

AZIZA KAMAL GENENA

**TRATAMENTO DE EFLUENTE AGROINDUSTRIAL
CONTENDO COMPOSTOS PERSISTENTES POR MEIO DOS
PROCESSOS DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO, FENTON,
FOTO-FENTON, FOTO-PEROXIDAÇÃO E OZONIZAÇÃO**

FLORIANÓPOLIS - SC

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**TRATAMENTO DE EFLUENTE AGROINDUSTRIAL
CONTENDO COMPOSTOS PERSISTENTES POR MEIO DOS
PROCESSOS DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO, FENTON,
FOTO-FENTON, FOTO-PEROXIDAÇÃO E OZONIZAÇÃO**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

AZIZA KAMAL GENENA

**Engenheira de Alimentos, 2002 – UFSC
Mestre em Engenharia de Alimentos, 2005 - UFSC**

Orientador: Prof. Dr. rer. nat. Humberto Jorge José
Co-orientadora: Prof^a Dr^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Co-orientador: Prof. Dr. rer. nat. Horst Friedrich Schröder

FLORIANÓPOLIS

2009

Aos que amo

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por toda força e realizações desta minha vida.

Agradeço especialmente ao meu orientador, Prof. Humberto J. José pela orientação, contribuição científica, e, sobretudo por entender e respeitar as limitações humanas. Ainda, e não menos importante, agradeço-lhe pela oportunidade oferecida em desenvolver parte do doutorado na Alemanha, a qual me trouxe um grande e precioso crescimento profissional e especialmente pessoal.

Agradeço imensamente à Prof.^a Regina F.P.M. Moreira, pela co-orientação, disponibilidade, apoio e incentivo, e pelas preciosas sugestões de grande ajuda no decorrer de todo o trabalho.

Agradeço ao Prof. Horst Fr. Schröder, da Universidade Tecnológica de Aachen (RWTH-Aachen, Alemanha), pela oportunidade de desenvolver o doutorado-sandwich em seu laboratório, e, pela valiosa contribuição e dedicação.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química que de alguma forma colaboraram com minha formação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Ensino Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de doutorado e doutorado-sandwich.

Ao Edevilson (CPGENQ) um agradecimento muito carinhoso por tudo, por todo apoio, incentivo, preocupação, dedicação, agradeço por ele ser uma pessoa única, maravilhosa, e especialmente importante pra mim.

Aos colegas do LEMA agradeço pelo companheirismo durante os anos de realização do trabalho, e em especial a todos aqueles que colaboraram para o desenvolvimento do trabalho. Um agradecimento muito carinhoso a todos aqueles que se tornaram grandes, especiais e queridos amigos, e sabem quem são.

A todos os meus amigos, que sempre me incentivaram, especialmente nos momentos mais difíceis, por estarem sempre presentes, e por me dirigirem palavras certas nos momentos de desânimo e de dúvidas.

Um especial agradecimento e com todo meu amor é para minha mãe e para minha irmã Samia. A elas devo minhas conquistas e, acima de tudo, a própria vida.

Por fim, neste trabalho, alguns colaboraram o tempo todo, outros em algum intervalo de tempo. Também houve aqueles que em um breve momento me brindaram com uma idéia, uma pergunta ou simplesmente um sorriso. Agradeço a todos.

"Os desafios podem ser os degraus numa escada ou pedras no caminho.
Depende de como você os encara".
(Frank A. Clark)

SUMÁRIO

Lista de Figuras	9
Lista de Tabelas	12
SIMBOLOGIA	13
RESUMO	16
ABSTRACT	18
1 – Introdução	20
2 – Objetivo	22
2.1 – Objetivo principal	22
2.2 – Objetivos específicos	22
3 – Revisão Bibliográfica	23
3.1 – Compostos persistentes	23
3.2 – Tratamento de efluentes	24
3.2.1 – Processo de Coagulação-Floculação	25
3.2.2 – Processos de Oxidação	26
3.2.2.1 – Ozônio	26
3.2.2.2 – Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	28
3.2.2.3 – Radiação ultravioleta (UV)	29
3.2.2.4 – Processos de oxidação avançada (POA's)	29
3.2.2.4.1 – Processo de foto-peroxidação (H ₂ O ₂ /UV)	30
3.2.2.4.2. – Processo Fenton e foto-Fenton	31
3.3 – Toxicidade	32
3.4 – Análise de substâncias específicas	33
3.4.1 Cromatografia	33
3.5 – Legislação	36
3.6 – Considerações Gerais	37
4 – Materiais e Métodos	38
4.1 – Efluente de estudo	39
4.2 – Padrões e reagentes químicos	39

4.3 – Reatores utilizados nos ensaios experimentais	40
4.3.1 – Reator químico I	40
4.3.2 – Reator químico II	42
4.4 – Processos de tratamento do efluente	42
4.4.1 – Coagulação-Floculação	44
4.4.2 – Foto-peroxidação	44
4.4.3 – Fenton e Foto-Fenton	45
4.5 – Processos de tratamento do imazalil	45
4.5.1 – Foto-Fenton	45
4.5.1.1 – Identificação dos produtos de degradação	46
4.5.1.2 – Cinética de degradação do imazalil	46
4.5.2 – Ozonização	47
4.5.2.1 – Soluções estoque de ozônio	48
4.5.2.2 – Identificação dos Produtos de Degradação	48
4.5.2.3 – Cinética de degradação do IMZ	48
4.6 – Toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i>	49
4.7 – Métodos Analíticos	51
4.7.1 – Peróxido de Hidrogênio Residual	52
4.7.2 – Extração em Fase Sólida (SPE)	52
4.7.3 – Métodos Cromatográficos	53
4.7.3.1 – Condições de cromatografia líquida (LC)	53
4.7.3.2 – Sistemas e análises LC/MS e MS ⁿ	54
5 – Resultados e Discussão	55
5.1 – Efluente de estudo	55
5.2 – Efeito da composição do efluente em seu tratamento	56
5.3 – Tratamento físico-químico e químico do efluente	59
5.3.1 – Definição dos parâmetros de operação	60
5.3.2 – Avaliação da eficiência dos diferentes tratamentos	62
5.4 – Identificação dos compostos presentes no efluente	65
5.4.1 – Análise do imazalil	66

5.5 – Degradação do imazalil	70
5.5.1 – Processo Foto-Fenton.....	71
5.5.1.1 – Identificação dos produtos de degradação.....	71
5.5.1.1.1 – Composto A.....	72
5.5.1.1.2 – Composto B.....	77
5.5.1.1.3 – Composto C.....	81
5.5.1.1.4 – Composto D.....	85
5.5.1.2 – Evolução temporal dos produtos de degradação	89
5.5.1.3 – Toxicidade.....	90
5.5.1.4 – Estudo cinético de degradação do IMZ	92
5.5.1.4.1 – Efeito da concentração de Fe^{2+}	95
5.5.1.4.2 – Efeito da concentração de H_2O_2	96
5.5.2 – Ozonização.....	100
5.5.2.1 – Identificação dos produtos de degradação.....	100
5.5.2.1.1 – Composto E	102
5.5.2.1.2 – Composto F	106
5.5.2.1.3 – Composto G.....	110
5.5.2.1.4 – Composto H.....	113
5.5.2.2 – Mecanismo da reação	117
5.5.2.3 – Toxicidade.....	118
5.5.2.4 – Estudo cinético de degradação do IMZ.....	119
5.5.2.4.1 – Razão estequiométrica.....	119
5.5.2.4.2 – Método de competição cinética	120
6 – Conclusões.....	124
7 – Sugestões	127
8 – Referências.....	128
9 – Anexo.....	139

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas ressonantes da molécula de ozônio (Silva, 2006).....	27
Figura 2 – Fluxograma das etapas do trabalho.	38
Figura 3 – Ponto de coleta do efluente de incubatório de aves.....	39
Figura 4 – Estrutura e massa molar do pesticida imazalil.	40
Figura 5 – Esquema representativo do reator utilizado nos experimentos de coagulação-floculação, Fenton, foto-Fenton e foto-peroxidação (Santos e Rezende, 2002).....	41
Figura 6 – Investigação da variação de matéria orgânica, em termos de DQO, no efluente do incubatório de aves por um período de 48 h.	55
Figura 7 – Detecção do IMZ por LC/APCI/MS em modo de ionização positiva. (a) Cromatograma de íons totais – TIC. (b) Cromatograma de massa extraída para o IMZ. (c) Espectro de massa do pico detectado para o IMZ.....	66
Figura 8 – Exemplo de averiguação da presença e número de átomos de cloro presentes na molécula alvo. (a) Espectro de massas do pico identificado para o imazalil. (b) Simulação do espectro de distribuição isotópica padrão para a fórmula química do IMZ.....	67
Figura 9 – Espectros de massa com os principais fragmentos de íons obtidos por meio de análises de MS ⁿ (n = 1, 2, 3 e 4) do composto IMZ.....	69
Figura 10 – Estruturas propostas ao imazalil e aos fragmentos obtidos por meios de análises MS ⁿ	70
Figura 11 – Cromatograma de íons totais (TIC) e cromatogramas de massa extraída para os picos detectados no modo de ionização positiva, para os <i>Compostos A, B, C e D</i>	72
Figura 12 – Interface do <i>software XCalibur</i> gravada quando da investigação do pico identificado a um tempo de retenção (RT) de 9,13 min (<i>Composto A</i>).	74
Figura 13 – Espectros de massa com os principais fragmentos de íons obtidos por meio de análises de MS ⁿ do <i>Composto A</i>	76
Figura 14 – Caracterização do <i>Composto A</i>	77
Figura 15 – Interface do <i>software XCalibur</i> gravada quando da investigação do pico identificado a um tempo de retenção (RT) de 8,17 min (<i>Composto B</i>).	78
Figura 16 – Espectros de massa com os principais fragmentos de íons obtidos por meio de análises de MS ⁿ do <i>Composto B</i>	80
Figura 17 – Caracterização do <i>Composto B</i>	80

Figura 18 – Interface do <i>software XCalibur</i> gravada quando da investigação do pico identificado a um tempo de retenção (RT) de 8,61 min (<i>Composto C</i>).....	82
Figura 19 – Espectros de massa com os principais fragmentos de íons obtidos por meio de análises de MS ⁿ do <i>Composto C</i>	84
Figura 20 – Caracterização do <i>Composto C</i>	85
Figura 21 – Interface do <i>software XCalibur</i> gravada quando da investigação do pico identificado a um tempo de retenção (RT) de 9,41 min (<i>Composto D</i>).....	86
Figura 22 – Espectros de massa com os principais fragmentos de íons obtidos por meio de análises de MS ⁿ do <i>Composto D</i>	88
Figura 23 – Caracterização do <i>Composto D</i>	89
Figura 24 – Curso do tempo dos mais representativos subprodutos (área dos picos) obtidos durante a degradação do imazalil por tratamento foto-Fenton.....	89
Figura 25 – Evolução da toxicidade como função do tempo de tratamento foto-Fenton.....	91
Figura 26 – Decomposição do IMZ por tratamento foto-Fenton em função do tempo de reação.....	92
Figura 27 – Representação gráfica da concentração de IMZ e do logaritmo natural da razão entre a concentração inicial de pesticida e a concentração temporal <i>versus</i> tempo, para o Exp. 17.....	94
Figura 28 – Variação da taxa, r_{IMZ} , como uma função da concentração de Fe ²⁺	95
Figura 29 – Variação da taxa, r_{IMZ} , como uma função da concentração de oxidante (H ₂ O ₂).....	96
Figura 30 – Variação da taxa de reação, r_{IMZ} , em função da variação proporcional entre oxidante e catalisador, mantendo-se a concentração de pesticida constante.....	98
Figura 31 – Representação gráfica de $\ln r_{IMZ} / C_{IMZ}$ <i>versus</i> $\ln C_{H_2O_2}$ para determinação da ordem da reação com relação ao oxidante.....	99
Figura 32 – Cromatograma de íons totais (TIC) no modo de ionização positiva (a) e negativa (g) para amostra de IMZ não tratada. TIC para ionização positiva (b) e negativa (h) para amostra de IMZ tratada. Cromatogramas de massa extraída para o (c) imazalil e, para os compostos (d) E, (e) F, (f) G e (i) H. ...	101
Figura 33 – Interface do <i>software XCalibur</i> gravada quando da investigação do pico identificado a um tempo de retenção (RT) de 6,17 min (<i>Composto E</i>).....	103
Figura 34 – Espectros de massa com os principais fragmentos de íons obtidos por meio de análises de MS ⁿ do <i>Composto E</i>	105
Figura 35 – Caracterização do <i>Composto E</i>	106
Figura 36 – Interface do <i>software XCalibur</i> gravada quando da investigação do pico identificado a um tempo de retenção (RT) de 10,06 min (<i>Composto F</i>).....	107
Figura 37 – Espectros de massa com os principais fragmentos de íons obtidos por meio de análises de MS ⁿ do <i>Composto F</i>	109

Figura 38 – Caracterização do <i>Composto F</i>	110
Figura 39 – Interface do <i>software XCalibur</i> gravada quando da investigação do pico identificado a um tempo de retenção (RT) de 6,03 min (<i>Composto G</i>).....	111
Figura 40 – Espectros de massa com os principais fragmentos de íons obtidos por meio de análises de MS ⁿ do <i>Composto G</i>	112
Figura 41 – Caracterização do <i>Composto G</i>	113
Figura 42 – Interface do <i>software XCalibur</i> gravada quando da investigação do pico identificado a um tempo de retenção (RT) de 11,69 min (<i>Composto H</i>).....	114
Figura 43 – Espectros de massa com os principais fragmentos de íons obtidos por meio de análises de MS ⁿ do <i>Composto H</i>	116
Figura 44 – Caracterização do <i>Composto H</i>	117
Figura 45 – Mecanismo de formação dos compostos E e F proposto via ataque direto do O ₃ no IMZ....	117
Figura 46 – Evolução da toxicidade como função do tempo de ozonização.	118
Figura 47 – Determinação pelo método competitivo da constante cinética da taxa de reação para a ozonização do IMZ.....	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potencial de oxidação para vários oxidantes (US Peroxide, 2008).....	26
Tabela 2 – Condições operacionais aplicadas ao tratamento do efluente para estudo da estabilidade operacional em função da variação do efluente.....	42
Tabela 3 – Parâmetros operacionais aplicados no tratamento foto-Fenton do IMZ	47
Tabela 4 – Análises para caracterização do efluente bruto e tratado	51
Tabela 5 – Características das amostras de efluente coletadas a diferentes tempos	56
Tabela 6 – Valores de remoção de DQO em função dos parâmetros aplicados no tratamento do efluente pelo processo de coagulação-floculação.....	56
Tabela 7 – Valores de remoção de DQO em função dos parâmetros aplicados no tratamento do efluente pelos processos Fenton-M e foto-Fenton-M.....	57
Tabela 8 – Valores de remoção de DQO em função dos parâmetros aplicados no tratamento do efluente pelo processo de foto-peroxidação	58
Tabela 9 – Caracterização do efluente coletado para estudo comparativo entre os tratamentos	59
Tabela 10 – DQO em função da concentração de coagulante no processo de coagulação-floculação	60
Tabela 11 – Remoção de DQO em função da concentração de oxidante aplicada ao processo	61
Tabela 12 – Caracterização do efluente submetido a diferentes tratamentos	62
Tabela 13 – Porcentagem de remoção de alguns parâmetros em função do tratamento aplicado	63
Tabela 14 – Lista de compostos identificados por LC/MS no efluente em estudo.....	65
Tabela 15 – Parâmetros operacionais aplicados às reações foto-Fenton, e respectivos valores de r_{IMZ}	94
Tabela 16 – Exemplos de constantes cinéticas de 2º ordem da taxa para reação do O_3 com pesticidas....	123

SIMBOLOGIA

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

APCI – Ionização Química a Pressão Atmosférica (*Atmospheric Pressure Chemical Ionization*)

(±) – modo de ionização positiva e/ou negativa

CBZ – carbamazepina

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CID – Dissociação Induzida por Colisão (*Collision Induced Dissociation*)

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CP – composto

DBO₅ – demanda bioquímica de oxigênio

DIN – Instituto Alemão de Padronização (*Deutsches Institut für Normung*)

DQO – demanda química de oxigênio

DQO/DBO₅ – razão indicativa de biodegradabilidade

EC₅₀ – concentração estimada para imobilizar 50% de *Daphnia magna*

EC₅₀ (24 h) – concentração estimada para imobilizar 50% de *Daphnia magna* após 24 h de exposição

EC₅₀ (48 h) – concentração estimada para imobilizar 50% de *Daphnia magna* após 48 h de exposição

FATMA – Fundação do Meio Ambiente

FD – fator de diluição para *Daphnia magna*

HCD – Dissociação Colisional por Energia Superior (*Heated Capillary Dissociation*)

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IMZ – imazalil

ISO – Organização Internacional para Padronização (*International Organization for Standardization*)

LC – Cromatografia Líquida (*Liquid Chromatography*)

LC/MS – Cromatografia Líquida acoplada a Espectrometria de Massas (*Liquid Chromatography coupled to Mass Spectrometry*)

LC/MSⁿ – Cromatografia Líquida acoplada a Espectrometria de Massas *Tandem* (*Liquid Chromatography coupled to Tandem-Mass Spectrometry*)

m/z – razão entre a massa e a carga de um íon

MS – espectrometria de massas (*Mass Spectrometry*)

MSⁿ – espectrometria de massas *tandem* (*Tandem-Mass Spectrometry*)

NDIR – detecção não-dispersiva com infra-vermelho (*Nondispersive Infrared Sensor*)

NTU – unidade nefelométrica de turbidez (*Nephelometric Turbidity Units*)

OECD – Organização para Co-operação Econômica e Desenvolvimento (*Organisation for Economic Co-operation and Development*)

•OH – radical hidroxilo

pH – potencial hidrogeniônico

POA – processo de oxidação avançada

POP – poluente orgânico persistente

RDBE – duplas ligações e anéis equivalentes (*Ring and Double-Bond Equivalents*)

RT – tempo de retenção (*Retention Time*)

SPE – extração em fase sólida (*Solid Phase Extraction*)

STD – sólidos totais dissolvidos

t-BuOH – *tert*-butanol

TIC – cromatograma de íons totais (*Total Ion Chromatogram*)

TN – nitrogênio total (*Total Nitrogen*)

TOC – carbono orgânico total (*Total Organic Carbon*)

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos EUA (*United States Environmental Protection Agency*)

UV – ultravioleta

C_{CBZ} – concentração de carbamazepina a um tempo t

C_{IMZ} – concentração de imazalil a um tempo t

C_{O_3} – concentração de ozônio a um tempo t

$C_{H_2O_2}$ – concentração de peróxido de hidrogênio a um tempo t

C_{OH} – concentração de radicais hidroxilo a um tempo t

C_{CP} – concentração de um determinado composto a um tempo t

C_{CBZ}^0 – concentração inicial de carbamazepina

C_{IMZ}^0 – concentração inicial de imazalil

$C_{O_3}^0$ – concentração inicial de ozônio

C_{CP}^0 – concentração inicial de um determinado composto

k_{CBZ} – constante cinética global da taxa de desaparecimento da carbamazepina

k_{IMZ} – constante cinética global da taxa de desaparecimento do imazalil

$k_{O_3,IMZ}$ – constante cinética global da taxa de desaparecimento do ozônio para o imazalil

$k_{O_3,CBZ}$ – constante cinética global da taxa de desaparecimento do ozônio para a carbamazepina

k_{OH} – constante da taxa de reação

z_{CBZ} – razão estequiométrica para reação entre carbamazepina e ozônio

z_{IMZ} – razão estequiométrica para reação entre imazalil e ozônio

r_{IMZ} – taxa de reação do imazalil

t – tempo

α – ordem da reação com relação ao oxidante

RESUMO

Os efluentes gerados nos mais diversos segmentos de indústrias contêm uma série de compostos orgânicos e, dentre eles, substâncias químicas altamente perigosas, os chamados compostos persistentes de difícil degradação, também conhecidos como recalcitrantes, altamente prejudiciais ao meio-ambiente e que apresentam elevada toxicidade e bioacumulação. Esses compostos não são degradados nos sistemas de tratamento biológico normalmente aplicados nas indústrias, o que faz com que seja de fundamental importância que as indústrias busquem formas de melhorar a qualidade de seus efluentes por meio de modificações no processo ou nos sistemas de tratamento utilizados. Os processos de oxidação química e oxidação avançada têm se destacado como forte alternativa para o tratamento desses efluentes que contêm compostos persistentes.

