANG, Yao Hui. Application of an active immobilized iron oxide with catalytic H₂O₂ for the mineralization of phenol in a batch photo-fluidized bed reactor. *Applied Catalysis A: General*, v. 357, n. 2, p. 135–141, 2009.

HUANG, Danlian *et al.* Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. *Science of The Total Environment*, v. 574, p. 1599–1610, 1 jan. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969716319027>>. Acesso em: 9 abr. 2018.

HUANG, Hsu-Hui; LU, Ming-Chun; CHEN, Jong-Nan. Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. *Water Research*, v. 35, n. 9, p. 2291–2299, 2001.

HUANG, Wenyu *et al.* Effect of ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid on Fenton and photo-Fenton processes using goethite as an iron source: Optimization of parameters for bisphenol A degradation. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, n. 1, 2013.

HUANG, Xiaopeng *et al.* Hematite facet confined ferrous ions as high efficient Fenton catalysts to degrade organic contaminants by lowering H₂O₂ decomposition energetic span. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 181, p. 127–137, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.061>>.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis. 2017. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>.

IBRAHIM, Islam *et al.* Synthesis of magnetically recyclable spinel ferrite (MFe₂O₄, M=Zn, Co, Mn) nanocrystals engineered by sol gel-hydrothermal technology: High catalytic performances for nitroarenes reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 181, p. 389–402, 2016.

KANG, Yun Whan; CHO, Min-Jung; HWANG, Kyung-Yup. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. *Water Research*, v. 33, n. 5, p. 1247–1251, 1999.

KIM, Hyo Jung; LEE, Dong Soo; KWON, Jung Hwan. Sorption of benzimidazole anthelmintics to dissolved organic matter surrogates and sewage sludge. *Chemosphere*, v. 80, n. 3, p. 256–262, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.04.029>>.

KOSCHORRECK, Jan; KOCH, Claudia; RÖNNEFAHRT, Ines. Environmental risk assessment of veterinary medicinal products in the EU—a regulatory perspective. *Toxicology Letters*, v. 131, n. 1–2, p. 117–124, maio 2002.

KWAN, Wai P.; VOELKER, Bettina M. Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems. *Environmental Science & Technology*, v. 37, n. 6, p. 1150–1158, mar. 2003.

LELIS, MFF *et al.* Preparation and characterization of Nickel-and cobalt-doped magnetites. *Materials Research*, v. 6, n. 2, p. 145–150, 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1516-14392003000200006&script=sci_arttext>.

LIMA, Giuseppe; DE CURTIS, Filippo; DE CICCIO, Vincenzo. Interaction of microbial biocontrol agents and fungicides in the control of postharvest diseases. *Stewart Postharvest Review*, v. 4, n. 1, 2008.

LINSEBIGLER, Amy L.; LU, Guangquan.; YATES, John T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00035a013>>.

LOMBARDI, Bárbara M. *et al.* Interaction of thiabendazole and benzimidazole with montmorillonite. *Applied Clay Science*, v. 33, n. 1, p. 59–65, 2006.

LUCENA, Cicero Cartaxo De. Polos de produção de mamão no Brasil. p. 47, 2016. Disponível em: <www.embrapa.br/mandioca-e-fruticultura>.

LUO, Yunlong *et al.* A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*. v. 473-474, p. 619–641, 2014

MAGNAGO, L. B. *et al.* NiFe₂O₄ synthesized from nickel recycled of spent Ni-MH batteries and their applications as a catalyst in a photo-Fenton process and as an electrochemical pseudocapacitor. *Ionics*, 2018.

MAHER, Barbara A *et al.* Magnetite pollution nanoparticles in the human brain. *PNAS*, v. 113, n. 39, p. 10797-10801, 2016. <https://www.pnas.org/content/113/39/10797>

MAILLER, R. *et al.* Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 1, p. 1102–1109, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343716300185>>. Acesso em: 27 abr. 2017.

MANENTI, Diego R. *et al.* Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 252, 2014.