No presente trabalho, o efluente de estudo foi originário de um incubatório de aves e contém uma série de compostos persistentes. Numa primeira etapa, o efluente foi caracterizado e submetido a diferentes tipos de tratamento físico-químicos, como a coagulação-floculação, Fenton, foto-Fenton e foto-peroxidação. Dentre os processos investigados, o tratamento do efluente pelo processo foto-Fenton foi o que se mostrou mais adequado, resultando nas melhores eficiências de remoção de matéria orgânica, de aproximadamente 92% DQO.

Posteriormente, o efluente foi submetido a análises de cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (LC/MS), onde a presença de compostos persistentes foi investigada. Dentre os compostos detectados, confirmou-se a presença no efluente de um composto organoclorado, o pesticida imazalil, que é um fungicida utilizado nas atividades de limpeza da indústria, sobre o qual não há dados na literatura relacionados ao seu tratamento e degradação, sendo, portanto, definido como composto alvo desta etapa do trabalho. A cinética de degradação do pesticida imazalil pelo processo de oxidação avançada, foto-Fenton foi estudada. Paralelamente, investigou-se o tratamento do imazalil pelo processo de ozonização, em uma faixa de pH determinada, onde *tert*-butanol (*t*-BuOH) foi utilizado como agente seqüestrante de radicais hidroxilo, para que se pudesse avaliar a ação do ataque direto do ozônio molecular sobre o imazalil. Procederam-se, para ambos os processos, aos estudos de investigação, detecção e identificação dos produtos de degradação resultantes desses

processos oxidativos, pelo emprego de LC/MSⁿ (cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas *tandem*), bem como a avaliação da toxicidade causada por eles. Para cada processo detectou-se a presença de quatro produtos de degradação, antes desconhecidos, cujas estruturas foram elucidadas. As análises de toxicidade resultaram em um decréscimo na toxicidade no decorrer de ambos os tratamentos, indicando que os produtos de degradação formados não são mais tóxicos que sua molécula original, o imazalil.

O presente trabalho resultou em uma importante contribuição por apresentar opções de tratamento para efluentes que contêm compostos persistentes, e em especial pelo estudo de degradação do pesticida imazalil, composto não estudado até então e, identificação de produtos de degradação originados nesses tratamentos, antes desconhecidos.

ABSTRACT

Wastewaters generated in several industrial segments contain a large number of organic compounds, chemicals substances highly dangerous and non-biodegradable. Among them are the so-called persistent compounds, also known as recalcitrant, highly damaging to the environment, presenting high toxicity and bioaccumulation. These compounds are not degraded in biological treatment systems typically used in industries. It is vital that the industry seeks ways to improve the quality of its effluent through changes in treatment systems. Chemical oxidation and advanced oxidation have been highlighted as strong alternatives for the treatment of wastewater containing compounds of difficult degradation.

In the present work, the studied wastewater was produced by an incubatory of birds, and contains several persistent compounds. Firstly the wastewater was submitted to different types of physical-chemical treatments as coagulation-flocculation, Fenton, photo-Fenton and photo-peroxidation. The wastewater treatment process by photo-Fenton reaction was the most appropriate, resulting in better removal efficiency of organic matter, approximately 92% of COD.

The wastewater was submitted to analysis by liquid chromatography coupled to mass spectrometry (LC/MS) with the objective of investigating the presence of persistent compounds. Among the investigated compounds, the presence of an organochloride, the pesticide imazalil, was confirmed. This is a fungicide used in the industry for sanitization. There are no reports in the literature related to its treatment and degradation. Thus, it was the target compound in this stage of work. Studies on the degradation kinetics of imazalil by photo-Fenton oxidative process were carried out. In parallel, the imazalil treatment by ozonation process was investigated at a determined pH range, where *tert*-butanol (*t*-BuOH) was used as an $\cdot\text{OH}$ scavenger to secure that the study was focused only on the direct attack of imazalil by molecular ozone. For both processes, investigation, detection and identification of by-products were carried out, applying analytical techniques of LC/MS and LC/MSⁿ (liquid chromatography coupled to tandem-mass spectrometry). The assessment of the toxicity induced by these byproducts was also investigated. For each process of oxidative treatment, four degradation products not yet known were detected and their structures were elucidated. The toxicity analysis resulted in a decrease of toxicity along the time for both

treatments, indicating that the by-products were not more toxic than their parent molecule.

This work achieved an important contribution by presenting options for the treatment of wastewaters with persistent compounds, in particular for the degradation of pesticide imazalil, which was not studied before. In addition the identification of degradation products not yet described was possible.

1 – INTRODUÇÃO

Os efluentes gerados nas indústrias dos mais diversos segmentos são ricos em matéria orgânica, da qual parte é persistente de difícil degradação ou recalcitrante, e, apesar da maioria das indústrias possuírem sistemas para tratamento dos efluentes, muitas vezes esses sistemas não são capazes de remover os compostos persistentes presentes, os quais podem se acumular no ambiente ou serem tóxicos aos organismos aquáticos.

Como a legislação ambiental tem se tornado mais restritiva a cada dia, é de fundamental importância que as indústrias busquem formas de melhorar a qualidade de seus efluentes por meio de modificações no processo ou nos sistemas de tratamento utilizados.

Os sistemas de tratamento de efluentes mais utilizados nas indústrias são os tratamentos biológicos, principalmente lagoas aeradas, processos anaeróbicos e lodos ativados, que são muito eficientes na remoção da matéria orgânica biodegradável, mas que apresentam limitações para a remoção da matéria orgânica recalcitrante. Devido a essa limitação surgiram novas tecnologias capazes de aumentar a eficiência dos atuais processos de tratamento.

Processos físico-químicos e químicos, como a coagulação-floculação e a oxidação, são processos que podem melhorar os esquemas correntes de tratamento. Dentre as tecnologias de oxidação destacam-se os processos de oxidação avançada (POA), que são processos químicos de tratamento que se baseiam na formação de espécies químicas altamente reativas, como o radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), que é capaz de oxidar qualquer molécula orgânica. Os POA's podem ser utilizados sozinhos ou combinados com outros tipos de tratamento.

A identificação de compostos persistentes nas diversas matrizes ambientais é de extrema importância para a avaliação da contaminação de cada ambiente. Durante o tratamento por oxidação química, os poluentes orgânicos passam por uma série de oxidações e transformações espontâneas. Alguns parâmetros convencionais de qualidade de água podem ser usados para avaliar a efetividade do processo, como o carbono orgânico total (TOC), demanda química de oxigênio (DQO), entre outros. Entretanto, não fornecem uma informação direta sobre a identidade dos compostos e dos produtos de degradação e a segurança da água tratada. Conseqüentemente, as análises dos compostos e seus produtos de degradação (subprodutos) usando técnicas

analíticas de cromatografia, como a cromatografia líquida (LC) acoplada com espectrometria de massas (MS), têm crescido e se tornado um artifício em estudos recentes (Ternes, 2001; Debska *et al.*, 2004).

Esse trabalho teve como objetivo a aplicação de diferentes tipos de tratamentos químicos e físico-químicos, em um efluente que apresenta uma série de compostos persistentes em sua composição. O trabalho justifica-se, portanto, pela grande e atual importância do estudo da degradação desse grupo e compostos de difícil degradação, os compostos persistentes ou recalcitrantes e, opções para o tratamento desses compostos.

2 – OBJETIVO

2.1 – Objetivo principal

Esse trabalho teve como objetivo principal a aplicação de diferentes tipos de tratamentos físico-químicos e químicos em um efluente agroindustrial o qual contém compostos persistentes.

2.2 – Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram:

- ✓ Caracterizar o efluente do incubatório de aves;
- ✓ Investigar o processo mais adequado para o tratamento do efluente;
- ✓ Identificar os compostos persistentes presentes nesse efluente por técnicas analíticas de LC/MS;
- ✓ Definir o composto persistente alvo do estudo;
- ✓ Investigar a formação de produtos de degradação durante a oxidação do composto alvo, nos processos de ozonização e foto-Fenton e, identificá-los pelo emprego de técnicas de LC/MS e LC/MSⁿ;
- ✓ Avaliar a evolução da toxicidade relativa durante a oxidação do composto alvo por meio dos tratamentos de oxidação (foto-Fenton e ozonização);
- ✓ Investigar a cinética de degradação do composto alvo pelos processos foto-Fenton e ozonização.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Compostos persistentes

Durante décadas de intenso progresso científico e tecnológico, a humanidade concentrou sua criatividade e seus esforços no desenvolvimento e produção de novos compostos químicos, destinados a satisfazer as necessidades de subsistência e de manutenção da saúde de uma população em crescimento exponencial. As grandes indústrias gastam fortunas na síntese de todos os tipos possíveis de novos compostos orgânicos, com o intuito de serem utilizadas como fármacos, plásticos, corantes, detergentes, inseticidas, etc.

A crescente contaminação de sistemas de água com compostos químicos industriais, que são lançados no meio ambiente, faz com que a poluição química de águas naturais já tenha se tornado uma grande preocupação pública em quase todas as partes do mundo, pois representa uma série de efeitos desconhecidos a longo prazo sobre a vida aquática e na saúde humana (Loos *et al.*, 2009).

Existe uma série de compostos orgânicos, de uso variado, possuindo fórmulas químicas distintas, que foram agrupados como POP's (Poluentes Orgânicos Persistentes) em função do conjunto de seus efeitos indesejáveis no meio ambiente e na saúde humana. Os POP's podem ser definidos como um grupo de substâncias químicas altamente perigosas e de difícil degradação, formadas por compostos químicos orgânicos semelhantes aos seres vivos; apresentam elevada toxicidade e bioacumulação (Zhang *et al.*, 2007). Deste modo tornam-se um perigo para os seres humanos e para o meio ambiente, podendo ser encontrados até décadas após sua liberação em diferentes regiões do planeta, pois têm capacidade de dispersão global muito grande, isto é, migração de regiões quentes para regiões frias.

Incubatórios de aves geram efluentes principalmente no processo de lavagem de equipamentos e utensílios e, portanto, uma série de compostos persistentes pode estar presente nesse efluente, sejam fármacos fornecidos às aves por meio de rações e excretados por elas através da urina, bem como agentes sanitizantes e pesticidas utilizados na limpeza e desinfecção do ambiente de trabalho, que atingem o efluente após seu uso. Esses compostos são complexos e geralmente de difícil degradação.

Pesticidas organoclorados, dentre eles o imazalil, são típicos poluentes orgânicos persistentes (POP's), que são alvo de preocupação mundial devido à sua persistência, bioacumulação, e os potenciais impactos negativos sobre o homem e os animais (Zhang *et al.*, 2007; Guan *et al.*, 2009). Pesticidas têm sido detectados em efluentes desde o ano de 1950 (Fernández-Alba *et al.*, 2002). Para proteger o ambiente e controlar a poluição, agências ambientais no Brasil têm estabelecido severas restrições na qualidade dos efluentes os quais as indústrias são permitidas descartar em cursos de água (Del Nery *et al.*, 2007).

Como os processos biológicos convencionais, aeróbicos e anaeróbicos, comumente aplicados no tratamento do efluente nos incubatórios de aves são incapazes de agir como uma barreira eficaz sobre alguns compostos persistentes, é necessário introduzir tecnologias adicionais de tratamento avançado de efluentes em áreas onde um problema de poluição por compostos persistentes tem sido identificado ou é previsto. Essas tecnologias consistem principalmente de técnicas convencionais de separação de fase, ou métodos que destroem os contaminantes (oxidação/redução química). Obviamente, métodos baseados na destruição química, quando adequadamente desenvolvidos, promovem uma completa degradação dos poluentes, considerando que as técnicas físico-químicas convencionais como a coagulação-floculação, promovem somente a separação de fase deixando um conseqüente problema de disposição final (Fernández-Alba *et al.*, 2002). Os processos de oxidação avançada (POA's) têm recentemente emergido como uma importante classe de tecnologia para a oxidação e destruição, em águas e efluentes, de uma vasta faixa de poluentes orgânicos persistentes (Ikehata *et al.*, 2006; Agustina *et al.*, 2005).

3.2 – Tratamento de efluentes

Processos biológicos de tratamento de efluentes oferecem geralmente um menor custo por unidade de volume de efluente tratado ou por kg de DQO removida, e são, portanto, a escolha preferida das indústrias para o tratamento de efluentes. Porém, compostos persistentes não são biodegradados pelos organismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento, sendo então, lançados nos corpos aquáticos receptores. Devido ao efeito de acumulação, os compostos persistentes podem atingir concentrações superiores à dose letal para alguns organismos, como invertebrados e

peixes, levando à ocorrência de morte. Além disso, seus efeitos carcinogênicos e mutagênicos eventualmente podem ser observados em humanos como resultados da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (Almeida *et al.*, 2004). Tal capacidade de remoção ou destruição dos compostos persistentes é apresentada pelos processos físico-químicos e químicos (Raj e Quen, 2005). A fundamentação teórica desses processos será abordada de forma sucinta, pois este é um tópico que vêm sendo discutido em vários trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/UFSC).

3.2.1 – Processo de Coagulação-Floculação

Esse processo tem por objetivo aglomerar as impurezas que se encontram em suspensão (ou em estado coloidal) e algumas que se encontram dissolvidas, em partículas maiores que possam ser removidas por decantação ou filtração. Este fenômeno de aglomeração ocorre devido a duas ações distintas:

1) Uma desestabilização onde, por adição de produtos químicos (coagulantes) neutralizam-se as forças elétricas superficiais e anulam as forças repulsivas (coagulação). Os coagulantes são compostos, geralmente de ferro ou alumínio, capazes de produzir hidróxidos gelatinosos insolúveis e englobar as impurezas.

2) Uma aglomeração dos colóides neutralizados até a formação de flocos mais densos que sedimentam a uma velocidade adequada. Esta aglomeração é facilitada pela agitação suave, porém completa, para facilitar o contato dos flocos uns com os outros sem, contudo, quebrá-los. Esta é chamada de floculação (Cardoso, 2003).

Como agentes coagulantes são utilizados sais de alumínio e ferro. As dosagens dos coagulantes variam em grande escala para maximizar a eficiência de remoção dos poluentes, usando doses mínimas no pH ótimo (Amuda e Alade, 2006). Atualmente uma grande preocupação tem sido dedicada aos sais de alumínio pelo fato de que a disposição do lodo formado é um sério problema ambiental, já que o alumínio é um elemento tóxico para plantas e microrganismos. Os sais de ferro, muito utilizados para o tratamento de água, reagem de forma a neutralizar cargas negativas dos colóides e proporcionam a formação de hidróxidos insolúveis de ferro. A formação de flocos é mais rápida, devido à alta massa molar desse elemento, comparada ao do alumínio. Assim, os flocos são mais densos, e o tempo de sedimentação é reduzido

significativamente (Pavanelli, 2001). Polímeros podem ser utilizados como coadjuvantes na etapa de floculação (Sena, 2005).

A coagulação-floculação é considerada como um processo de tratamento primário, e que não degrada os compostos, apenas os transfere de fase, e por isso não pode ser utilizada como tratamento único de efluentes que contêm compostos persistentes. O processo de coagulação-floculação, que se encontra descrito em detalhes em Furlan (2008), tem sido utilizado para o tratamento de água potável e de efluentes industriais, tanto como etapa de pré-tratamento como etapa de tratamento terciário, em uma variedade de efluentes industriais, como os provenientes da indústria têxtil, do processamento de carnes e peixes e das indústrias de bebidas (Stephenson e Duff, 1996; Al-Malack *et al.*, 1999; Sena, 2005; Amuda e Amoo, 2007).

3.2.2 – Processos de Oxidação

Segundo Gogate e Pandit (2004a), as tecnologias de oxidação podem ser classificadas como processos de oxidação química (por exemplo, o uso direto de ozônio ou peróxido de hidrogênio) e, processos de oxidação avançada – POA's (por exemplo, os processos Fenton, foto-Fenton e foto-peroxidação), e esses processos têm um elevado potencial para degradar, seja parcialmente ou totalmente, compostos persistentes que não são degradados em sistemas biológicos de tratamento.

3.2.2.1 – Ozônio

Muitos métodos de oxidação utilizando ozônio têm sido empregados para a destruição de poluentes orgânicos tóxicos e persistentes (Gong *et al.*, 2008) devido ao seu elevado potencial oxidativo (Tabela 1).

Tabela 1 – Potencial de oxidação para vários oxidantes (US Peroxide, 2008)

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (eV)
Flúor	3,00
Radical Hidroxilo (\bullet OH)	2,80
Ozônio	2,10
Peróxido de Hidrogênio	1,80
Dióxido de Cloro	1,50
Cloro	1,40

A configuração triangular da molécula de ozônio forma um ângulo de ligação de $116^{\circ}49'$ entre os três átomos de oxigênio. A estrutura da molécula pode ser considerada como híbrida de ressonância de quatro formas mesómeras, como apresentado na Fig. 1.

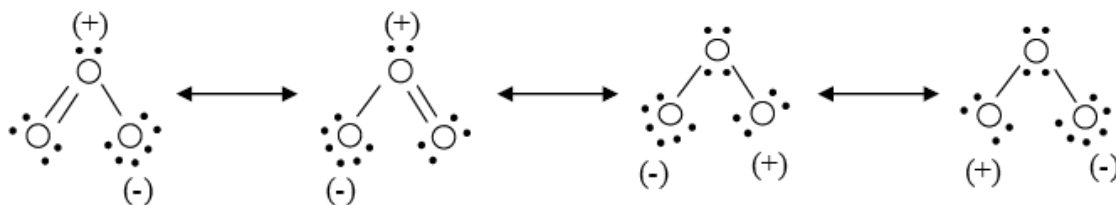


Figura 1 – Estruturas ressonantes da molécula de ozônio (Silva, 2006).

Devido à instabilidade do ozônio, aproximadamente 3s na fase gasosa, o que impede sua armazenagem, torna-se necessária sua geração *in situ*. Ozônio pode ser produzido por três diferentes técnicas: exposição do O_2 à luz ultravioleta, eletrólise do ácido perclórico e descarga eletroquímica. Dentre os diferentes processos de produção apresentados, o que utiliza descarga elétrica (também conhecido por efeito corona) é o mais utilizado pela maioria dos ozonizadores comerciais, principalmente pelo fato de se obter maior taxa de conversão do oxigênio em ozônio. Os recentes avanços nos sistemas de geração de ozônio têm diminuído a energia requerida para sua produção, resultando numa considerável redução nos custos envolvidos para sua aplicação, o que vem tornando a utilização deste processo bastante atrativa (Almeida *et al.*, 2004).

A oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos durante a ozonização pode ocorrer via ozônio molecular (reação direta - predominante em meio ácido ou neutro) ou radical hidroxilo (reação indireta - predominante em meio alcalino), embora na prática haja contribuição dos dois mecanismos (Bollyky e Siler, 1989). A reação direta é atribuída a compostos que contêm ligações do tipo $C=C$, grupos funcionais específicos (OH , CH_3 , OCH_3) e átomos que apresentam densidade de carga negativa (N, P, O e S). A reação indireta é não seletiva, sendo capaz de promover um ataque a compostos orgânicos 10^6 - 10^9 vezes mais rápido que conhecidos agentes oxidantes, como o H_2O_2 e o próprio O_3 . Entretanto, cada uma das espécies oxidantes assume diferentes graus de importância, em função da aplicação específica do ozônio. Enquanto processos de desinfecção ocorrem predominantemente via ozônio molecular, processos de oxidação podem ocorrer tanto por meio do ozônio molecular como do radical hidroxilo (Almeida *et al.*, 2004). A cinética de decomposição do ozônio é geralmente simplificada como

uma reação de primeira ordem com relação à concentração de ozônio (López-López *et al.*, 2007).

Para que se possa estudar a formação de produtos através da reação exclusiva com o ozônio molecular, é comum adicionar ao meio reacional um composto capaz de capturar estes radicais, a fim de remover os radicais hidroxilo das reações de oxidação. O *tert*-butanol (*t*-BuOH) é um dos principais compostos utilizados como seqüestrante de radicais (Hoigné e Bader, 1983). A reação do ozônio por via direta ou molecular representa a ação direta da molécula de ozônio com outras moléculas orgânicas ou inorgânicas, e estas reações são consideradas como muito seletivas (Kunz *et al.*, 2002).

Em escala mundial, o número de estações de tratamento de água que utilizam a ozonização é cada vez maior, não só para a realização da desinfecção primária, como também para a realização de uma ou mais atividades de oxidação (Melo-Filho, 2006). A ozonização pode ser empregada para diversos fins como desinfecção bactericida e inativação viral; remoção de substâncias orgânicas, tais como materiais húmicos, pesticidas, detergentes e fenóis; remoção de precursores de trihalometanos; auxiliar de coagulação; remoção de cor, sabor e odor; oxidação de ferro e manganês solúveis; destruição de algas; entre outros.

3.2.2.2 – Peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂) é um forte oxidante e sua aplicação no tratamento de vários poluentes inorgânicos e orgânicos é bem estabelecida. Contudo, o H₂O₂ sozinho não é efetivo em altas concentrações de certos contaminantes devido às baixas velocidades de reações a razoável concentração de H₂O₂ (Neyens e Baeyens, 2003).

O H₂O₂ pode ser empregado tanto na forma isolada quanto na combinada. A escolha da metodologia depende das necessidades do processo. A razão para sua vasta aplicação deve-se ao fato de apresentar seletividade quando tratado sob determinadas condições experimentais. Assim, controlando-se a temperatura, concentração, tempo de reação, adição ou não de catalisadores, o H₂O₂ pode ser utilizado para oxidar um determinado poluente mesmo na presença de outro, ou originar diferentes produtos de oxidação para uma mesma espécie oxidável.

3.2.2.3 – Radiação ultravioleta (UV)

Normalmente este método é usado para desinfecção de água sendo pouco estudado para a degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes líquidos. Este método é baseado no fornecimento de energia na forma de radiação ultravioleta, a qual é absorvida por moléculas de compostos persistentes que passam para estados mais excitados e tem suficiente tempo para promover as reações (Esplugas *et al.*, 2002).

Radiação UV pode atacar e decompor algumas moléculas orgânicas pela quebra de ligações e geração de radicais livres, mas usualmente ocorre a baixas velocidades. A combinação da radiação UV com vários oxidantes pode resultar em uma decomposição muito efetiva dos poluentes (Goi e Trapido, 2002), podendo ser usada como um modo complementar da degradação dos compostos orgânicos com sistemas de oxidação avançados, como por exemplo, os tratamentos foto-Fenton e foto-peroxidação, onde a luz UV resulta em um aumento na eficiência do processo.

3.2.2.4 – Processos de oxidação avançada (POA's)

Tratamentos utilizando poderosos oxidantes como o ozônio e o peróxido de hidrogênio estão cada vez mais sendo incorporados nas estações de tratamento de efluentes. Além desses oxidantes em sua forma natural, processos que usam a sua combinação com outros reagentes também são empregados. Estes tratamentos são chamados de Processos Oxidativos Avançados (POA's).

Os POA's são baseados na geração do radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) – que tem alto poder oxidante – e podem promover a degradação de vários compostos poluentes de maneira rápida e não-seletiva conduzindo a mineralização parcial ou completa do contaminante (Hirvonen *et al.*, 1996).

Os POA's apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar:

1. Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
2. Tem forte poder oxidante, com rápida cinética de reação;
3. São capazes de mineralizar os contaminantes e não formar subprodutos, se quantidades adequadas de oxidante for utilizada;
4. Geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada;
5. Possibilitam o tratamento *in situ*.

O grupo de trabalho do Laboratório de Energia e Meio-Ambiente (LEMA) da Universidade Federal de Santa Catarina tem desenvolvido, em parceria com o Instituto da Universidade Técnica de Aachen (ISA/RWTH-Aachen), uma série de estudos voltados à aplicação de POA's no tratamento de efluentes de diferentes segmentos industriais. Dentre esses trabalhos, efluentes provenientes de indústrias de couro foram estudados por Schrank (2003) e Sauer (2006), onde obteve-se uma eficiente degradação do efluente de curtume pelos processos Fenton e H_2O_2/UV . O tratamento de efluente frigorífico foi estudado por Luiz *et al.* (2008), onde a aplicação do processo H_2O_2/UV como tratamento terciário resultou em uma eficiente opção de tratamento. Os processos Fenton e H_2O_2/UV foram aplicados com sucesso no tratamento terciário de efluente de incubatório de aves (Genena *et al.*, 2006). Os processos H_2O_2/UV , Fenton e foto-Fenton mostraram-se eficientes no tratamento terciário de efluentes com compostos farmacêuticos (Tambosi *et al.*, 2008).

3.2.2.4.1 – Processo de foto-peroxidação (H_2O_2/UV)

O processo combinado entre H_2O_2/UV é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente, devido à maior produção de radicais hidroxilo. A absorção de fótons UV pelo peróxido de hidrogênio o faz dissociar-se em radicais hidroxilo, os quais reagem rapidamente e não-seletivamente com a maioria dos compostos orgânicos (Legrini *et al.*, 1993, Rodriguez *et al.*, 2000).

Segundo Gogate e Pandit (2004b), baixos pH's de operação, geralmente na faixa de 2,5 e 3,5 são usualmente preferidos para a combinação da técnica de fotólise UV acoplada com peróxido de hidrogênio, e o valor exato é dependente dos contaminantes em questão.

Em excesso de peróxido de hidrogênio e com altas concentrações de $\bullet OH$, acontecem reações competitivas que produzem um efeito inibitório para a degradação, e, além disso, os radicais $\bullet OH$ são suscetíveis de recombinar-se, de modo que radicais $\bullet OH$ são consumidos, e diminui-se a probabilidade de oxidação. Portanto, deve-se determinar em cada caso a quantidade ótima de H_2O_2 para evitar um excesso que poderia retardar a degradação.

Por ser um processo de fácil manuseio, que resulta em significativa remoção de DQO a relativamente rápido tempo de reação, o sistema H_2O_2/UV é um dos POA's

mais freqüentemente aplicados para o tratamento de poluentes tóxicos e perigosos encontrados nas águas e efluentes (Alaton *et al.*, 2002).

3.2.2.4.2. – Processo Fenton e foto-Fenton

O sistema de oxidação baseado no reagente Fenton (peróxido de hidrogênio na presença de sais de ferro) tem sido usado no tratamento de substâncias orgânicas e inorgânicas (Gogate e Pandit, 2004a). Segundo Neyens e Baeyens (2003), processos de tratamento de efluentes com reação Fenton são conhecidos com sendo muito efetivos na remoção da maioria dos poluentes orgânicos perigosos da água.

O processo Fenton baseia-se na geração de radicais hidroxilo a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio catalisada por íons ferrosos (Fe^{2+}), em condição ácida (Walling e Kato, 1971). Íons férricos Fe^{+3} também podem reagir com H_2O_2 em uma reação chamada Fenton-modificado, regenerando íons ferrosos Fe^{+2} e assim suportando o processo Fenton (Pérez *et al.*, 2002).

Pelo caráter coagulante dos íons ferro, o processo Fenton pode ter função dupla de oxidação e coagulação-floculação. Portanto, geralmente o processo de oxidação avançada conhecido como Fenton é composto de quatro etapas: ajuste de pH, reação de oxidação, neutralização e precipitação. Sendo assim, compostos orgânicos são removidos em dois estágios: oxidação e coagulação (Kang e Hwang, 2000).

Dos parâmetros operacionais para um processo Fenton, tem-se que:

(I) O pH ótimo de reação em geral é próximo de 3, na maioria dos casos (Tang e Huang, 1996) e portanto é recomendado como o pH de operação. A um pH menor que 2,5 ocorre a formação de $(\text{Fe(II)(H}_2\text{O)})^{2+}$, que reage mais lentamente com peróxido de hidrogênio, produzindo uma menor quantidade de radicais hidroxilo e reduzindo a eficiência de degradação (Gallard *et al.*, 1998). A um pH maior que 4, a velocidade de decomposição de H_2O_2 decresce porque diminuem as espécies de ferro livre na solução devido a formação de complexos de ferro com a matéria orgânica e devido também à precipitação de hidróxidos de ferro (Lin e Lo, 1997). Além disso, sabe-se que o potencial de oxidação de radicais $\bullet\text{OH}$ diminui com um aumento no pH (Kwon *et al.*, 1999);

(II) Geralmente a velocidade de degradação aumenta com um aumento na concentração de íons ferrosos (Lin e Lo, 1997). Porém, uma grande quantidade de ferro no meio reacional acarretará um aumento na quantidade de sais de ferro inutilizáveis

que contribuirá no aumento da quantidade de sólidos totais dissolvidos (STD) do efluente, e, além disso, pode causar toxicidade. Portanto, aconselha-se o uso de mínima concentração de ferro no meio reacional, mas que seja suficiente para catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio; e,

(III) A concentração de H_2O_2 representa o papel mais crucial na eficiência total do processo de degradação. A eficiência de degradação aumenta com um aumento na dosagem de H_2O_2 (Lin e Peng, 1995) até uma determinada concentração na qual o H_2O_2 , presente em grandes quantidades, passa a atuar como um seqüestrador de radicais hidroxilo, e, portanto, não é recomendado que se use H_2O_2 em excesso.

O processo que combina a aplicação de radiação UV a uma reação de Fenton é chamado de foto-Fenton e pode produzir uma maior eficiência de degradação, pois a fotólise do H_2O_2 contribui para a aceleração na produção de radicais hidroxilo ($\bullet OH$). A reação foto-Fenton já tem sido usada com sucesso para a decomposição de compostos orgânicos (Fallmann *et al.*, 1999, Gernjak *et al.*, 2003). As concentrações de catalisador (Fe^{2+}) e oxidante (H_2O_2) que têm sido usadas, variam em função da natureza do composto orgânico a ser degradado (Evgenidou *et al.*, 2007).

3.3 – Toxicidade

Um inconveniente muitas vezes encontrado nos processos de degradação de compostos é a geração de intermediários tóxicos, ou ainda mais tóxicos que sua molécula mãe, o que torna necessário o acompanhamento do processo através da realização de testes de toxicidade (Bila *et al.*, 2005). Análises físico-químicas podem quantificar substâncias, mas nada dizem sobre seus efeitos biológicos. Os ensaios de toxicidade, por sua vez, determinam o potencial tóxico de um agente químico ou de uma mistura complexa, nos quais os efeitos destes poluentes são mensurados através da resposta de organismos vivos.

A bactéria luminescente *Vibrio fischeri* e o invertebrado aquático *Daphnia magna* são organismos-teste comumente utilizados em ensaios de toxicidade aguda, sendo que, a *Daphnia magna* é um microcrustáceo comum no meio aquático usado como alimento na criação de peixes, e é a espécie-teste mais usada no mundo em testes de toxicidade devido à sua sensibilidade e eficiência nos testes. *Daphnia magna* foi selecionada e adaptada nas metodologias normatizadas por instituições internacionais

como ISO, USEPA, OECD e DIN, e nacionais como CETESB, ABNT e IBAMA. Seu ciclo biológico é curto, reproduz-se por partenogênese e é de fácil manejo no laboratório, prestando-se para a execução de testes de toxicidade tanto aguda como crônica (Rauco, 2002).

Santa Catarina foi o primeiro estado brasileiro a estabelecer limites de toxicidade para diferentes categorias de efluente, segundo a portaria 017/02 da Fundação do Meio Ambiente (FATMA).

3.4 – Análise de substâncias específicas

A identificação de compostos persistentes nas diversas matrizes ambientais é de extrema importância para a avaliação da contaminação de cada ambiente e da eficiência dos processos de tratamento empregados. Alguns parâmetros convencionais de qualidade de água podem ser usados para avaliar a efetividade do processo, como o carbono orgânico total, demanda química de oxigênio, entre outros. Entretanto, não fornecem uma informação direta sobre a identidade dos produtos de degradação e a segurança da água tratada. Conseqüentemente, as análises dos compostos e seus produtos de degradação usando técnicas analíticas de cromatografia têm crescido e se tornado um artifício em estudos recentes (Ternes, 2001; Debska *et al.*, 2004).

3.4.1 Cromatografia

A cromatografia é essencialmente um método físico de separação em que os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases, uma estacionária e outra móvel através da primeira. A distinção entre os principais métodos cromatográficos é feita em termos das propriedades da fase móvel. Deste modo podemos citar os seguintes tipos de cromatografia:

- Cromatografia Gasosa ou GC – a fase móvel é um gás inerte, normalmente azoto, hélio ou hidrogênio;
- Cromatografia líquida ou LC – a fase móvel é um líquido de baixa viscosidade. Embora existam vários solventes, três deles são mais utilizados: água, metanol e acetonitrila (Peres, 2002);

- Cromatografia supercrítica ou SFC – A fase móvel é um fluido, geralmente o dióxido de carbono;
- Cromatografia em camada fina ou TLC – a fase estacionária é um sólido (sílica ou alumina) depositado em camada fina e uniforme sobre um suporte sólido inerte.

A cromatografia líquida é uma importante técnica utilizada em análises ambientais, especialmente na análise de efluentes industriais e, em combinação com a espectrometria de massas, permite a caracterização e identificação dos compostos presentes (Clement *et al.*, 1995, Richardson e Ternes, 2005). Lopez de Alda *et al.* (2003) apresentaram métodos de LC/MS e LC/MSⁿ para determinação de surfatantes e farmacêuticos em águas. Numerosos métodos de LC/MS têm sido desenvolvidos também para a análise de pesticidas em amostras ambientais (Ferrer e Barcelo, 1998, Aguera e Fernandez-Alba, 1998).

A informação obtida de um ensaio cromatográfico é dada num cromatograma, isto é, um registro da concentração ou da massa dos componentes da amostra em função do tempo. A partir de um cromatograma pode-se obter: uma indicação da complexidade da amostra com base no número de picos, informação qualitativa com base na posição na determinação da posição dos picos e informação quantitativa com base no valor do integral da variação da concentração do componente em função do tempo (área do pico).

A cromatografia pode ser associada a outras técnicas analíticas, assumindo especial importância a técnica de espectrometria de massa, com vantagens acrescidas em termos de identificação e sensibilidade.

O espectrômetro de massas é um instrumento que permite determinar a massa molar de compostos eletricamente carregados, ou íons previamente formados. Estes íons são selecionados de acordo com a razão massa-carga (m/z), sendo m a massa em u (massa atômica unificada), definida como 1/12 da massa de um átomo do isótopo de ¹²C, o qual foi designado como 12 u por convenção.

A análise de um composto em um espectrômetro de massas segue alguns passos: introdução da amostra, ionização das moléculas, passagem por um analisador de massas que separa os íons formados de acordo com a razão m/z , detector que “conta” os íons e transforma o sinal em corrente elétrica, onde a magnitude do sinal elétrico em função da m/z é convertida por um processador de dados proporcionando um espectro de massas correspondente.

A espectrometria de massas *tandem* (MSⁿ) é uma ferramenta que auxilia na elucidação da estrutura de compostos. Como citado acima, os compostos detectados em um espectro de massas são eletricamente carregados ou ionizados. Essa técnica de MSⁿ consiste no isolamento de um composto ionizado, e fragmentação deste. Novos fragmentos de íons são gerados, os quais podem ser novamente isolados e fragmentados. Essa etapa se dá enquanto os fragmentos de íons apresentarem sinal suficiente para isolamento e fragmentação. Obtêm-se assim fragmentos de íons cada vez menores, tornando mais fácil a proposição das estruturas desses fragmentos. A partir dessas estruturas formadas, a estrutura do composto original pode ser definida.

De forma geral, pode-se resumir a investigação e/ou identificação de compostos em uma amostra proveniente, por exemplo, de uma matriz ambiental, como segue.

1. Investigação da presença de substâncias específicas. Para investigar se uma determinada substância ou composto está presente em uma amostra, compara-se esta amostra com uma solução contendo o padrão da substância investigada. Para tal, prepara-se uma solução contendo esse padrão e então, tanto a amostra em estudo, como a solução preparada com o padrão do composto investigado, são submetidas à análise de LC/MS. A confirmação da presença do composto na amostra em estudo é feita pela comparação entre os cromatogramas e espectros de massas obtidos para a amostra em estudo e para a solução contendo o padrão do composto investigado.

2. Identificação de compostos em uma amostra. Quando o objetivo é a identificação dos compostos presentes em uma amostra, sem que haja um grupo determinado de substâncias a ser investigado, prossegue-se com a submissão dessa amostra à análise por LC/MS. O cromatograma obtido para a amostra é comparado ao cromatograma do branco (solução contendo apenas os solventes/eluentes utilizados na análise, sem a amostra). Quando algum pico é identificado no cromatograma da amostra, se este também estiver presente no cromatograma do branco, este pico é referente a algum composto utilizado como solvente/eluente nas análises de LC/MS. Ao contrário, se for detectado no cromatograma da amostra em estudo algum pico não detectado no cromatograma do branco, este pico refere-se a identificação/detecção de um composto na amostra investigada. A partir do pico detectado no cromatograma e do espectro de massa relativo a este pico, pode-se identificar o composto a partir da comparação com um banco de dados. Se o pico detectado for referente a um composto

antes desconhecido, e que, portanto, não faz parte do banco de dados, o procedimento para identificação e elucidação da estrutura desse composto é descrito a seguir.

3. Identificação de compostos desconhecidos. A partir da detecção do pico, segue-se com a análise do seu espectro de massa (MS ou MS¹), o qual apresenta o fragmento de íon referente ao pico e a razão massa-carga (m/z) deste. Com o auxílio de ferramentas como, por exemplo, o *software* XCalibur®, é possível identificar a fórmula química referente ao valor de m/z do pico detectado. Uma vez obtida a fórmula química, prossegue-se com a etapa de elucidação da estrutura do composto.

4. Elucidação da estrutura de um composto. Para tal utiliza-se a técnica da espectrometria de massas *tandem*, reportada anteriormente. O fragmento de íon referente ao pico detectado (citado na etapa 3) é isolado e fragmentado, resultando em um novo espectro de massas (MS²), com novos fragmentos de íons. Esses podem ser novamente isolados e fragmentados (MS³), e assim consecutivamente. Dessa forma, fragmentos de íon cada vez menores vão sendo obtidos. Quanto menor um composto (fragmento), mais simples se torna a proposição da estrutura deste e, a partir das estruturas propostas aos fragmentos, é possível elucidar a estrutura do composto original.