MAPA. *Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Agrofit. Sistema de agrotóxicos fitossanitários*, 2017. Disponível <http://www.agricultura.gov.br/>

MARCELINO, R. B.P. *et al.* Solar energy for wastewater treatment: review of international technologies and their applicability in Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 2, p. 762–773, 2014.

MATTA, Roger; HANNA, Khalil; CHIRON, Serge. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. *Science of The Total Environment*, v. 385, n. 1, p. 242–251, 2007.

MATTOS, Ivanildo Luiz De *et al.* Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. *Química Nova*, v. 26, n. 3, p. 373–380, maio 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000300015&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 26 out. 2016.

MAZELLIER, Patrick; BOLTE, Michèle. Heterogeneous light-induced transformation of 2,6-dimethylphenol in aqueous suspensions containing goethite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 132, n. 1, p. 129–135, 2000.

MAZILLE, F. *et al.* Field solar degradation of pesticides and emerging water contaminants mediated by polymer films containing titanium and iron oxide with synergistic heterogeneous photocatalytic activity at neutral pH. *Water Research*, v. 44, n. 10, p. 3029–3038, 2010.

MECHAKRA, H. *et al.* Use of natural iron oxide as heterogeneous catalyst in photo-Fenton-like oxidation of chlorophenylurea herbicide in aqueous solution: Reaction monitoring and degradation pathways. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 317, 2016.

MELINA MOREIRA CONTI. *Caracterização química e morfológica de partículas sedimentadas na região metropolitana da grande Vitória* - es. 2013. 124 f. Universidade Federal de Espírito Santo, 2013.

MELO, Silene Alessandra Santos *et al.* Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*. [S.l.]: SBQ. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000100034&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 7 mar. 2018. , 2009

MIAO, Xiaozeng *et al.* The enhanced method of hydroxyl radical generation in the heterogeneous UV-Fenton system with α -FeOOH as catalyst. *Separation and Purification Technology*, v. 200, p. 36–43, 12 jul. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138358661733397X#b0035>>. Acesso em: 8 abr. 2018.

MINTEZOL, MERK & CO.INC., 2003). CHEWABLE TABLETS AND SUSPENSION MINTEZOL® (Thiabendazole). 1983. , p. 3–6.

MIRALLES-CUEVAS, S. *et al.* Pharmaceuticals removal from natural water by nanofiltration combined with advanced tertiary treatments (solar photo-Fenton, photo-Fenton-like Fe(III)-EDDS complex and ozonation). *Separation and Purification Technology*, v. 122, 2014.

MIRALLES-CUEVAS, S. *et al.* Strategies for reducing cost by using solar photo-Fenton treatment combined with nanofiltration to remove microcontaminants in real municipal effluents: Toxicity and economic assessment. *Chemical Engineering Journal*, v. 318, 2017.

MITCHELL, R; MAHER, B A. Evaluation and application of biomagnetic monitoring of traffic-derived particulate pollution. *Atmospheric Environment*, v. 43, n. 13, p. 2095–2103, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.01.042>>.

MOREIRA, T.F.M. *et al.* Recycling of negative electrodes from spent Ni-Cd batteries as CdO with nanoparticle sizes and its application in remediation of azo dye. *Materials Chemistry and Physics*, v. 195, p. 19–27, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058417302857>>. Acesso em: 15 maio 2017.

MOURA, M. N. *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic properties of nanostructured CoFe₂O₄ recycled from spent Li-ion batteries. *Chemosphere*, v. 182, p. 339–347, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.036>>.

MOURA, M.N. *Síntese a partir de baterias exauridas de íon-Li e Zn-MnO₂ de Fe₃O₄, CoFe₂O₄ e ZnFe₂O₄ e suas aplicações como catalisadores nas reações de foto Fenton heterogêneo.* 2017. 97 f. Universidade Federal do Espírito Santo, 2017.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, v. 98, n. 1–3, p. 33–50, 17 mar. 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389402002820>>. Acesso

em: 22 mar. 2018.