3.5 – Legislação

A legislação ambiental vigente em Santa Catarina, que rege o lançamento de efluentes nos corpos receptores, é reportada pelas seguintes bases legais:

- Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA):
 - RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357 (17/03/2005). Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.
 - RESOLUÇÃO CONAMA Nº 397 (03/04/2008). Altera o inciso II do § 4o e a Tabela X do § 5o, ambos do art. 34 da Resolução CONAMA Nº 357.

- Fundação do Meio Ambiente (FATMA):
 - PORTARIA N° 017/02 FATMA (18/04/2002). Estabelece os Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências.
- DECRETO ESTADUAL do Governo do Estado de SC N° 14.250 (05/06/1981). Regulamenta dispositivos da Lei n° 5.793, de 15 de outubro de 1980, referentes à proteção e a melhoria da qualidade ambiental.

3.6 – Considerações Gerais

Os efluentes industriais de forma geral apresentam elevada quantidade de matéria orgânica e, parte desta é constituída de compostos persistentes de difícil degradação. Há uma crescente preocupação voltada para o tratamento desses compostos, que são perigosos, tóxicos e se acumulam ao longo dos anos e, portanto, são compostos perigosos aos organismos vivos e ao meio ambiente.

A identificação de compostos persistentes nas diversas matrizes ambientais é de extrema importância na avaliação da contaminação de um determinado ambiente. Os métodos cromatográficos, especialmente os métodos LC/MS e LC/MSⁿ são artifícios que vêm cada vez mais sendo utilizados para este fim.

A legislação ambiental que rege os padrões de lançamentos de efluentes nos corpos receptores de água tem se tornado cada vez mais restritiva e por isso as indústrias vêm buscando formas para tratar seus efluentes, de forma a enquadrá-los nos padrões exigidos por lei.

Os processos de tratamento biológico são os mais empregados na maioria das indústrias e, apesar de serem os processos que apresentam menor custo dentre os processos de tratamento de águas e efluentes, são incapazes de agir na degradação de compostos persistentes. Como há a necessidade de degradação desse grupo de compostos, como alternativas de tratamento surgem os processos físico-químicos, como a coagulação-floculação, e os processos de oxidação química e avançada, que vêm sendo utilizados com sucesso na remoção e destruição de uma série de compostos persistentes como fármacos, desinfetantes, entre outros.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os procedimentos e métodos analíticos empregados nos testes de laboratório para o tratamento do efluente e do pesticida imazalil. Os experimentos relacionados ao efluente de incubatório de aves foram realizados no Laboratório de Energia e Meio Ambientes (LEMA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC, Brasil), e, os experimentos relacionados ao pesticida imazalil foram realizados no “Institut für Siedlungswasserwirtschaft” da Universidade Técnica de Aachen (ISA/RWTH-Aachen) na Alemanha. Na Fig. 2 é apresentado um fluxograma geral dos estudos realizados.

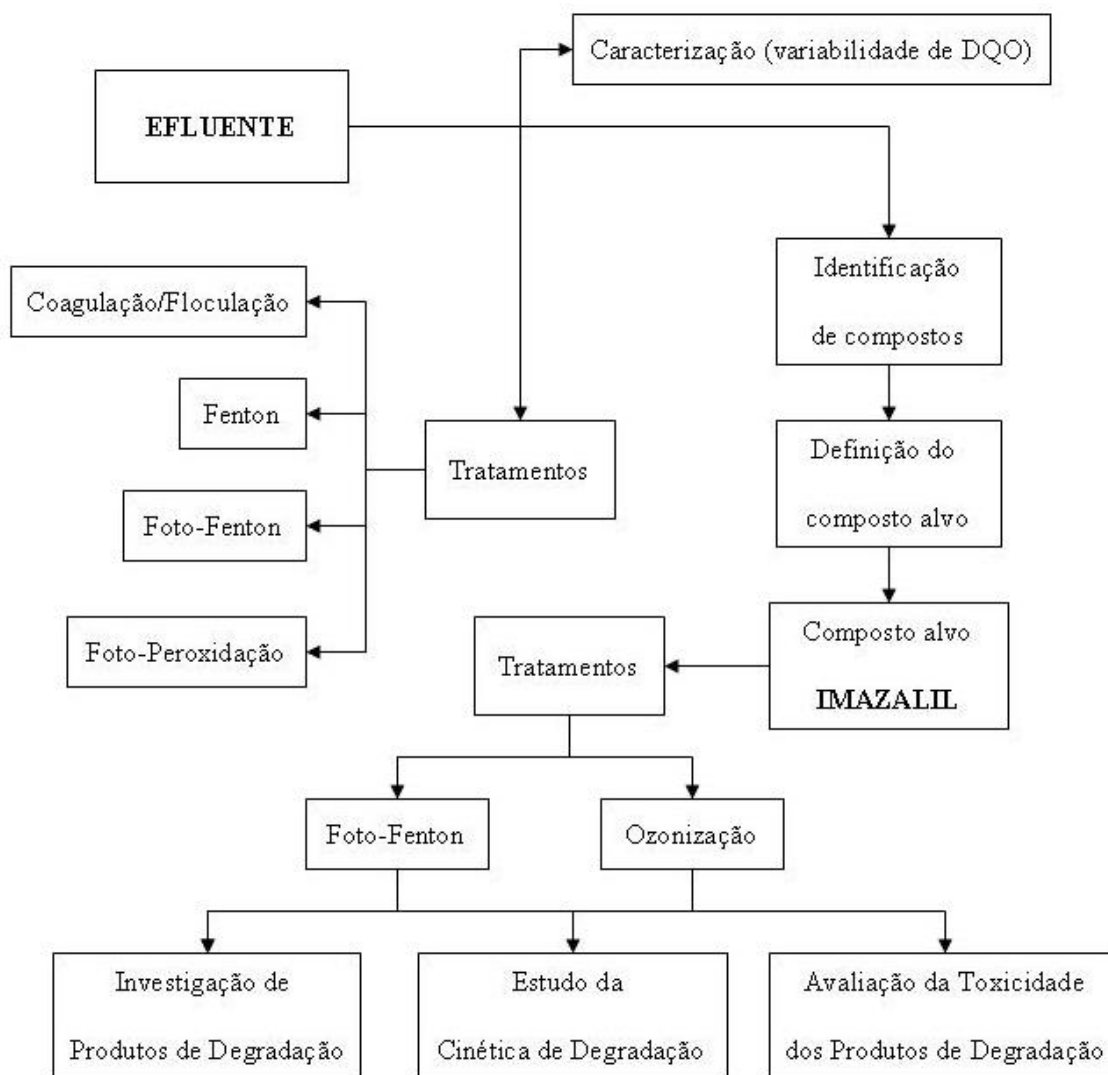


Figura 2 – Fluxograma das etapas do trabalho.

4.1 – Efluente de estudo

Nesse estudo utilizou-se o efluente de um incubatório de aves, o qual contém compostos persistentes, coletado em uma indústria de processamento de aves do oeste do estado de Santa Catarina. Na estação de tratamento de efluentes (Fig. 3), após passar pelo peneiramento (I) e tanque de equalização (II), o efluente foi coletado manualmente (III) em bombonas de polietileno, que foram transportadas até o LEMA (UFSC), onde foram mantidas congeladas até sua utilização.



Figura 3 – Ponto de coleta do efluente de incubatório de aves.

4.2 – Padrões e reagentes químicos

Para os experimentos realizados no Brasil (LEMA/UFSC), utilizou-se sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) da CSM Produtos Químicos Ltda., sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) da Vetec, e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) da Degussa Brasil Ltda. (50% m/v). Todos os demais reagentes utilizados, da Merck, para ajuste de pH e realização das análises, eram de pureza analítica.

Na Alemanha, imazalil (IMZ – Fig. 4), carbamazepina (CBZ) e *tert*-butanol (*t*-BuOH) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Alemanha) com pureza superior a 99%. Sulfito de sódio anidro (98% pureza) foi adquirido da Fluka. Peróxido de hidrogênio

(solução de 30% H₂O₂) e sulfato de ferro (II) heptahidratado (FeSO₄.7H₂O) foram adquiridos da Merck. Todos os outros produtos químicos, como eluentes e solventes, foram da maior pureza analítica disponível comercialmente. Utilizou-se água Milli-Q (Millipore - Milli-Q[®] Water Purification System) em todos os experimentos e na preparação de soluções estoque.

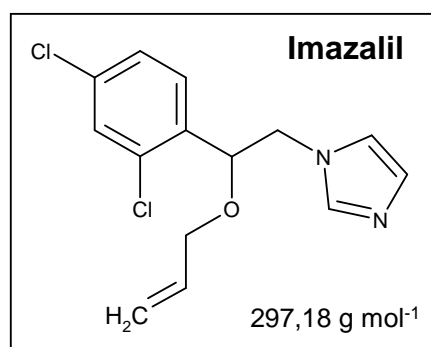


Figura 4 – Estrutura e massa molar do pesticida imazalil.

4.3 – Reatores utilizados nos ensaios experimentais

4.3.1 – Reator químico I

Todos os experimentos para o tratamento do efluente ou do imazalil, exceto os experimentos de ozonização, foram conduzidos em reatores químicos, cujo esquema representativo é apresentado na Fig. 5. Os reatores utilizados nos experimentos conduzidos tanto no Brasil (LEMA/UFSC) como na Alemanha (ISA/RWTH-Aachen) são similares e foram descritos de forma conjunta, fazendo-se menção, quando necessário, das diferenças existentes entre cada reator.

Os reatores (Heraeus), com capacidade de 400 mL (Brasil) ou 800 mL (Alemanha), operaram em modo batelada. Quando experimentos fotoquímicos eram conduzidos (foto-Fenton e H₂O₂/UV), como fonte UV de 254 nm utilizou-se: (a) Brasil: uma lâmpada UV (Heraeus), com intensidade de luz de 4,04 x 10⁻⁴ einsteins min⁻¹ (Sauer, 2002) e pressão média de mercúrio de 150 W; (b) Alemanha: uma lâmpada UV monocromática (254 nm) TNN 15/32 (Heraeus) de 15 W de potência, com intensidade de luz de 8,864 x 10⁻⁵ einsteins min⁻¹, determinada pelo método actinométrico com ferrioxalato de potássio (Murov *et al.*, 1993). É importante mencionar que, apesar das

lâmpadas utilizadas nos tratamentos fotoquímicos do efluente (Brasil) e do pesticida imazalil (Alemanha) não apresentarem a mesma intensidade luminosa, utilizaram-se essas lâmpadas disponíveis já que o objetivo não era a comparação entre o tratamento do efluente e do pesticida. A lâmpada UV fechada em um tubo de quartzo era posicionada dentro e no centro de um reator cilíndrico de vidro como fonte de luz. O tubo de quartzo era encamisado, de forma que água pudesse circular ao redor do reator para manter a temperatura do reator constante (25°C) por meio de um recirculador de água controlado por um termostato. Antes de cada teste, água destilada (Brasil) ou Milli-Q (Alemanha) era colocada para circular na parte interna (camisa externa à lâmpada UV) e externa do reator, com a lâmpada UV ligada, até o equilíbrio do sistema, quando se substituiu a água da parte externa pela mistura reacional, e o conteúdo era continuamente misturado pelo uso de um agitador magnético.

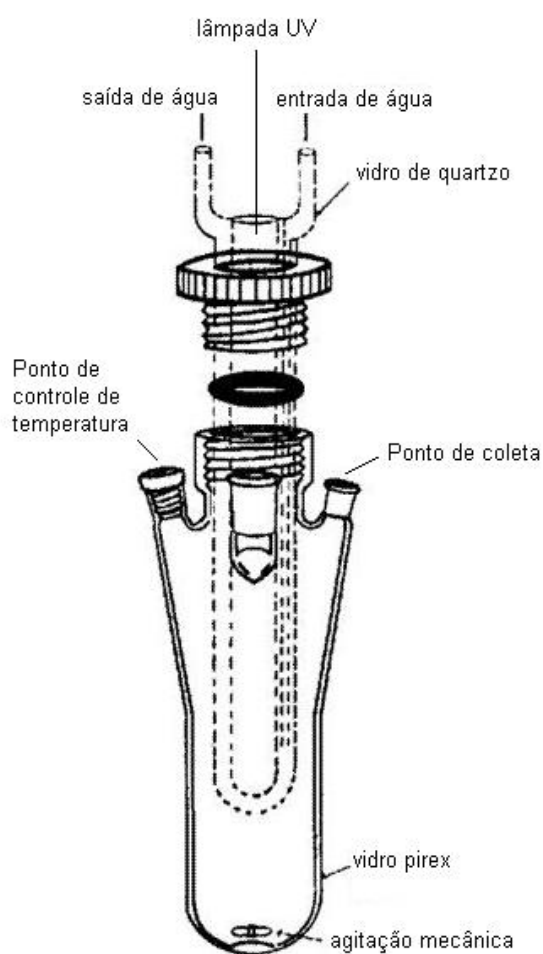


Figura 5 – Esquema representativo do reator utilizado nos experimentos de coagulação-floculação, Fenton, foto-Fenton e foto-peroxidação (Santos e Rezende, 2002).

4.3.2 – Reator químico II

Os ensaios de ozonização foram conduzidos em um reator tipo béquer com capacidade de 400 mL que operou em modo batelada e foi mantido sob agitação pelo uso de um agitador magnético.

4.4 – Processos de tratamento do efluente

Todos os tratamentos relacionados ao efluente do incubatório de aves foram conduzidos no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC – Brasil). O efluente foi submetido a processos físico-químicos e químicos de tratamento para avaliação (a) da estabilidade operacional em função da variação na composição do efluente; e, (b) definição do processo de tratamento adequado ao efluente.

Para a primeira etapa de estudo do efluente, na qual a estabilidade operacional dos tratamentos em função da variação da composição do efluente foi investigada, as condições operacionais aplicadas a cada tratamento estão apresentadas na Tabela 2. Para os processos Fenton e foto-Fenton-modificado, o $\text{pH}_{\text{REAÇÃO}}$ foi fixado em $3,0 \pm 0,2$ e, o $\text{pH}_{\text{COAGULAÇÃO}}$ em $7,0 \pm 0,2$.

Tabela 2 – Condições operacionais aplicadas ao tratamento do efluente para estudo da estabilidade operacional em função da variação do efluente

Parâmetros variáveis de operação					
Coagulação		Fenton e Foto-Fenton (modificado)		Foto-peroxidação	
Fe^{3+} (mg L ⁻¹)	$\text{pH}_{\text{REAÇÃO}}$	$\frac{H_2O_2}{DQO}$ $\left(\frac{\text{mg}H_2O_2 \cdot L^{-1}}{\text{mg}O_2 \cdot L^{-1}}\right)$	Fe^{3+} (mg L ⁻¹)	$\frac{H_2O_2}{DQO}$ $\left(\frac{\text{mg}H_2O_2 \cdot L^{-1}}{\text{mg}O_2 \cdot L^{-1}}\right)$	$\text{pH}_{\text{REAÇÃO}}$
90	4,0±0,2	2,0	180	2,0	8,0±0,2
90	6,0±0,2	2,0	120	2,0	5,0±0,2
90	7,0±0,2	1,0	120	2,0	3,0±0,2
90	11,0±0,2	0,5	120	1,0	3,0±0,2
30	6,0±0,2	2,0	60	0,5	3,0±0,2
180	6,0±0,2	-	-	-	-

Na segunda etapa de estudo do efluente, para a definição dos parâmetros de operação ótimos ao tratamento do efluente em cada processo estudado, as condições operacionais foram variadas e avaliadas como segue.

Coagulação-floculação. Procedeu-se primeiramente a avaliação do pH de coagulação, na qual a concentração de Fe^{2+} foi fixada em 100 mg L^{-1} e variou-se o pH de coagulação na faixa de 7 a 11, e o pH ideal foi definido qualitativamente em função da melhor formação de flocos, avaliada visualmente. Para avaliação da concentração ótima de agente coagulante ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), o pH foi fixado em $9,0 \pm 0,2$ e, variou-se a concentração de Fe^{2+} na faixa de 90 a 130 mg L^{-1} . O parâmetro de definição da concentração ótima de agente coagulante foi a eficiência na remoção de DQO resultante de cada condição testada.

Fenton e foto-Fenton. Em função de dados apresentados na literatura (Tang e Huang, 1996), o $\text{pH}_{\text{REAÇÃO}}$ foi fixado em $3,0 \pm 0,2$. De acordo com experimentos prévios realizados no laboratório, foram fixados o $\text{pH}_{\text{COAGULAÇÃO}}$ de $9,0 \pm 0,2$ e, a razão molar de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 0,2$, para a determinação da quantidade de catalisador (Fe^{2+}) utilizada. A concentração de oxidante (H_2O_2) ideal foi determinada em função da eficiência de remoção de DQO para duas condições, nas quais as razões mássicas de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}_{\text{EFLUENTE}}$ de 1 e 2 foram avaliadas.

Foto-peroxidação. O $\text{pH}_{\text{REAÇÃO}}$ de $3,0 \pm 0,2$ foi fixado em função de ser um pH que favorece a fotólise do H_2O_2 (Gogate e Pandit, 2004b). Da mesma forma como para os processos Fenton e foto-Fenton, a concentração ideal de oxidante (H_2O_2) foi determinada em função da eficiência de remoção de DQO para duas condições, nas quais se aplicaram as razões mássicas de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}_{\text{EFLUENTE}}$ de 1 e 2.

Uma vez definidos os parâmetros operacionais ótimos para cada processo de tratamento do efluente, na seqüência, conduziram-se experimentos onde o efluente foi tratado nas condições ótimas, como segue.

Coagulação-Floculação:

- $[\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$;
- $\text{pH}_{\text{COAGULAÇÃO}} = 9,0 \pm 0,2$.

Fenton e foto-Fenton:

- $\text{pH}_{\text{REAÇÃO}} = 3,0 \pm 0,2$;
- $\text{pH}_{\text{COAGULAÇÃO}} = 9,0 \pm 0,2$;

- $[H_2O_2]$ determinada a partir da $DQO_{EFLUENTE}$, de forma a aplicar-se a razão mássica de $H_2O_2/DQO_{EFLUENTE} = 2$;
- $[Fe^{2+}]$ determinada a partir da $[H_2O_2]$, de forma a aplicar-se a razão molar de $Fe^{2+}/H_2O_2 = 0,2$.

Foto-peroxidação:

- $pH_{REAÇÃO} = 3,0 \pm 0,2$;
- $[H_2O_2]$ determinada a partir da $DQO_{EFLUENTE}$, de forma a aplicar-se a razão mássica de $H_2O_2/DQO_{EFLUENTE} = 2$.

As metodologias aplicadas para cada tratamento são descritas a seguir.

4.4.1 – Coagulação-Floculação

A mistura reacional (400 mL) para o tratamento de coagulação-floculação é constituída do efluente e do coagulante ($Fe_2(SO_4)_3$ ou $FeSO_4 \cdot 7H_2O$), onde fez-se a adição do efluente e do coagulante na concentração desejada, seguida do ajuste de pH, com NaOH ou H_2SO_4 , conforme o pH desejado. A mistura reacional foi alimentada ao reator, e submetida à agitação rápida por 3 min, para homogeneização da mesma, seguida por uma agitação lenta de por 1 h. A agitação foi então interrompida, e as amostras permaneceram em repouso por 1 h – tempo utilizado no processo de sedimentação dos flocos formados. Ao final do processo, após a separação do lodo, obtinha-se o efluente tratado.

4.4.2 – Foto-peroxidação

A foto-peroxidação é o processo no qual o efluente foi submetido ao tratamento com H_2O_2/UV . Para a preparação da mistura reacional, adicionou-se peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ao efluente, de forma a obter-se a concentração desejada de oxidante. O pH foi ajustado como desejado com NaOH ou H_2SO_4 . A mistura reacional (400 mL) foi alimentada ao reator, sendo mantida sob iluminação UV e agitação constante, e, ao final do tempo de reação de 1 h, obtinha-se o efluente tratado.

4.4.3 – Fenton e Foto-Fenton

Misturou-se efluente e a quantidade desejada de íons ferro. Na etapa preliminar do trabalho, de avaliação da variação do efluente, conduziram-se reações do tipo Fenton-modificado e foto-Fenton-modificado ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), em função de estudos que estavam sendo conduzidos no laboratório. Já na fase de estudo da eficiência dos tratamentos, a reação Fenton tradicional, com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, foi conduzida. Após a adição de íons ferro, procedeu-se ao ajuste do pH da mistura reacional (NaOH ou H_2SO_4), seguido da adição de H_2O_2 na concentração desejada. Para os processos fotoquímicos (foto-Fenton e foto-Fenton-modificado) adicionou-se a iluminação UV. Nesta primeira etapa – de oxidação química – a mistura reacional foi agitada durante 1 h e logo em seguida realizou-se a segunda etapa – de coagulação-floculação química – onde o pH da solução foi ajustado sob agitação para a faixa desejada, e então, a agitação foi interrompida, e a solução permaneceu por 1 h em repouso para sedimentação dos flocos formados (lodo). Ao final do processo, após a separação do lodo, obtinha-se o efluente tratado.

4.5 – Processos de tratamento do imazalil

Todos os tratamentos relacionados ao pesticida imazalil foram conduzidos no Laboratório do ISA da Universidade Técnica de Aachen (RWTH-Aachen – Alemanha). O pesticida imazalil, composto persistente presente no efluente do incubatório, foi submetido aos tratamentos oxidativos foto-Fenton e ozonização para os estudos de (a) investigação de sua degradação, da presença de produtos de degradação e identificação desses; (b) avaliação da evolução da toxicidade do efluente como uma função do tempo de tratamento, e, portanto, dos produtos de degradação gerados; e, (c) estudo cinético de degradação do imazalil.

4.5.1 – Foto-Fenton

O processo foto-Fenton aplicado no tratamento do pesticida imazalil (IMZ), seguiu o mesmo procedimento descrito anteriormente para o efluente, onde o pH de reação foi fixado como $3,0 \pm 0,2$, e o tempo de reação variou conforme o objetivo.

Periodicamente fez-se a retirada de amostras, que tiveram a reação interrompida pela adição de *t*-BuOH, um conhecido seqüestrante de radicais hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), adicionado em uma concentração molar 1000 vezes superior à do oxidante (H_2O_2). Por tratar-se de um composto puro, e considerando as baixas concentrações de composto e coagulante ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) utilizadas nos experimentos, na ordem de μM , não houve geração de lodo, e portanto, não procedeu-se à etapa de coagulação-floculação química ao fim da reação. As amostras foram submetidas para análises cromatográficas.

4.5.1.1 – Identificação dos produtos de degradação

Os experimentos para investigação dos produtos de degradação no tratamento foto-Fenton do IMZ foram conduzidos em triplicata para confirmação dos picos identificados. As reações foram realizadas conforme procedimento descrito acima, e utilizou-se uma concentração inicial de $33,7 \mu\text{M}$ (10 mg L^{-1}) de IMZ. A razão molar entre o IMZ e os demais reagentes de 1:10:2 para IMZ: H_2O_2 : Fe^{2+} foi aplicada. Uma vez que o tratamento foi iniciado, várias amostras foram periodicamente coletadas e imediatamente submetidas à análise de LC/MS e LC/MSⁿ para investigação da concentração de IMZ e investigação e identificação de potenciais produtos de degradação.

4.5.1.2 – Cinética de degradação do imazalil

Para o estudo da cinética de degradação do IMZ, realizou-se uma série de experimentos, nas quais soluções de IMZ foram submetidas ao tratamento foto-Fenton, variando-se as concentrações do catalisador Fe^{2+} e do oxidante H_2O_2 , a um pH reacional de $3,0 \pm 0,2$, ajustado com H_2SO_4 . Amostras foram retiradas periodicamente, em intervalos de 10 s no primeiro minuto de reação e, na seqüência, coletadas nos tempos de 80 s, 120 s, 180 s e 300s. As amostras coletadas eram submetidas à análise de LC/MS para a avaliação da variação na concentração de IMZ com o tempo. As condições operacionais empregadas no estudo cinético de degradação do IMZ estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros operacionais aplicados no tratamento foto-Fenton do IMZ

Exp.	Concentração			Razão Molar	
	IMZ (mg L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	$\frac{H_2O_2}{IMZ}$	$\frac{H_2O_2}{Fe^{2+}}$
1	0,500	2,000	0,000	35	-
2	0,500	2,000	0,075	35	44
3	0,500	2,000	0,100	35	33
4	0,500	2,000	0,325	35	10
5	0,500	2,000	0,650	35	5
6	0,500	2,000	1,350	35	2
7	0,500	-	0,100	-	-
8	0,500	0,060	0,100	1	1
9	0,500	0,310	0,100	5	5
10	0,500	0,500	0,100	9	8
11	0,500	1,000	0,100	17	16
12	0,500	3,000	0,100	52	49
13	0,500	4,000	0,100	70	66
14	0,500	-	-	-	-
15	0,500	0,290	0,230	5	2
16	0,500	1,140	0,940	20	2
17	0,500	2,860	2,350	50	2

4.5.2 – Ozonização

O tratamento de ozonização do pesticida imazalil foi conduzido no ISA/RWTH-Aachen (Alemanha), para investigação e identificação de produtos de degradação, avaliação da toxicidade desses e estudo cinético de degradação do pesticida. Como apresentado anteriormente, o ozônio tem um campo de ação direta (ozônio molecular) e outro de ação indireta (via radicais hidroxilo). Como o intuito era a investigação da degradação do imazalil pela ação direta do ozônio molecular, *t*-BuOH foi adicionado ao meio reacional, em todos os experimentos, agindo como seqüestrante de radicais hidroxilo (\bullet OH). Sulfito de sódio sólido (Na₂SO₃) foi usado para parar a reação pela destruição do ozônio. Ambos, *t*-BuOH e Na₂SO₃, foram aplicados em uma concentração molar 1000 vezes superior à do ozônio. Os experimentos de ozonização foram conduzidos a uma temperatura de 20±2 °C, e a um pH inicial de 6,6±0,2,

4.5.2.1 – Soluções estoque de ozônio

O ozônio foi produzido a partir de oxigênio de pureza médica em um gerador de ozônio (Sander). Soluções estoque de ozônio foram produzidas pela inserção da mistura ozônio/oxigênio em água Milli-Q, mantida a aproximadamente 0 °C pelo resfriamento indireto com gelo. A concentração da solução estoque de ozônio resultante (~1.1 mM ozônio) foi medida diretamente em um espectrofotômetro UV a 258 nm. Um coeficiente de extinção de 2950 M⁻¹cm⁻¹ foi usado para converter as absorvâncias em unidades de concentração (APHA, 1998).

4.5.2.2 – Identificação dos Produtos de Degradação

Os experimentos para investigação dos produtos de degradação no tratamento do IMZ com ozônio foram conduzidos em reatores no modo batelada, e em triplicata para confirmação dos resultados. Volumes apropriados da solução estoque de IMZ e de ozônio, bem como *t*-BuOH, foram adicionados ao reator batelada agitado, de acordo com as concentrações desejadas. A temperatura de reação foi mantida constante, uma vez que a quantidade (volume) da solução estoque de ozônio adicionada para alcançar a concentração desejada na reação era muito inferior ao volume da solução estoque de IMZ. Utilizou-se uma solução com concentração inicial de 1,7 μM (0,5 mg L⁻¹) de IMZ, e uma razão molar de 1:2 entre IMZ e O₃ foi aplicada. Após iniciado o processo de ozonização, várias amostras foram periodicamente coletadas e submetidas à análise por LC/MSⁿ para avaliação da variação na concentração de IMZ e investigação e identificação de potenciais produtos de degradação.

4.5.2.3 – Cinética de degradação do IMZ

Devido à taxa de decomposição do IMZ pelo ozônio ser extremamente rápida, observada em testes prévios, não foi possível determinar a constante cinética da taxa de segunda ordem pelo método direto sob condições na qual ou o ozônio ou o composto alvo estivesse em excesso. Portanto, a cinética das reações entre o IMZ e o ozônio foi determinada por meio do método competitivo, conhecido como método de competição cinética (Gurol e Nekouinaini, 1984), que consiste na degradação simultânea de

misturas constituídas por dois compostos orgânicos, um composto de referência, cuja constante taxa de reação com o O₃ é previamente conhecida, e um composto alvo, cuja taxa está sendo investigada. Nesse trabalho, utilizou-se a carbamazepina (CBZ) como composto de referência, e o composto alvo era o imazalil (IMZ). Soluções a um pH inicial de 6,6±0,2 de concentrações molares idênticas (1 µM) para os compostos alvo (IMZ) e referência (CBZ), contendo *t*-BuOH, eram alimentadas a um reator batelada, e adicionou-se o volume adequado da solução estoque de ozônio para alcançar a concentração desejada. Diferentes níveis de concentração sub-estequiométrica de ozônio (concentrações molares de 2 e 3 vezes superiores à de IMZ e CBZ) foram avaliadas para confirmação do resultado. Durante a injeção de ozônio, as amostras foram vigorosamente agitadas, e, após o início do processo, várias amostras foram retiradas periodicamente, e para essas amostras, as concentrações remanescentes dos compostos alvo e referência foram determinadas por meio de análises de LC/MS. Os resultados foram usados como descrito na Seção 5.5.2.4.2.

Para avaliação dos estudos cinéticos, as razões estequiométricas para a reação direta entre o ozônio e o imazalil (IMZ) ou carbamazepina (CBZ) tiveram que ser avaliadas. Para tal, as reações foram conduzidas pela mistura de soluções aquosas de concentração conhecida para ambos, ozônio e composto (IMZ ou CBZ), sendo que o composto estava a uma concentração superior a do ozônio para garantir o total consumo de ozônio pelo composto a uma taxa praticamente instantânea, e não pelos produtos intermediários formados (Benitez *et al.*, 2000). Uma razão molar de 5:1 entre composto e ozônio foi aplicada. Os experimentos foram conduzidos até o composto ter consumido totalmente o ozônio, que foi monitorado espectrofotometricamente a 258 nm. Um período de 5 min foi suficiente para o total consumo de O₃. Ao fim do experimento, a concentração final do composto no meio reacional foi analisada por LC/MS e a razão estequiométrica foi determinada como será relatado na Seção 5.5.2.4.1.

4.6 – Toxicidade aguda com *Daphnia magna*

Amostras do efluente bruto do incubatório de aves e dos efluentes tratados pelos processos de coagulação-floculação, foto-peroxidação, Fenton e foto-Fenton foram submetidas à análise de toxicidade aguda com *Daphnia magna* no Laboratório de Toxicologia Ambiental (LABTOX) do Departamento de Engenharia Sanitária

Ambiental da UFSC e, realizadas conforme a Norma DIN 38412 (DEV, 1989). Os resultados foram expressos e discutidos em termos de FD (fator de diluição para *D. magna*) a fim de tornar possível sua comparação com a legislação vigente.

Os testes de toxicidade aguda para as soluções de IMZ pura e tratada pelos processos de ozonização e foto-Fenton foram realizadas no ISA/RWTH-Aachen (Alemanha). *Daphnia magna* recém-nascidas foram utilizadas nos testes, e, estas foram obtidas de uma cultura estoque mantida no laboratório (DEV, 1989). Os testes foram conduzidos em triplicata, usando 10 *Daphnia* recém-nascidas, com menos de 24 h de idade, em cada placa de teste com um volume efetivo de 20 mL a um pH de $7,0 \pm 0,2$.

Para as avaliações de EC₅₀ – concentração efetiva mediana, ou seja, a concentração real da amostra que causa efeito agudo a 50% dos organismos no tempo de exposição, nas condições do ensaio – as diluições foram realizadas conforme a Norma DIN 38412 (DEV, 1989). As *Daphnia* recém-nascidas foram mantidas no laboratório a 20 °C, com 16 h de luz e 8 h de períodos escuros. Os valores de EC₅₀ foram obtidos por um teste binomial com um modelo de interpolação não-linear (*ToxRat Standard software* – versão 2.09), com um intervalo de confiança de 95%.

Para garantir a confiabilidade das condições utilizadas nos testes de toxicidade, a substância de referência testada na determinação do EC₅₀ foi o dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇). Portanto, na primeira etapa das análises de toxicidade, procedeu-se a determinação do EC₅₀ (24 h) (concentração estimada para imobilizar 50% de *Daphnia* após 24 horas de exposição) para o dicromato de potássio, na qual se obteve o resultado de 1,3 mg L⁻¹, que está de acordo com a faixa estabelecida pela ISO 6341 (DEV, 1996) para condições confiáveis.

Confirmada a credibilidade das condições aplicadas nos testes de toxicidade, seguiu-se com a determinação do EC₅₀ (48 h) para o IMZ, conforme a DIN 38412.

Experimentos de tratamento do IMZ pelos processos de ozonização e foto-Fenton foram conduzidos para avaliação da toxicidade em função do tempo de tratamento, a fim de avaliar a toxicidade dos produtos de degradação formados.

Para o experimento de ozonização do IMZ, a mistura reacional alimentada ao reator apresentou uma concentração inicial de IMZ de 35 µM (~10 mg L⁻¹) e 0,23 mM de *t*-BuOH, e foi conduzida a um pH inicial de $6,6 \pm 0,2$. Uma mistura de oxigênio/ozônio contendo O₃ em uma concentração de 100 g Nm⁻³ foi borbulhada dentro da solução e várias amostras eram coletadas em períodos de tempo definidos.

Para avaliação da toxicidade, o tratamento do IMZ pelo processo foto-Fenton foi conduzido a um pH de reação de $3,0 \pm 0,2$, e a uma concentração molar inicial de IMZ de $44 \mu\text{M}$ ($\sim 13 \text{ mg L}^{-1}$). Uma razão molar entre o IMZ e os demais reagentes de 1:10:2 para IMZ:H₂O₂:Fe²⁺ foi aplicada. Uma vez iniciado o tratamento, várias amostras foram periodicamente coletadas.

Para ambos os tratamentos aplicados ao IMZ, de ozonização e reação foto-Fenton, as amostras coletadas tiveram o pH ajustado para $7,0 \pm 0,2$ com NaOH previamente aos testes de toxicidade aguda com *Daphnia magna*. As amostras foram diluídas no meio na proporção de 1:4, e os testes de toxicidade para as amostras coletadas foram conduzidos como reportado acima, conforme a Norma DIN 38412. Os resultados foram avaliados como uma função da porcentagem de inibição das *Daphnia* recém-nascidas.

O *t*-BuOH, utilizado no tratamento de ozonização como sequestrante de radicais, é um composto não-tóxico para *Daphnia* com EC₅₀ $\sim 75 \text{ mM}$ (Kühn *et al.*, 1989), e então não interferiu nos resultados obtidos. Para o tratamento foto-Fenton, o reagente H₂O₂ apresenta uma toxicidade média (EC₅₀ $\sim 7,7 \text{ mg L}^{-1}$) à *D. magna*, e para eliminar as interferências causadas por esse reagente no resultado final, um teste controle foi conduzido em paralelo, no qual as mesmas condições aplicadas ao tratamento do IMZ foram aplicadas, porém, no teste controle o IMZ não esteve presente.

4.7 – Métodos Analíticos

As análises listadas na Tabela 8, avaliadas para a caracterização do efluente de incubatório de aves, bruto e tratado, foram realizadas segundo as orientações do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998), fazendo-se uso dos kits de reagentes da HACH importados da Alemanha e espectrofotômetro HACH DR/2000 (HACH COMPANY, 1994).

Tabela 4 – Análises para caracterização do efluente bruto e tratado

Análise	Unidade	Método
Cor real	mg PtCo L ⁻¹	platina cobalto
Demanda química de oxigênio (DQO)	mg O ₂ L ⁻¹	colorimétrico refluxo fechado
Ferro total	mg Fe L ⁻¹	colorimétrico o-fenantrolina
Fósforo total	mg P L ⁻¹	ácido ascórbico

As medidas de condutividade, expressas em siemens por centímetro ($S\text{ cm}^{-1}$), eram feitas em um condutivímetro da marca BEL equipamentos Ltda., modelo W12D, cujo princípio consiste na medida de tensão quando uma corrente alternada é aplicada em dois eletrodos de uma célula de condutividade elétrica imersa em uma solução.

A turbidez foi determinada a partir de um turbidímetro da marca Instrutherm, modelo TD-200, cuja medida é feita pelo princípio nefelométrico, que consiste na leitura de intensidade de luz desviada pelas partículas num ângulo de 90° em relação a luz incidente. Utilizando soluções padrão os resultados são expressos em NTU (unidade nefelométrica de turbidez).

A medida do potencial hidrogeniônico (pH) das amostras era realizada em um pH-metro da marca Micronal, modelo B474, pelo princípio do método potenciométrico.

As determinações de demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5), expressas em $mg\ O_2\ L^{-1}$, foram realizadas pelo método manométrico (respirométrico) isento de mercúrio, em que um sistema da marca Velp, modelo DBO System 6 foi usado.

Para as determinações de carbono orgânico total (TOC) e nitrogênio total (TN) foi utilizado um sistema de análise simultânea TOC/TN (Shimadzu), que combina uma unidade TNM-1 para análise do TN pelo método de quimiluminescência, com um analisador TOC- V_{CPH} para análise do TOC pelo método de oxidação por combustão catalítica com detecção NDIR (detecção não-dispersiva com infravermelho).

4.7.1 – Peróxido de Hidrogênio Residual

A concentração residual de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) interfere na medida de DQO ao consumir $K_2Cr_2O_7$ (Talinli e Anderson, 1992). A concentração de H_2O_2 residual na solução foi determinada pelo método iodométrico, catalisado por molibdato (Kolthoff, 1920). As correções da interferência do peróxido de hidrogênio nos testes de DQO foram realizadas de acordo com Kang *et al.* (1999), conhecendo-se a DQO de uma solução de peróxido de hidrogênio.

4.7.2 – Extração em Fase Sólida (SPE)

O efluente bruto do incubatório de aves foi concentrado pelo método de extração em fase sólida (SPE). Esse procedimento, realizado no LEMA (Brasil) possibilitou que

o efluente fosse transportado para o ISA/RWTH-Aachen (Alemanha), onde foi eluído e submetido às análises de LC/MS para investigação dos compostos persistentes presentes.

Os poluentes presentes no efluente (300 mL) foram concentrados por SPE usando cartuchos Lichrolut RP-18E (Merck), após estes terem sido acondicionados como prescrito pelo fabricante. As SPE do efluente foram conduzidas em triplicata. Os cartuchos foram secos com gás nitrogênio a 30 °C, e acondicionados a 0 °C.

Para utilização nas análises cromatográficas, procedeu-se primeiramente a etapa de eluição dos cartuchos, com metanol, cujo líquido resultante foi seco a 60 °C com N₂. Fez-se então a reconstituição das amostras com uma mistura água-metanol (50:50 v/v).