NIDHEESH, P. V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. *RSC Adv.*, v. 5, n. 51, p. 40552–40577, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA02023A>>.

NOGUEIRA, Raquel F. Pupo *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 400–408, abr. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000200030&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 8 abr. 2018.

OHTANI, B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 11, n. 4, p. 157–178, 1 dez. 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389556711000037>>. Acesso em: 17 mar. 2018.

OLIVEIRA, Antonio. A. *et al.* Mamão: Fitossanidade. *Mamão: Fitossanidade*. 2000. ed. Brasília: EMBRAPA, 2000. p. 91.

OLIVEIRA, Luiz C. A.; FABRIS, José D.; PEREIRA, Márcio C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova*, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of The Total Environment*, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 15 set. 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969710009344>>. Acesso em: 7 abr. 2018.

PASCHOAL, Luís Roberto *et al.* Aplicação do método da espectrofotometria de derivadas na identificação e doseamento simultâneo de sistemas multicomponentes. v. 39, 2003.

PASTRANA-MARTÍNEZ, Luisa M. *et al.* Degradation of diphenhydramine by photo-Fenton using magnetically recoverable iron oxide nanoparticles as catalyst. *Chemical Engineering Journal*, v. 261, p. 45–52, 2015.

PCPDFWIN, International Center For Diffraction Data. *No Title PCPDFWIN, International Center For Diffraction Data.* . [S.l.: s.n.]. , 1996

PIGNATELLO, Joseph J.; OLIVEROS, Esther; MACKAY, Allison. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 1, p. 1–84, jan. 2006. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643380500326564>>. Acesso em: 6 mar. 2018.

PRESTES, Thiago de Hermann *et al.* Degradação fotocatalítica do fungicida tebuconazole em solução aquosa. *Química Nova*, v. 33, n. 4, p. 798–801, 2010.

QUIÑONES, D.H. *et al.* Boron doped TiO₂ catalysts for photocatalytic ozonation of aqueous mixtures of common pesticides: Diuron, o-phenylphenol, MCPA and terbuthylazine. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 178, p. 74–81, nov. 2015.

RAHIM POURAN, Shima; ABDUL RAMAN, Abdul Aziz; WAN DAUD, Wan Mohd Ashri. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, v. 64, p. 24–35, 2014.

RASTOGI, Aditya; AL-ABED, Souhail R.; DIONYSIOU, Dionysios D. Sulfate radical-based ferrous–peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 85, n. 3–4, p. 171–179, jan. 2009.

REIS, E.M.; BRESOLIN, A.C.R. *Fungicidas: aspectos gerais*. Caxias do Sul: [s.n.], 2007.

ROCA JALIL, M. Eugenia *et al.* Effect of the Al/clay ratio on the thiabendazol removal by aluminum pillared clays. *Applied Clay Science*, v. 87, p. 245–253, 1 jan. 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131713003839>>. Acesso em: 8 mar. 2018.

ROCA JALIL, Ma. Eugenia *et al.* Improvement in the adsorption of thiabendazole by using aluminum pillared clays. *Applied Clay Science*, v. 71, p. 55–63, 2013.

ROCHA, Ana Kelly Simões. *Síntese de ferritas dopadas com cobre a partir da reciclagem de baterias íon-Li (CuFe₂O₄- LiBs) e suas aplicações na descoloração do corante azul de metileno pelo processo foto Fenton heterogêneo e como pseudocapacitor eletroquímico*. 2018. Universidade Federal do Espírito Santo, 2018.

RODRIGUES, Carmen S.D. *et al.* p-Nitrophenol degradation by heterogeneous Fenton's oxidation over activated carbon-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 219, p. 109–122, 2017.

RODRÍGUEZ-CHUECA, J. *et al.* Disinfection of wastewater effluents with the Fenton-like process induced by electromagnetic fields. *Water Research*, v. 60, p. 250–258, 2014.