4.7.3 – Métodos Cromatográficos

As análises cromatográficas foram realizadas no ISA/RWTH-Aachen (Alemanha), e os métodos aplicados nas análises foram desenvolvidos no laboratório para o presente estudo.

4.7.3.1 – Condições de cromatografia líquida (LC)

Para as separações LC, prévias à detecção de espectrometria de massas (MS), usando um sistema LTQ Orbitrap MS (Thermo Electron, Bremen, Alemanha), uma bomba Surveyor MS Plus (Thermo Electron, San Jose, CA, USA) foi utilizada, acoplada com um sistema *auto-sampler* HTC-PAL LC (CTC Analytics, Zwingen, Suíça). As separações LC foram conduzidas em uma coluna Hypersil Gold aQ (RP-C₁₈, 5 µm, esférica; 150 x 2,1 mm, I.D.) adquirida da Thermo Electron Corporation (Runcorn, Reino Unido). Um gradiente de eluição de (A) metanol em combinação com (B) água Milli-Q purificada foi aplicado, ambos contendo 0.1% de ácido acético e 2 mM de acetato de amônio. O gradiente foi programado como segue: iniciando com (20% A)/(80% B), a concentração foi aumentada linearmente até (90% A)/(10% B) em 12 min e foi mantida constante até 22 min. Após isso, as condições iniciais foram ajustadas para re-equilibrar a coluna. A vazão total foi 0,2 mL min⁻¹, e o volume de amostra injetada foi 10 µL.

4.7.3.2 – Sistemas e análises LC/MS e MSⁿ

O espectrômetro de massas LTQ Orbitrap híbrido (Thermo Electron) foi usado para o trabalho de pesquisa no modo de ionização química à pressão atmosférica – APCI(±). O controle instrumental, a aquisição de dados e o processamento dos dados foram conduzidos usando o *software* Xcalibur (Thermo Electron, San Jose, CA, USA). Para as análises LC/MS, a interface APCI foi operada usando os seguintes parâmetros operacionais: vazão do gás de revestimento (*sheath gas*): 50 (unidade arbitrária); vazão do gás auxiliar: 10 (unidade arbitrária); temperatura capilar: 210 °C; temperatura de vaporização: 300 °C. O instrumento LTQ Orbitrap foi operado no modo de varredura completa com uma resolução de 15000 a 400 m/z e alta precisão de massa. Aplicando MSⁿ, o LTQ Orbitrap foi operado nos modos CID (dissociação induzida por colisão) e/ou HCD (dissociação colisional por energia superior) para obter uma alta resolução e alta precisão de massa no espectro MSⁿ de varredura completa. A resolução de massa no Orbitrap foi ajustada para 15000 a m/z 400 com uma faixa de varredura que foi dependente do m/z do íon precursor. Nenhuma calibração interna de massa foi usada. O comprimento de isolamento no LTQ foi ajustado para 1000 mmu, o valor de ativação-Q foi 0,25, o tempo de ativação foi 30 ms, e o tempo máximo de suprimento foi 100 ms. A energia de colisão normalizada foi otimizada para o mais significativo espectra.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Efluente de estudo

Um efluente industrial é, em geral, resultante da mistura de diversas correntes geradas em um processo. Suas características podem apresentar grande variação ao longo do tempo, em função de mudanças de operação dos processos, de atividades de limpeza, etc. Portanto, a complexidade e a variação de sua composição são atributos típicos dos efluentes industriais. Com o objetivo de avaliar a variabilidade do efluente de estudo, de incubatório de aves, amostras pontuais desse foram coletadas periodicamente, durante um período total de 48 h, e realizou-se, para cada ponto de coleta, a análise (em triplicata) da DQO, um indicador global de poluição que representa a quantidade de matéria orgânica presente nas amostras. Na Fig. 6 está apresentada a variação da DQO do efluente no período de 48 h de avaliação.

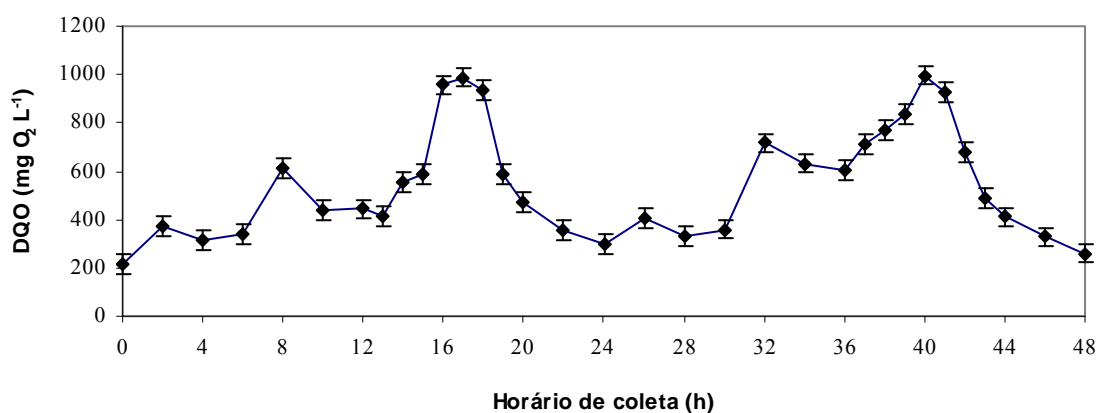


Figura 6 – Investigação da variação de matéria orgânica, em termos de DQO, no efluente do incubatório de aves por um período de 48 h.

Uma grande variação na DQO do efluente pode ser observada. Em cada período de 24 h, por volta das 16-17:00 h, notou-se um pico de DQO, que coincide com o período de atividades de limpeza no incubatório, que leva ao aumento de DQO por conta dos produtos químicos utilizados, resultando na característica mais poluente do efluente. Os valores de DQO variaram entre 218 ± 2 e 997 ± 5 mg O₂ L⁻¹ em um período de 48 h, indicando a grande variabilidade do efluente de estudo.

5.2 – Efeito da composição do efluente em seu tratamento

A variabilidade do efluente na estabilidade operacional dos processos físico-químicos e químicos aplicados no tratamento deste foi investigada e, para isso, quatro amostras de efluente (Tabela 5) foram coletadas e submetidas a tratamentos físico-químicos como coagulação-floculação e químicos, como Fenton-modificado, foto-Fenton-modificado e foto-peroxidação.

Tabela 5 – Características das amostras de efluente coletadas a diferentes tempos

Parâmetro	Amostra do efluente (horário da coleta)			
	1 (0 h)	2 (8 h)	3 (12 h)	4 (17 h)
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	218±4	560±3	714±3	1094±7
pH	7,2±0,2	6,6±0,2	6,9±0,2	7,4±0,2

Para o tratamento do efluente pelo processo de coagulação-floculação, utilizou-se como agente coagulante o sulfato férrico (Fe₂(SO₄)₃), e os parâmetros operacionais aplicados estão apresentados na Tabela 6, bem como as remoções finais de DQO resultantes de cada tratamento.

Tabela 6 – Valores de remoção de DQO em função dos parâmetros aplicados no tratamento do efluente pelo processo de coagulação-floculação

Parâmetro de operação		Remoção DQO (%)		
Fe ³⁺ (mg L ⁻¹)	pH _{REAÇÃO}	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 4
90	4,0± 0,2	28±2	n.r.	43±3
90	6,0± 0,2	41±1	47±1	62±3
90	7,0± 0,2	40±3	n.r.	59±2
90	11,0± 0,2	36±2	n.r.	n.r.
30	6,0± 0,2	36±2	35±2	51±4
180	6,0± 0,2	30±1	39±3	43±2

n.r. – experimento não realizado

O processo de coagulação-floculação, quando aplicado ao tratamento do efluente de estudo, resultou em termos gerais e, considerando as diferentes condições operacionais aplicadas a cada amostra, em uma eficiência do tratamento, reportada pela remoção de DQO, na faixa de 28 a 62%.

Nos processos Fenton-modificado (Fenton-M) e foto-Fenton-modificado (foto-Fenton-M) para o tratamento do efluente, utilizou-se peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como agente oxidante, e sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$) como agente catalisador. O $pH_{REACÃO}$ foi fixado em $3,0 \pm 0,2$ e, o $pH_{COAGULAÇÃO}$ em $7,0 \pm 0,2$. Os parâmetros operacionais aplicados nesses processos e, as remoções de DQO resultantes de cada tratamento, estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de remoção de DQO em função dos parâmetros aplicados no tratamento do efluente pelos processos Fenton-M e foto-Fenton-M

Parâmetro de operação		Remoção DQO (%)			
		Fenton-modificado		Foto-Fenton-modificado	
H_2O_2/DQO ($mgH_2O_2 \cdot L^{-1} / mgO_2 \cdot L^{-1}$)	Fe^{3+} ($mg L^{-1}$)	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 2	Amostra 3
2,0	180	73±2	83±3	85±3	92±6
2,0	120	74±3	89±1	71±2	96±4
1,0	120	82±2	84±3	n.r.	n.r.
0,5	120	70±1	81±4	n.r.	n.r.
2,0	60	64±2	n.r.	n.r.	79±2

n.r. – experimento não realizado

A eficiência de remoção de DQO resultante do tratamento Fenton-M, sob diferentes condições operacionais, variou dentro da faixa de 64 a 89%, e, para o tratamento foto-Fenton-M, essa variação situou-se na faixa de 71 a 96%.

Os parâmetros operacionais aplicados nos tratamentos do efluente pelo processo de foto-peroxidação (H_2O_2/UV) e as remoções de DQO resultantes de cada tratamento, estão apresentadas na Tabela 8. Para as diferentes amostras tratadas pelo processo de foto-peroxidação sob diferentes condições operacionais, a eficiência do tratamento, representada pela remoção de DQO, variou dentro da faixa de 69 a 91%.

Tabela 8 – Valores de remoção de DQO em função dos parâmetros aplicados no tratamento do efluente pelo processo de foto-peroxidação

Parâmetro de operação		Remoção DQO (%)	
$H_2O_2/DQO \left(\frac{mgH_2O_2 \cdot L^{-1}}{mgO_2 \cdot L^{-1}} \right)$	pH _{REAÇÃO}	Amostra 2	Amostra 3
2,0	8,0± 0,2	72±4	n.r.
2,0	5,0± 0,2	79±1	n.r.
2,0	3,0± 0,2	83±2	91±3
1,0	3,0± 0,2	74±2	n.r.
0,5	3,0± 0,2	69±3	n.r.

n.r. – experimento não realizado

Em todos os tratamentos aplicados, foi possível observar grandes variações na eficiência, avaliada em termos de DQO, dos tratamentos em função das diferenças de composição entre as amostras analisadas. Isso causa impacto no escalonamento do processo. Porém, na Fig. 6, reportada anteriormente, observou-se que a matéria orgânica (DQO) apresentou, em um período de 48 h, uma mesma variação comportamental para os mesmos horários de avaliação, como por exemplo, um pico na concentração de matéria orgânica por volta das 16-17 h, para os dois dias de investigação, como já mencionado. Considerando que essa variação diária seja constante e bem definida, é possível estabelecer condições de tratamento, que variem de acordo com a carga orgânica descarregada no efluente de acordo com o período.

A partir da avaliação de uma mesma amostra de efluente (amostra 2), o tratamento que resultou em melhores remoções de DQO foi o processo foto-Fenton-M, seguido pelos tratamentos de foto-peroxidação, Fenton-M e coagulação-floculação. Dentre os processos oxidativos avaliados, o processo foto-Fenton-M tende a ser mais eficiente na degradação de compostos orgânicos pela maior geração de radicais hidroxilo. Comparado ao processo de foto-peroxidação, o processo foto-Fenton apresenta a vantagem de gerar $\bullet OH$ não só pela fotólise do H_2O_2 , mas também pela catálise do H_2O_2 pelos íons ferro. Quando comparado ao processo Fenton-M, a vantagem no processo foto-Fenton-M está na presença da radiação UV, que atua na geração de $\bullet OH$ pela fotólise do H_2O_2 e, como vantagem adicional tem-se o fato de que a radiação UV é capaz de quebrar os complexos de ferro que vão sendo formados

durante a reação. Essa quebra resulta na regeneração do catalisador (íons ferro), deixando-o novamente livre para agir sobre o H₂O₂, gerando mais •OH.

É importante enfatizar que o processo de coagulação-floculação não degrada os compostos, apenas atua removendo-os de fase e, portanto, sua aplicação para o tratamento de efluentes que contêm compostos persistentes é limitada. Porém, ele pode ser empregado como um tratamento complementar. Alguns experimentos foram conduzidos, utilizando a coagulação como um pré-tratamento aos processos oxidativos, e os resultados confirmaram sua eficiência como um tratamento auxiliar, em que o processo de coagulação-floculação atuou removendo parte dos sólidos, o que facilitou os tratamentos subsequentes. Não se deu continuidade a esse estudo, porque esse não era o objetivo do trabalho, o qual estava na degradação de compostos persistentes.

5.3 – Tratamento físico-químico e químico do efluente

Uma nova amostra do efluente foi coletada e uma completa análise de caracterização desse efluente foi realizada (Tabela 9). Nessa etapa procedeu-se com um estudo mais profundo do emprego dos processos físico-químicos e químicos no tratamento do efluente, para que a eficiência dos processos pudesse ser avaliada em função dos padrões exigidos pela legislação vigente.

Tabela 9 – Caracterização do efluente coletado para estudo comparativo entre os tratamentos

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
DQO	492±3 mg L ⁻¹ O ₂	Turbidez	85,6 NTU
DBO ₅	108 mg L ⁻¹ O ₂	Nitrogênio total	30,7 mg L ⁻¹
DQO/DBO ₅	4,6	Fósforo total	1,44 mg L ⁻¹
pH	6,88	Ferro total	2,98 mg L ⁻¹
Condutividade	249 µS cm ⁻¹	Carbono orgânico total	125,8 mg L ⁻¹
Cor real	65 mg L ⁻¹ PtCo	Toxicidade <i>D. magna</i>	FD* 64

*FD – fator de diluição para *D. magna*

Com base na legislação ambiental, é clara a necessidade de submissão desse efluente a algum tratamento antes de seu descarte a um corpo receptor de água. Dentre

os parâmetros analisados, 4 deles estão em desacordo com os padrões estabelecidos pela lei que rege o lançamento de efluentes, que são:

- DBO₅: por lei (Decreto Estadual de SC N° 14.250 de 05/06/1981) esse valor deve ser de 60 mg O₂ L⁻¹, ou resultar, após o tratamento, na redução de no mínimo 80% do valor inicial;

- Nitrogênio total: segundo Decreto Estadual de SC N° 14.250 de 05/06/1981, uma concentração de no máximo 10 mg L⁻¹ de nitrogênio total pode estar presente no efluente a ser lançado;

- Fósforo total: pode estar presente em uma concentração máxima de 1,0 mg L⁻¹ (Decreto Estadual de SC N° 14.250 de 05/06/1981);

- Toxicidade: segundo a Portaria N° 017/02 de 18/04/2002 (FATMA), o efluente pode apresentar um fator de diluição (FD) para *D. magna* de no máximo 8.

O efluente de estudo, resultante de um incubatório de aves, apresenta um valor para a razão DQO/DBO₅ de 4,6, ou seja, apenas ~22% de toda matéria orgânica presente no efluente é biodegradável, fato que indica a necessidade aplicação de um processo físico-químico ou químico para o tratamento desse efluente.

5.3.1 – Definição dos parâmetros de operação

Para o ensaio de coagulação-floculação, procedeu-se primeiramente a avaliação do pH de coagulação. Fixou-se a concentração de Fe²⁺ em 100 mg L⁻¹ e o pH foi variado em uma faixa de 7 a 11. A definição do pH ótimo foi feita a partir de uma análise visual da formação de flocos e avaliação da porcentagem volumétrica de lodo úmido resultante após o processo de coagulação-floculação. O pH de 9,0±0,2 foi determinado como pH ótimo e foi aplicado nos testes seguintes. A concentração ótima de agente coagulante (FeSO₄.7H₂O) foi investigada e, para tal, testes foram conduzidos a pH constante e diferentes concentrações de coagulante foram avaliadas. A DQO do efluente tratado foi determinada (triplicata), como apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 – DQO em função da concentração de coagulante no processo de coagulação-floculação

Concentração coagulante (mg Fe ²⁺ L ⁻¹)	90	100	110	120	130
Remoção de DQO (%)	83±2	88±2	82±4	83±3	81± 2

O processo de coagulação-floculação conduzido a uma concentração de coagulante de $100 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ resultou na maior remoção de DQO, e essa foi, portanto, a concentração de coagulante utilizada nos experimentos seguintes de coagulação-floculação.

Para os processos de oxidação avançada, Fenton, foto-Fenton, e foto-peroxidação, avaliou-se a eficiência de remoção de DQO (Tabela 11) em função da concentração de oxidante (H_2O_2) utilizada. Para esse estudo, as concentrações avaliadas, em função da DQO do efluente de estudo, foram aquelas onde a concentração de oxidante, H_2O_2 , foi igual ou o dobro da DQO do efluente. A concentração do catalisador (Fe^{2+}), para os processos Fenton e foto-Fenton, foi fixada em função da concentração de oxidante em $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 0,2$. Para os tratamentos Fenton, foto-Fenton, e foto-peroxidação, aplicou-se um $\text{pH}_{\text{REAÇÃO}}$ de $3,0 \pm 0,2$. O $\text{pH}_{\text{COAGULAÇÃO}}$ de $9,0 \pm 0,2$ foi aplicado aos processos Fenton e foto-Fenton.

Tabela 11 – Remoção de DQO em função da concentração de oxidante aplicada ao processo

$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{DQO} \left(\frac{\text{mgH}_2\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1}}{\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}} \right)$	Remoção DQO (%)		
	Fenton	Foto-Fenton	Foto-peroxidação
1	80±1	87±4	69±2
2	88±2	94±3	79±2

A uma concentração de oxidante duas vezes superior a DQO do efluente, obteve-se uma maior eficiência de tratamento, em termos de remoção de matéria orgânica, e essa foi de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO} = 2$ foi aplicada aos experimentos subseqüentes. Vale ressaltar que a aplicação do dobro de H_2O_2 em relação à DQO do efluente resultou em uma melhora na remoção de DQO de ~10%, comparado ao processo que utilizou uma razão mássica de 1. Para os testes em escala de laboratório realizados nesse trabalho, o processo que resultou na melhor eficiência de remoção de DQO foi utilizado. Porém, quando se trata da aplicação do processo em larga-escala, em uma indústria, por exemplo, um estudo completo de custo-benefício deve ser realizado, para que se verifique a vantagem real de se utilizar a razão mássica de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ de 1 ou 2.