RUALES-LONFAT, C. *et al.* Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 166–167, p. 497–508, 1 maio 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337314007814>>. Acesso em: 6 mar. 2018.

SÁNCHEZ PERÉZ, J A *et al.* Fate of thiabendazole through the treatment of a

simulated agro-food industrial effluent by combined MBR/Fenton processes at $\mu\text{g/L}$ scale. *Water research*, v. 51, p. 55–63, 15 mar. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135413006143>>. Acesso em: 23 fev. 2016.

SCHMIDT, Susanne K.; WONKA, Arndt. European Commission. n. L, p. 1–41, 2012. Disponível em: <<http://oxfordhandbooks.com/view/10.1093/oxfordhb/9780199546282.001.0001/oxfordhb-9780199546282-e-24>>.

SCHNEIDER, JÉSSICA TAMARA. *Investigação da geração de espécies radiculares durante a degradação fotocatalítica de um substrato orgânico modelo*. 2017.134f . Universidade Federal do Paraná.

SILVA, Milady R.A. *et al.* Photo-Fenton degradation of the herbicide tebuthiuron under solar irradiation: Iron complexation and initial intermediates. *Water Research*, v. 44, n. 12, p. 3745–3753, 2010.

SIRTORI, Carla *et al.* Identification and monitoring of thiabendazole transformation products in water during Fenton degradation by LC-QTOF-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 406, n. 22, p. 5323–5337, 2014.

SOARES, Petrick A. *et al.* Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 152, p. 120–131, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.032>>.

SPUHLER, Dorothee; ANDRÉS RENGIFO-HERRERA, Julian; PULGARIN, César. The effect of Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing *Escherichia coli* K12. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 96, n. 1, p. 126–141, 2010.

STARLING, Maria Clara V.M. *et al.* Application of solar photo-Fenton toward toxicity removal and textile wastewater reuse. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, p. 12515–12528, 2017. doi: 10.1007/s11356-016-7395-5

STETER, Juliana R; KOSSUGA, Miriam H; MOTHEO, Artur J. Ultrasonics Sonochemistry Mechanistic proposal for the electrochemical and sonoelectrochemical oxidation of thiram on a boron-doped diamond anode. *ULTRASONICS SONOCHEMISTRY*, v. 28, p. 21–30, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.06.022>>.

TABET, Djamel *et al.* Fe-pillared clay as a Fenton-type heterogeneous catalyst for cinnamic acid degradation. *Journal of Environmental Management*, v. 80, n. 4, p. 342–346, 2006.

TAN, Chaoqun *et al.* Degradation of antipyrine by UV, UV/ H_2O_2 and UV/PS. *Journal of Hazardous Materials*, v. 260, p. 1008–1016, set. 2013. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389413004603>>. Acesso em: 29 ago. 2017.

TATAGIBA, Joselis S. *et al.* Controle e condições climáticas favoráveis à antracnose do mamoeiro. *Fitopatologia Brasileira*, v. 27, n. 2, p. 186–192, abr. 2002.

TEIXEIRA, Ana Paula C. *et al.* Iron: a versatile element to produce materials for environmental applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 23, n. 9, p. 1579–1593, set. 2012.

TEIXEIRA, Silvio César Godinho; CANELA, Maria Cristina. Degradação do pesticida Padron® por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. *Química Nova*, v. 30, n. 8, p. 1830–1834, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000800007&lng=pt&nrm=iso&tling=pt>.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. C. QUIMIOMETRIA II: PLANILHAS ELETRÔNICAS PARA CÁLCULOS DE PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS, UM TUTORIAL. v. 29, n. 2, p. 338–350, 2006.

THELINGWANI, Roslyn S. *et al.* In vitro and in silico identification and characterization of thiabendazole as a mechanism-based inhibitor of CYP1A2 and simulation of possible pharmacokinetic drug-drug interactions. *Drug Metabolism and Disposition*, v. 37, n. 6, p. 1286–1294, 2009.

TROVÓ, Alam Gustavo; DALLA VILLA, Ricardo; NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo. Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminações agrícolas. *Química Nova*, v. 28, n. 5, p. 847–851, out. 2005.

VEIGA, Marcelo Motta. Agrotóxicos: eficiência econômica e injustiça socioambiental. *Ciência & Saúde Coletiva*, v. 12, n. 1, p. 145–152, 2007.

VENTURA, José Aires; COSTA, Hélcio; TATAGIBA, Joseli da Silva. Papaya Diseases and Integrated Control. *Diseases of Fruits and Vegetables: Volume II*, v. II, p. 201–268, 2004. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/1-4020-2607-2_7>.

VILLEGAS- GUZMAN, Paola *et al.* A green solar photo-Fenton process for the elimination of bacteria and micropollutants in municipal wastewater treatment using mineral iron and natural organic acids. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 219, 2017.

WANG, Nannan *et al.* A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v. 4, p. 762-787 , 2016

WANG, Yan *et al.* Goethite as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of methyl orange. *Catalysis Today*, v. 252, p. 107–112, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586115000358>>. Acesso

em: 3 maio 2017.

WANG, Ying *et al.* Novel RGO/A-FeOOH supported catalyst for Fenton oxidation of phenol at a wide pH range using solar-light-driven irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 329, p. 321–329, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.01.041>>.

XIONG, See Yujie *et al.* As featured in: Steering charge kinetics in photocatalysis: intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations. *Chem. Soc. Rev.* *Chem. Soc. Rev.*, v. 44, n. 44, p. 2893–2939, 2015. Disponível em: <www.rsc.org/chemsocrev>.

XU, Jie *et al.* Reactive oxygen species at the oxide/water interface: Formation mechanisms and implications for prebiotic chemistry and the origin of life. *Earth and Planetary Science Letters*. v. 363, p. 156-167, 2013.

XU, Piao *et al.* Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Science of The Total Environment*, v. 424, p. 1–10, 2012.

XUE, Xiaofei; HANNA, Khalil; DENG, Nansheng. Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 1, p. 407–414, 2009.

YANG, Bo *et al.* Enhanced heterogeneous Fenton degradation of Methylene Blue by nanoscale zero valent iron (nZVI) assembled on magnetic Fe₃O₄ / reduced graphene oxide. *Journal of Water Process Engineering*, v. 5, p. 101–111, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.01.006>>.

YUSUF G. ADEWUYI. Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, n. 40, p. 4681–4715, 2001.

ZAMBOLIM L., JESUS JUNIOR, W. C. *Produtos fitossanitários: fungicidas, inseticidas, acaricidas e herbicidas*. Viçosa: Editora da UFV, 2008.

ZHANG, Peng; YUAN, Songhu; LIAO, Peng. ScienceDirect Mechanisms of hydroxyl radical production from abiotic oxidation of pyrite under acidic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 172, p. 444–457, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2015.10.015>>.

ZHANG, Yanyang *et al.* Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment. *NanoImpact*, v. 3–4, p. 22–39, 1 jul. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452074816300738>>. Acesso em: 26 mar. 2018.