5.3.2 – Avaliação da eficiência dos diferentes tratamentos

O efluente foi então submetido aos tratamentos físico-químicos de coagulação-floculação (Fe^{2+}), Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) e foto-peroxidação ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) nas condições determinadas, e as eficiências dos processos foram avaliadas frente sua caracterização (Tabela 12), a fim de determinar o processo mais adequado ao tratamento do efluente de estudo. Para uma melhor interpretação, a caracterização do efluente bruto, apresentada na Tabela 9, é novamente reportada na Tabela 12. As porcentagens de remoção dos principais parâmetros investigados estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 12 – Caracterização do efluente submetido a diferentes tratamentos

Parâmetro	V.M.P. ^(a)	Efluente				
		Bruto	Tratado			
			Foto-Fenton	Fenton	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Coag.-floc.
DQO ($\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$)	-	492±3	40±2	62±4	97±3	142±5
DBO ₅ ($\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$)	60,0	108	19	37	32	68
DQO/DBO ₅	-	4,6	1,5	1,7	3,0	2,1
pH	6,0 a 9,0	6,88	8,93	8,84	3,09	8,80
Cor real ($\text{mg L}^{-1} \text{PtCo}$)	-	65	19	24	9	59
Turbidez (NTU)	-	85,6	11,7	19,7	34,3	35,8
TN (mg L^{-1})	10,0	30,7	21,7	10,9	29,8	14,3
P total (mg L^{-1})	1,0	1,44	0,38	0,49	0,99	0,62
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	-	249	893	1018	696	1176
Fe total (mg L^{-1})	15,0	2,98	4,39	7,70	2,79	9,96
TOC (mg L^{-1})	-	125,8	42,4	48,9	50,3	64,2
Toxicidade <i>D. magna</i> (FD) ^(b)	8	64	4	3	8	16

^(a) valor máximo permitido conforme Decreto Estadual do (SC) N° 14.250 (1981) e Portaria FATMA N° 017 (2002)

^(b) FD = fator de diluição para *D. magna*

Tabela 13 – Porcentagem de remoção de alguns parâmetros em função do tratamento aplicado

Parâmetro	Remoção (%)			
	Tratamento			
	Foto-Fenton	Fenton	H ₂ O ₂ /UV	Coag.-floc.
DQO	92	87	80	71
DBO ₅	82	66	70	37
Cor real	71	63	86	9
Turbidez	86	77	60	58
TN	29	64	3	53
P total	74	66	31	57
TOC	66	61	60	49
Toxicidade <i>D. magna</i>	94	95	87	75

As eficiências dos processos foram avaliadas pela remoção de matéria orgânica, em termos de DQO e TOC, e dentre os processos aplicados ao efluente de estudo, o que se mostrou mais adequado ao tratamento do efluente, foi o processo de oxidação avançada foto-Fenton, que resultou em remoções de DQO e TOC de 91,9% e 66,3%, respectivamente.

A análise da razão DQO/DBO₅ indica que todos os tratamentos físico-químicos aplicados ao efluente, promoveram um aumento de sua biodegradabilidade e, considerando a legislação vigente, apenas o tratamento de coagulação-floculação não atingiu o padrão exigido.

Todos os tratamentos mostraram-se eficientes nas remoções de cor e turbidez. As maiores remoções de cor foram obtidas no processo de foto-peroxidação (~86%), sendo seguido pelo processo foto-Fenton, que resultou em uma remoção de cor de ~71%. A remoção de cor foi inferior pela presença de ferro residual no efluente final. O processo foto-Fenton foi o mais eficiente na remoção de turbidez, alcançando uma remoção de ~86%.

Com relação ao ferro total, tem-se, com exceção ao efluente resultante do processo H₂O₂/UV, um aumento na quantidade de ferro total, procedente da adição de ferro como um reagente aos processos de tratamento. Porém, é importante mencionar que, mesmo que essa quantidade seja superior à do efluente bruto, ela encontra-se dentro da faixa determinada na legislação para o lançamento de efluentes, que é de 15

mg L⁻¹ (Decreto 14.250 do Governo Estadual de SC de 05/06/1981), e, portanto, esse aumento na concentração de ferro não inviabiliza a aplicação dos processos no tratamento do efluente.

A avaliação da toxicidade aguda do efluente com *Daphnia magna* indicou que todos os tratamentos, exceto o de coagulação-floculação, atingiram o padrão exigido por lei (Portaria FATMA N ° 017/02 de 18/04/2002).

A remoção de fósforo em uma solução se dá pelo mecanismo de precipitação. O valor exigido por lei (Decreto 14.250 do Governo Estadual de SC de 05/06/1981), de no máximo 1,0 mg L⁻¹ de fósforo total foi atingido em todos os tratamentos avaliados.

Por fim, todos os processos apresentaram redução na quantidade de nitrogênio total, porém, nenhum dos tratamentos avaliados cumpriu o valor exigido por lei para o lançamento de efluentes. Apesar dos processos biológicos não desempenharem o papel dos tratamentos oxidativos na degradação de compostos persistentes, eles podem ser utilizados como processos complementares, a fim de remover o nitrogênio em excesso. Foi reportado anteriormente que todos os tratamentos resultaram em um aumento de biodegradabilidade do efluente, de forma que é interessante a aplicação do processo biológico como um pós-tratamento.

Ao final dos processos de coagulação-floculação, Fenton e foto-Fenton tem-se a formação de lodo, e as porcentagens volumétricas de lodo úmido determinadas para esses processos foram de 15, 12 e 9%, respectivamente. Geralmente o lodo obtido no tratamento de efluentes é depositado em aterros industriais, porém, novas alternativas vêm sendo propostas, e dentre elas tem-se a combustão do lodo para geração de energia. Porém, nesse estudo, as quantidades de lodo obtidas foram insuficientes para que fossem feitas análises para determinação do poder calorífico destes. Além disso, a indicação de um lodo como fonte de queima para geração de energia, requer um estudo complexo no qual, além do poder calorífico do lodo, as emissões geradas a partir da queima deste devem ser analisadas. Uma dissertação de mestrado foi recentemente desenvolvida nessa área por uma aluna do LEMA (Virmond, 2007).

O processo foto-Fenton foi o mais adequado para o tratamento do efluente de incubatório de aves. Essa maior eficiência deve-se ao fato deste ser, dentre os processos de oxidação avançada avaliados, o que apresenta um maior número de mecanismos para a geração do radical hidroxilo, •OH, agente oxidante responsável pela degradação dos compostos presentes no efluente.

5.4 – Identificação dos compostos presentes no efluente

O efluente do incubatório foi concentrado em cartucho pelo método de extração em fase sólida (SPE), como descrito na Seção 4.7.2 e, posteriormente, foi devidamente eluído e reconstituído para análise em LC/MS, sendo possível identificar alguns dos compostos persistentes presentes no efluente utilizado nesse estudo. Essa identificação foi feita por comparação com o cromatograma obtido a partir de uma solução contendo os padrões das substâncias investigadas. Os compostos detectados estão listados na Tabela 14.

Tabela 14 – Lista de compostos identificados por LC/MS no efluente em estudo

Composto	Classe
Triclosan	desinfetante
Imazalil	pesticida
Sulfametoxazol	fármaco
Ibuprofen	fármaco
Bezafibrate	fármaco
Metoprolol	fármaco

Como agente desinfetante, detectou-se o triclosan, que é um composto antimicrobiano antibactericida ativo contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, e, portanto, com propriedades sanitizantes (Sanchez-Prado *et al.*, 2006, Borgmann *et al.*, 2007).

Dentre os fármacos detectados, tem-se que o:

- sulfametoxazol é um antibiótico (Petrović *et al.*, 2005);
- ibuprofen é uma droga antiinflamatório e analgésica (Buser *et al.*, 1999, Huidobro *et al.*, 2006);
- bezafibrate é um regulador lipídico (Dantas *et al.*, 2007); e,
- metoprolol é um agente betabloqueador (Vieno *et al.*, 2006).

Com exceção do pesticida da classe fungicida imazalil, todos os outros compostos identificados apresentam uma série de estudos reportados na literatura a respeito dos tratamentos aplicados na sua degradação (Ternes *et al.*, 2002, Huber *et al.*,

2003, Sanchez-Prado *et al.*, 2006, Vieno *et al.*, 2006, Kim *et al.*, 2007, Nakada *et al.*, 2007, Sirés *et al.*, 2007). Devido ao fato de não haver qualquer estudo com relação ao tratamento e degradação do imazalil na literatura, esse composto foi definido como alvo para os estudos seguintes.

5.4.1 – Análise do imazalil

A detecção do IMZ nas amostras deu-se pelo emprego do método analítico de cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas, no modo de ionização positiva. O cromatograma de íons totais (TIC) apresentado na Fig. 7a revela um pico a um tempo de retenção de 12,45 min, que é confirmado pelo cromatograma de massa extraída para o IMZ representado pela Fig.7b, o qual contém, de acordo com seu respectivo espectro de massa, representado na Fig. 7c, um íon a $m/z = 297$ ($M-H^+$) que corresponde certamente ao íon molecular protonado do IMZ.

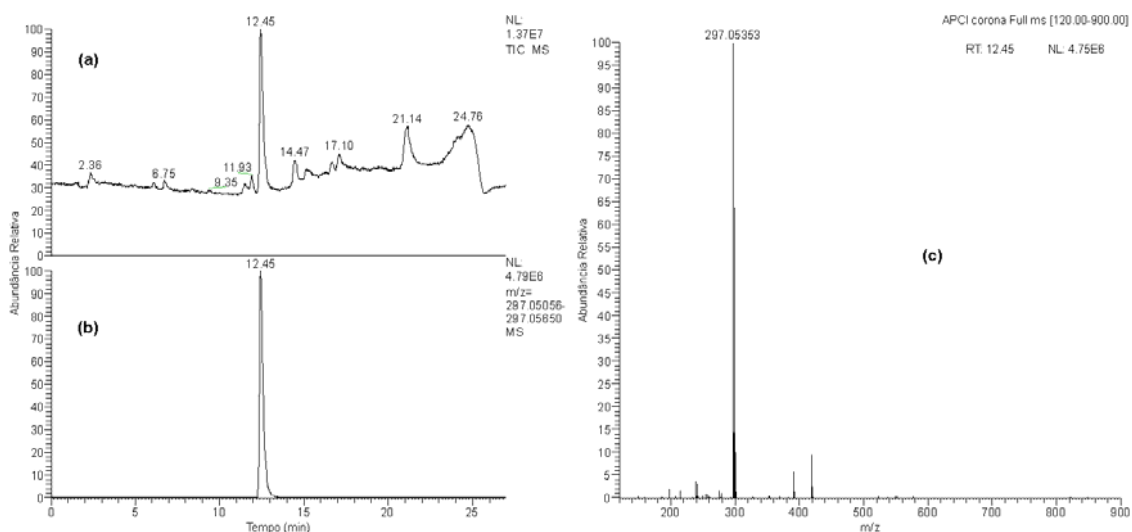


Figura 7 – Detecção do IMZ por LC/APCI/MS em modo de ionização positiva. (a) Cromatograma de íons totais – TIC. (b) Cromatograma de massa extraída para o IMZ. (c) Espectro de massa do pico detectado para o IMZ.

O espectro de massas do pico detectado foi examinado. O IMZ é uma molécula que contém cloro e, portanto, é de se esperar que seus produtos de degradação também o contenham. A presença e o número de átomos de cloro presentes em uma espécie podem ser facilmente avaliados levando em conta ambos, as intensidades relativas dos sinais do $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ e as diferenças exatas de massa entre os dois sinais.

Como pode ser visto na Fig. 6a, a massa exata do pico a m/z 297 foi 297,05328 com um sinal do isótopo ^{37}Cl de 299,05008, com uma intensidade relativa de aproximadamente dois terços do pico principal. A diferença de massa entre ambos os sinais é 1,9968, a qual é muito próxima da diferença de massa exata entre ^{35}Cl (34,9689) e ^{37}Cl (36,9659) (1,9970). Essa evidência combinada com a área do pico mostra que a substância em questão contém evidentemente átomo(s) de cloro.

Em suma, se na região de íon molecular são encontrados dois picos separados por 2 m/z unidades e com uma razão de aproximadamente 3:1 entre as alturas dos picos, a molécula contém 1 átomo de cloro. Já se três picos são detectados na região de íon molecular (M^+ , $M+2$ e $M+4$) com intervalos de 2 m/z unidades entre eles, e com alturas dos picos na razão de 9:6:1, o composto contém 2 átomos de cloro. Este foi o caso do IMZ (Fig.8a), no qual a abundância relativa do sinal do isótopo indica que o isótopo de cloro está presente com dois átomos.

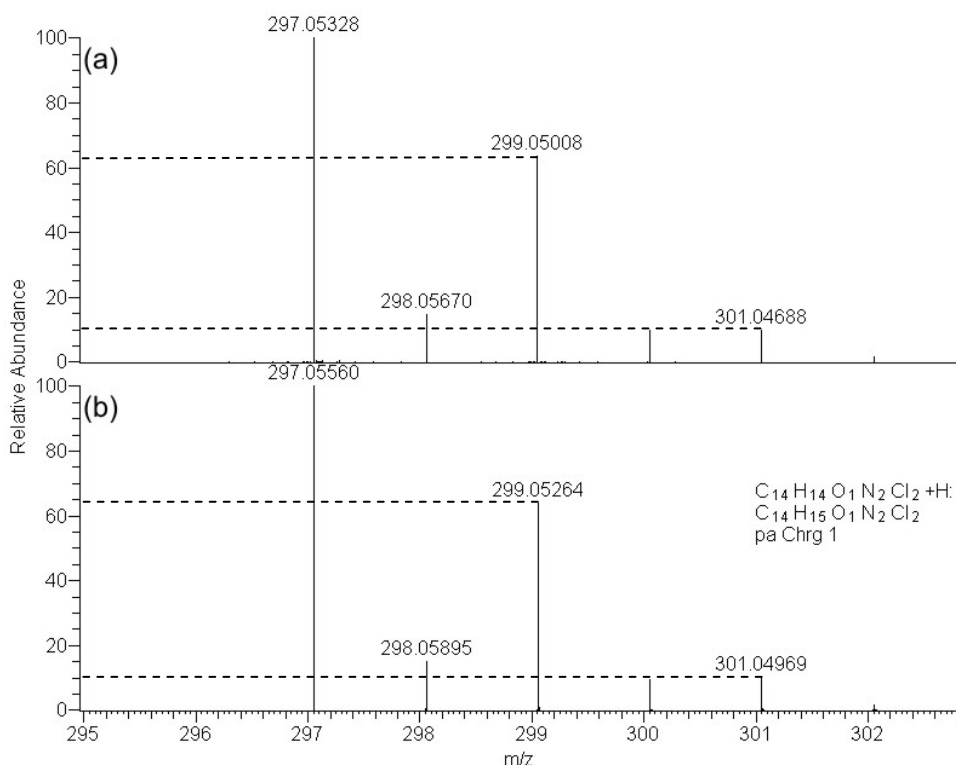


Figura 8 – Exemplo de averiguação da presença e número de átomos de cloro presentes na molécula alvo. (a) Espectro de massas do pico identificado para o imazalil. (b) Simulação do espectro de distribuição isotópica padrão para a fórmula química do IMZ.

A ferramenta de “Simulação de Espectro” do *XCalibur software*, usada para criar um espectro de distribuição isotópica simulada a partir de uma fórmula química,

apresentada na Fig.8b para o IMZ, também foi empregada na confirmação da presença e quantificação de átomos de cloro nas moléculas.

Essa identificação torna muito mais fácil a atribuição de uma composição elementar para uma espécie suspeita, e foi empregada na identificação de todos os produtos de degradação.

Usando a ferramenta de cálculo “Composição Elementar” do *XCalibur software*, que propõe fórmulas químicas a partir do espectro de massas, com uma tolerância de massa estabelecida de 10 ppm, somente uma fórmula foi encontrada ($C_{14}H_{15}O_1N_2^{35}Cl_2$). O IMZ foi detectado no modo de ionização positiva, portanto com 1 (um) hidrogênio adicional, de forma que a molécula original apresenta a fórmula: $C_{14}H_{14}O_1N_2^{35}Cl_2$, que já era esperada, por se tratar do IMZ.

O *software* fornece também o valor equivalente de anéis e duplas ligações (RDBE) para a fórmula proposta. Esse valor é calculado pela seguinte expressão:

$$RDBE = 1 + \frac{\left[\sum_i^{i_{\text{máx}}} N_i (V_i - 2) \right]}{2}$$

na qual $i_{\text{máx}}$ é o número total de diferentes elementos na composição; N_i é o número de átomos do elemento i ; e V_i é a valência do átomo i . Um valor de -0,5 corresponde ao íon protonado, e um valor de + 0,5 ao íon desprotonado. Fórmulas que apresentarem um valor inteiro para RDBE, indicando que o composto não está ionizado, devem ser descartadas.

Para a fórmula proposta ao IMZ, um RDBE de 7,5 foi determinado, indicando que, uma vez que o IMZ foi ionizado positivamente, deve se considerar -0,5, e portanto, a molécula deve apresentar um valor total de 7,0 anéis e/ou duplas ligações (Fig. 9).

Como citado anteriormente, o *software XCalibur* fornece, a partir do espectro de massas, as fórmulas químicas e os valores de RDBE para cada fragmento gerado quando do isolamento de um íon molecular e realização de experimentos de espectrometria de massas *tandem* (Fig. 9).

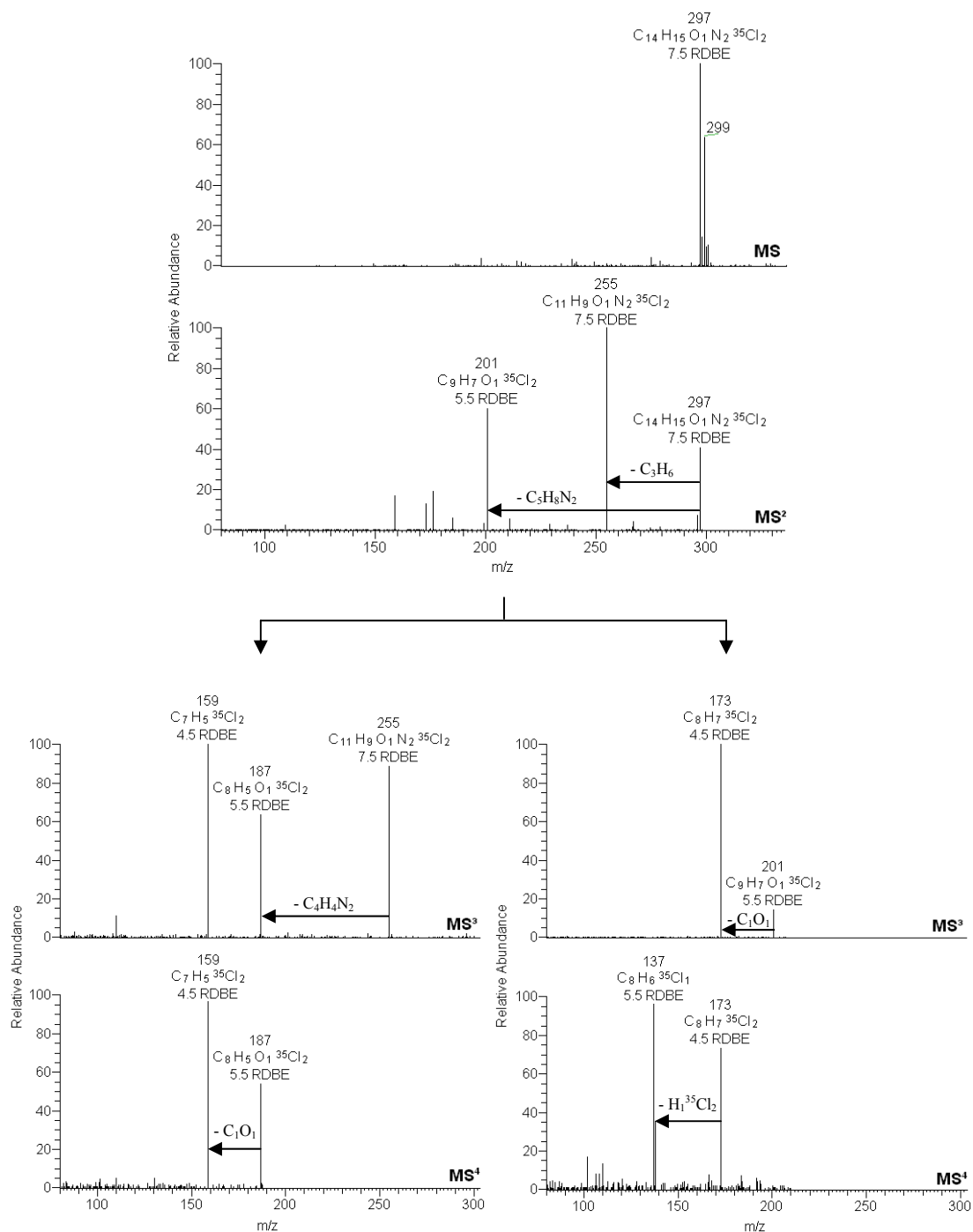


Figura 9 – Espectros de massa com os principais fragmentos de íons obtidos por meio de análises de MSⁿ (n = 1, 2, 3 e 4) do composto IMZ.