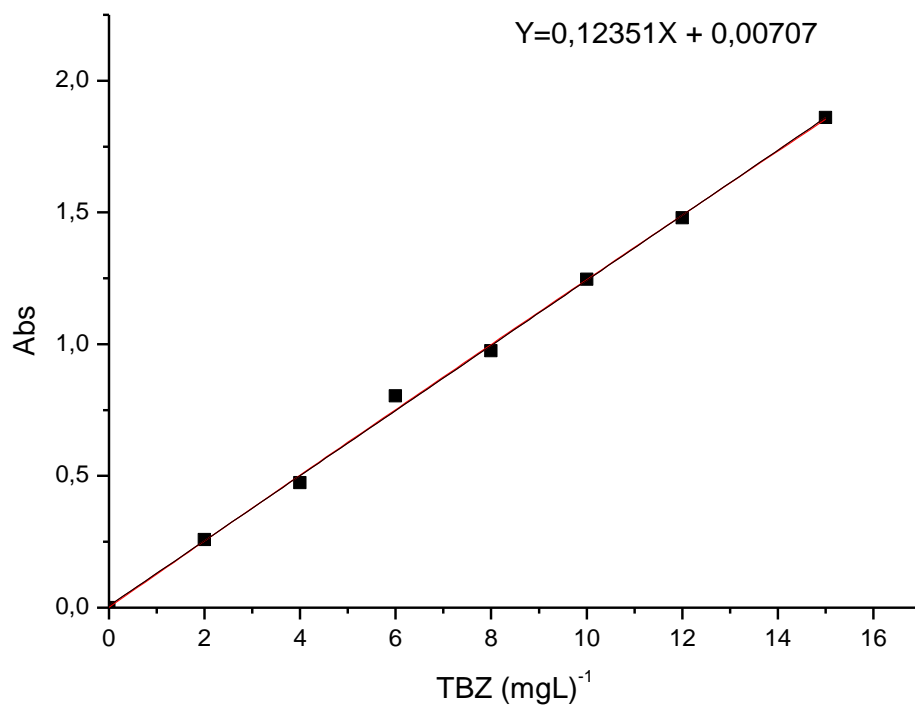
ZHAO, X. K. *et al.* Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 161, n. 2–3, p. 215–220, 2004.

ZHAO, Yue *et al.* Ozonation of antidepressant fluoxetine and its metabolite product

norfluoxetine: Kinetics, intermediates and toxicity. *Chemical Engineering Journal*, v. 316, p. 951–963, maio 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894717301900?via%3Dihub>>. Acesso em: 29 ago. 2017.

ZHOU, Tao *et al.* Oxidation of 4-chlorophenol in a heterogeneous zero valent iron / H₂O₂ Fenton-like system : Kinetic , pathway and effect factors. v. 62, p. 551–558, 2008.

APÊNDICE

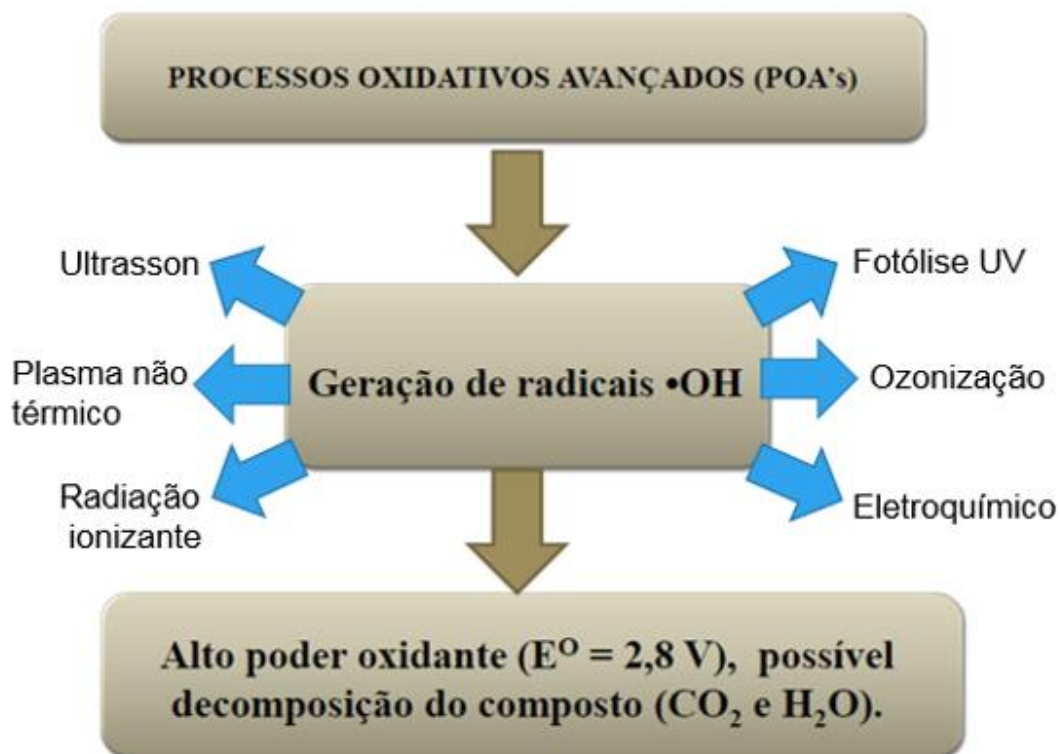


Curva de calibração para o Tiabendazol em $\lambda=302$ nm, preparada a partir de reagente analítico certificado pela All Chemistry n^o 47013-1 com 99,90% de pureza.

ANEXOS

ANEXO A – Modo de aplicação do fungicida tiabendazol conforme bula do TECTO[®] SC

Cultura	Doença (nome comum)	Doença (nome científico)	Dose	Aplicação
Mamão	Antracnose Varíola	<i>Colletotrichum gloeosporioides</i> <i>Asperiosporium caricae</i>	100-200 mL/100 L de água	Mamão (campo): iniciar as aplicações no início da formação dos frutos; reaplicar a cada 7-10 dias. Utilizar a maior dose sob maior pressão da doença. Realizar no máximo até 4 aplicações.
Mamão Pós-colheita	Podridão-de-pós-colheita Mancha-de-alternaria Podridão-mole Podridão-de-pós-colheita	<i>Colletotrichum gloeosporioide</i> <i>Alternaria alternata</i> <i>Lasiodiplodia theobromae</i> <i>Fusarium spp.</i>	400 mL/100 L de água	Mamão (pós-colheita): para o controle das infecções latentes nos frutos, após a sua colheita, imergi-los em uma calda fungicida contendo Tecto SC, por um período de 1 minuto. 1 aplicação.

ANEXO B - Esquema representativo dos Processos Oxidativos Avançados

ANEXO C - MÉTODO COLORIMÉTRICO, REFLUXO FECHADO PARA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) – STANDARD METHODS 5220 D.

Preparo das soluções:

1) Solução Digestora: Em 500,0 mL de água de destilada foram adicionados 10,216g de dicromato de potássio (padrão primário, previamente seco a 150°C por 2 horas) mais 167,0 mL de ácido sulfúrico concentrado lentamente e 33,3 g de sulfato de mercúrio II. Após total dissolução, a solução foi resfriada a temperatura ambiente, transferida para um balão volumétrico e o volume completado com água para 1,00 L.

2) Reagente Ácido Sulfúrico: Dissolver 5,5g de sulfato de prata em 1,0 kg de H₂SO₄.

3) Solução Padrão de Biftalato de Potássio (KHP): Pesou-se 850 mg de biftalato de potássio (previamente seco à 110°C até peso constante), dissolveu em água destilada e transferiu para balão volumétrico de 1,00 mL, completando o volume com água destilada. Esta solução apresenta valor de DQO = 1000 mg O₂/L.

Após o preparo das soluções, adicionaram-se aos tubos de digestão de DQO HACH, 3,5 mL do reagente ácido sulfúrico, 1,5 mL da solução digestora e 2,5 mL da amostra (com a diluição adequada). Os tubos foram homogeneizados e colocados em bloco digestor MARCONI MA4005, previamente aquecido à 150°C por duas horas. Após este tempo de digestão, os tubos foram resfriados naturalmente para leitura em espectrofotômetro Pró-Análise UV-1100 em $\lambda=600$ nm, utilizando o branco de reagentes como zero. Para cada série de amostras utilizou-se curva analítica com concentrações de 100 a 1000 mg O₂/L.

ANEXO D - Esquema representativo da metodologia aplicada aos testes fotocatalíticos de degradação de TBZ (Adaptado de MOURA, 2017).