A partir das informações apresentadas na Fig. 9, as estruturas dos fragmentos obtidos nas análises MSⁿ foram propostas, e a partir delas a identidade/estrutura da espécie investigada, o IMZ, foi confirmada. Essas estruturas são apresentadas na Fig. 10.

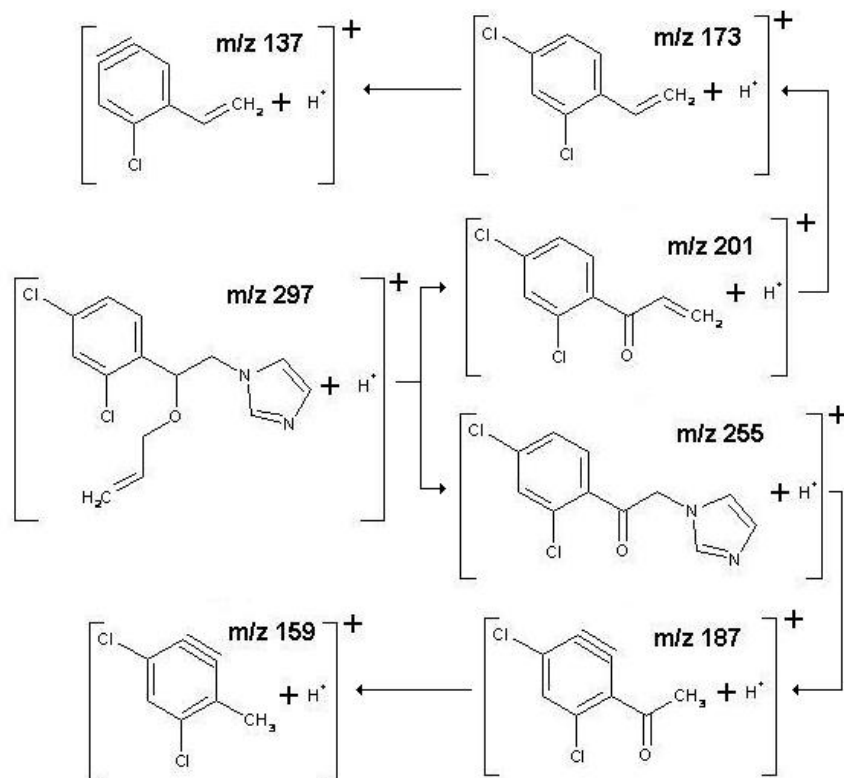


Figura 10 – Estruturas propostas ao imazalil e aos fragmentos obtidos por meios de análises MSⁿ.

Os tratamentos de oxidação nem sempre promovem a completa mineralização dos compostos, e dessa forma é muito importante conhecer os intermediários e/ou produtos de degradação formados durante a oxidação, bem como avaliar seus efeitos tóxicos. A seguir estão apresentados os resultados do estudo dos tratamentos de oxidação do IMZ pelos processo de oxidação avançada Foto-Fenton e ozonização.

5.5 – Degradação do imazalil

A degradação do pesticida imazalil pelo processo de oxidação avançada foto-Fenton e pelo processo de ozonização foram investigadas. No processo foto-Fenton a oxidação foi promovida pela ação do radical $\bullet\text{OH}$, e no processo de ozonização, utilizou-se um seqüestrante de radicais $\bullet\text{OH}$, o *t*-BuOH, para avaliar a oxidação do pesticida promovida pelo ataque direto do ozônio molecular.

5.5.1 – Processo Foto-Fenton

Soluções de IMZ foram submetidas ao tratamento foto-Fenton como descrito previamente na Seção 4.5.1.1 para investigação da formação de produtos de degradação, estudo da cinética e toxicidade, como segue.

5.5.1.1 – Identificação dos produtos de degradação

Amostras submetidas ao tratamento de oxidação avançada foto-Fenton foram submetidas a análises de LC/APCI±/MSⁿ e então o *software XCalibur* foi utilizado na investigação dos subprodutos e/ou intermediários gerados. Os experimentos foram realizados em triplicada para a confirmação dos picos observados.

O reconhecimento dos picos indicativos da presença de subprodutos formados durante o tratamento de oxidação foto-Fenton deu-se pela comparação do cromatograma referente à amostra coletada a $t = 0$ (Fig. 11a) com os cromatogramas das amostras coletadas periodicamente a $t > 0$. A aparição de quatro picos majoritários foi observada, todos no modo de ionização positiva, cujos tempos de retenção (RT) estão indicados na Fig. 11. A partir do reconhecimento desses picos procederam-se às etapas para identificação dos compostos referentes a esses picos.

Os cromatogramas de íons totais (TIC) para a solução não tratada ($t = 0$) e para a solução coletada após 20 s de tratamento foto-Fenton a 20 ± 2 °C e pH de $3,0 \pm 0,2$ estão apresentados na Fig. 11a e 11b, respectivamente. Nesses dois cromatogramas o imazalil foi detectado, com um tempo de retenção de 12,66 min. Os cromatogramas com as massas extraídas para cada pico identificado (intermediários) nas análises LC/MS no modo APCI(+), para a solução de IMZ coletada após 20 s de tratamento estão apresentados nas Figs. 11c, 11d, 11e e 11f.

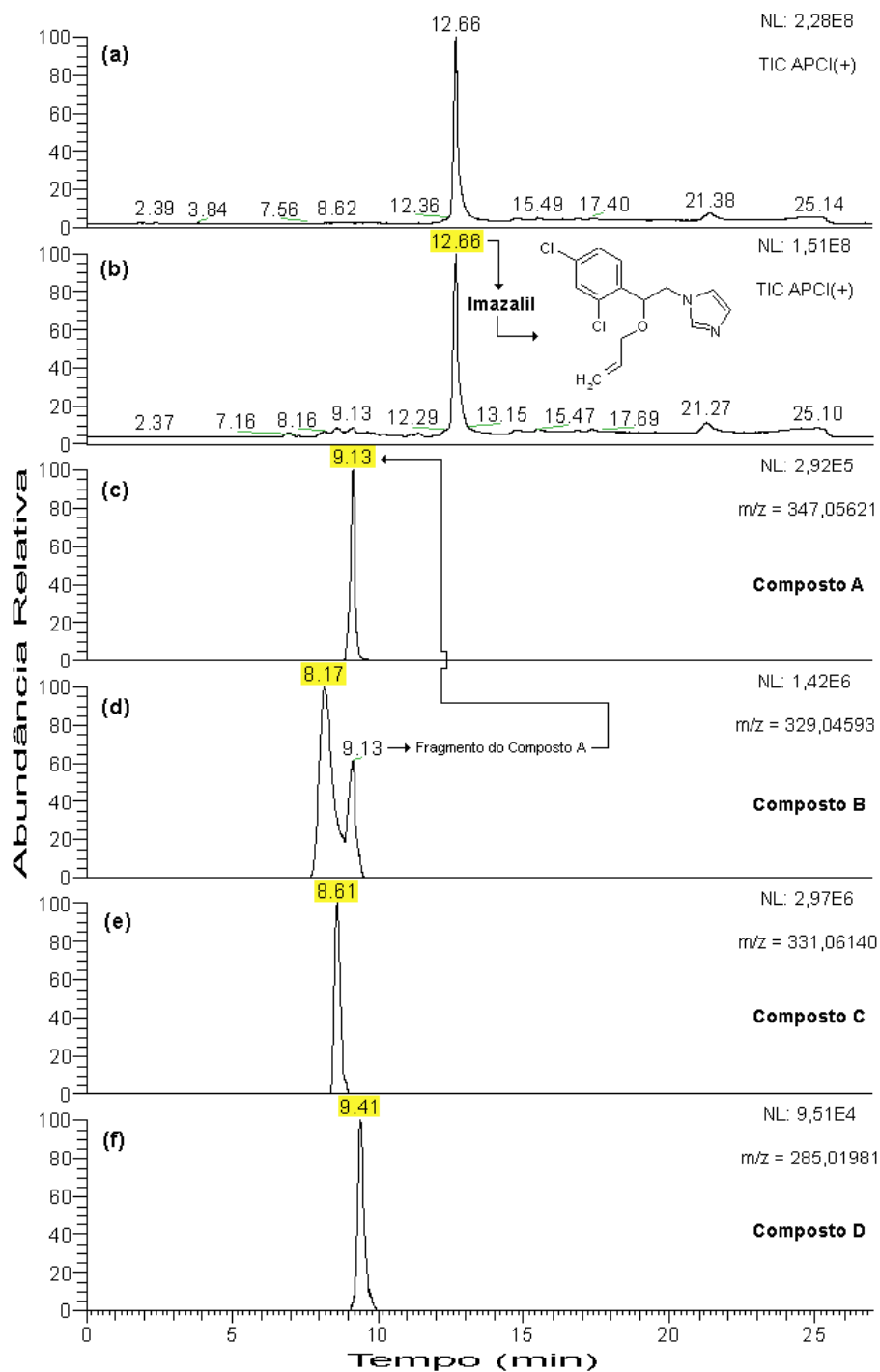


Figura 11 – Cromatograma de íons totais (TIC) e cromatogramas de massa extraída para os picos detectados no modo de ionização positiva, para os *Compostos A, B, C e D*.

5.5.1.1.1 – Composto A

Observou-se, a um tempo de retenção de 9,13 min, o pico (*Composto A*) cuja interface do *software XCalibur* é apresentada na Fig. 12. Uma vez detectado o pico, seu

espectro de massa foi analisado para identificação da espécie investigada. A primeira etapa constitui-se da elucidação da fórmula química do composto em questão. Para isso, a ferramenta de “Composição Elementar” do *software XCalibur* foi utilizada, e a partir dela uma lista de possíveis fórmulas compatíveis com a massa do pico investigado (m/z 347) foi gerada, e pode ser vista na parte esquerda da Fig. 12. Dentre as três fórmulas sugeridas, a terceira ($C_{11}H_{19}O_7N_1^{35}Cl_2$) foi prontamente descartada pelo fato de apresentar um valor inteiro para o RDBE (2,0), ou seja, não se refere a um composto ionizado.

A análise do espectro de massa (*Spectrum mass*), apresentado no lado direito superior da Fig. 12 indica a presença de cloro na molécula, como explicado anteriormente na Seção 5.4.1. Ainda pode-se concluir que, pela presença de três linhas, com diferença de massa de 2 m/z entre elas, e com altura dos picos (abundância relativa) na razão de 9:6:1, a molécula investigada apresenta dois átomos de cloro. Portanto, descartou-se a primeira fórmula sugerida ($C_8H_{15}O_{13}N_2$) por não apresentar qualquer átomo de cloro na sua composição, o que não condiz com os indicativos observados no espectro de massa da molécula investigada. O espectro gerado na simulação do isótopo referente a essa fórmula, apresentado na parte direita inferior da Fig. 12, confirma a falta de qualquer analogia com o espectro referente ao pico investigado. Ao contrário, quando o espectro gerado na simulação do isótopo referente a segunda fórmula sugerida ($C_{14}H_{17}O_4N_2^{35}Cl_2$) é observado (parte direita central da Fig. 12) e comparado ao espectro de massa do composto investigado (parte direita superior da Fig. 12), uma total equivalência é notada, logo, confirma-se que, a espécie relativa ao composto A apresenta a fórmula $C_{14}H_{17}O_4N_2^{35}Cl_2$, a qual apresenta em função da ionização positiva, um hidrogênio adicional na fórmula sugerida, de forma que a fórmula química final para esse composto é: $C_{14}H_{16}O_4N_2^{35}Cl_2$ (RDBE = 6,5).

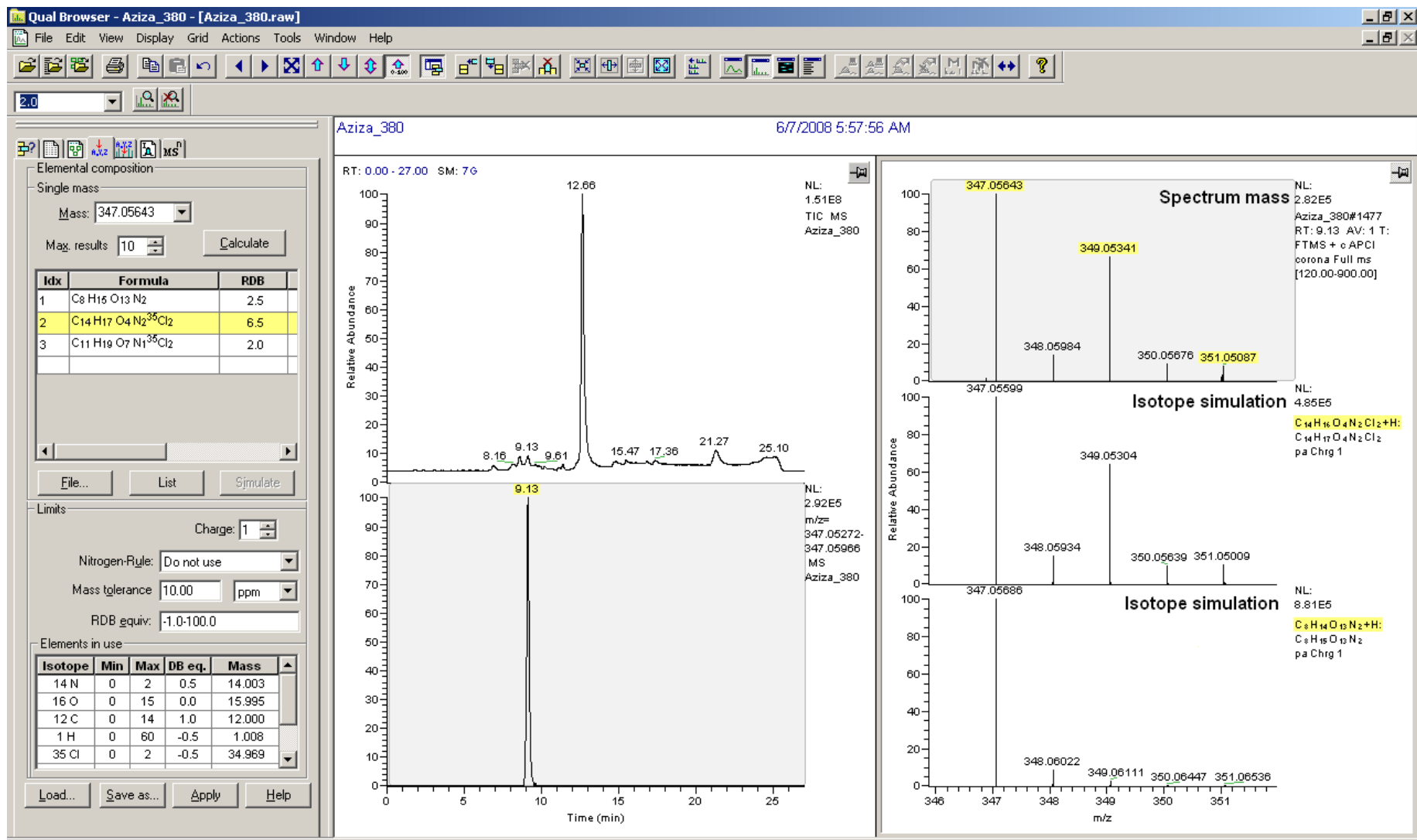


Figura 12 – Interface do software XCalibur gravada quando da investigação do pico identificado a um tempo de retenção (RT) de 9,13 min (Composto A).

Elucidada a fórmula química do composto, procederam-se às análises de espectrometria de massas *tandem* (MS^n , com $n = 1, 2, 3$ e 4) com o intuito de identificar a estrutura do mesmo. O íon a $m/z = 347$ foi isolado e fracionado em fragmentos de íons com massas inferiores às do íon original. Portanto, a análise do espectro de massa (MS) obtido a partir da investigação do pico a $RT = 9,13$ indicou o íon molecular a $m/z 347$, o qual foi isolado e após experimento MS^2 , o espectro indicado na Fig. 13a foi gerado, no qual se pode observar a formação de quatro fragmentos, a $m/z 329, 299, 265$ e 255 . Para cada fragmento observado é apresentada a fórmula, o valor RDBE e a estrutura proposta com o auxílio das ferramentas e informações disponibilizadas no *software XCalibur*, relatadas anteriormente. Com exceção do fragmento de íon observado a $m/z 265$, todos os outros apresentaram sinal suficiente para um novo isolamento e fragmentação (MS^3).

O espectro obtido na análise MS^3 do fragmento a $m/z 255$ está apresentado na Fig. 13b. A fragmentação desse íon levou a formação de dois novos fragmentos, pela perda do grupo $C_1H_1N_1$, que resultou na formação do fragmento a $m/z 228$ e, pela perda do grupo $H_1^{35}Cl_1$ o fragmento a $m/z 219$ foi gerado.

Para o fragmento observado a $m/z 329$, o espectro obtido na análise MS^3 (Fig. 13c) apresenta sete novos fragmentos, a $m/z 299, 239, 213, 203, 189, 176$ e 159 , que correspondem respectivamente à perda dos grupos $C_1H_2O_1, C_3H_6O_3, C_4H_8O_2N_2, C_3H_7O_3^{35}Cl_1, C_6H_8O_2N_2, C_4H_8O_3N_1^{35}Cl_1$ e $C_7H_{10}O_3N_2$ a partir do fragmento a $m/z 329$.

O fragmento de íon observado a $m/z 299$ resultou após a análise MS^3 na formação de cinco fragmentos (Fig. 13d). Pela subtração dos grupos $C_2H_4O_2, C_2H_5O_2^{35}Cl_1, C_4H_6O_2N_2, C_5H_6O_2N_2$ e $C_6H_8O_2N_2$, foram gerados, respectivamente, fragmentos de íon a $m/z 239, 203, 185, 173$ e 159 . Destes, os fragmentos de íon a $m/z 173$ e 159 ainda apresentaram sinal para novo isolamento e fracionamento (MS^4).

Para o fragmento de íon observado a $m/z 173$, a análise MS^4 , cujo espectro de massa é apresentado na Fig. 13f, resultou na formação de um novo fragmento a 137 pela perda de um grupo $H_1^{35}Cl_1$.

A análise MS^4 para o fragmento de íon observado a $m/z 159$ resultou na formação de três novos fragmentos (Fig. 13e), a $m/z 123, 99$ e 89 , correspondentes a perda dos grupos $H_1^{35}Cl_1, C_2H_1^{35}Cl_1$ e $^{35}Cl_2$, respectivamente.

As ferramentas disponíveis no *software XCalibur* permitiram que as estruturas dos fragmentos, gerados nas análises MS^n , fossem propostas, e então, a partir delas, a estrutura da espécie investigada (*Composto A*) pode ser elucidada.

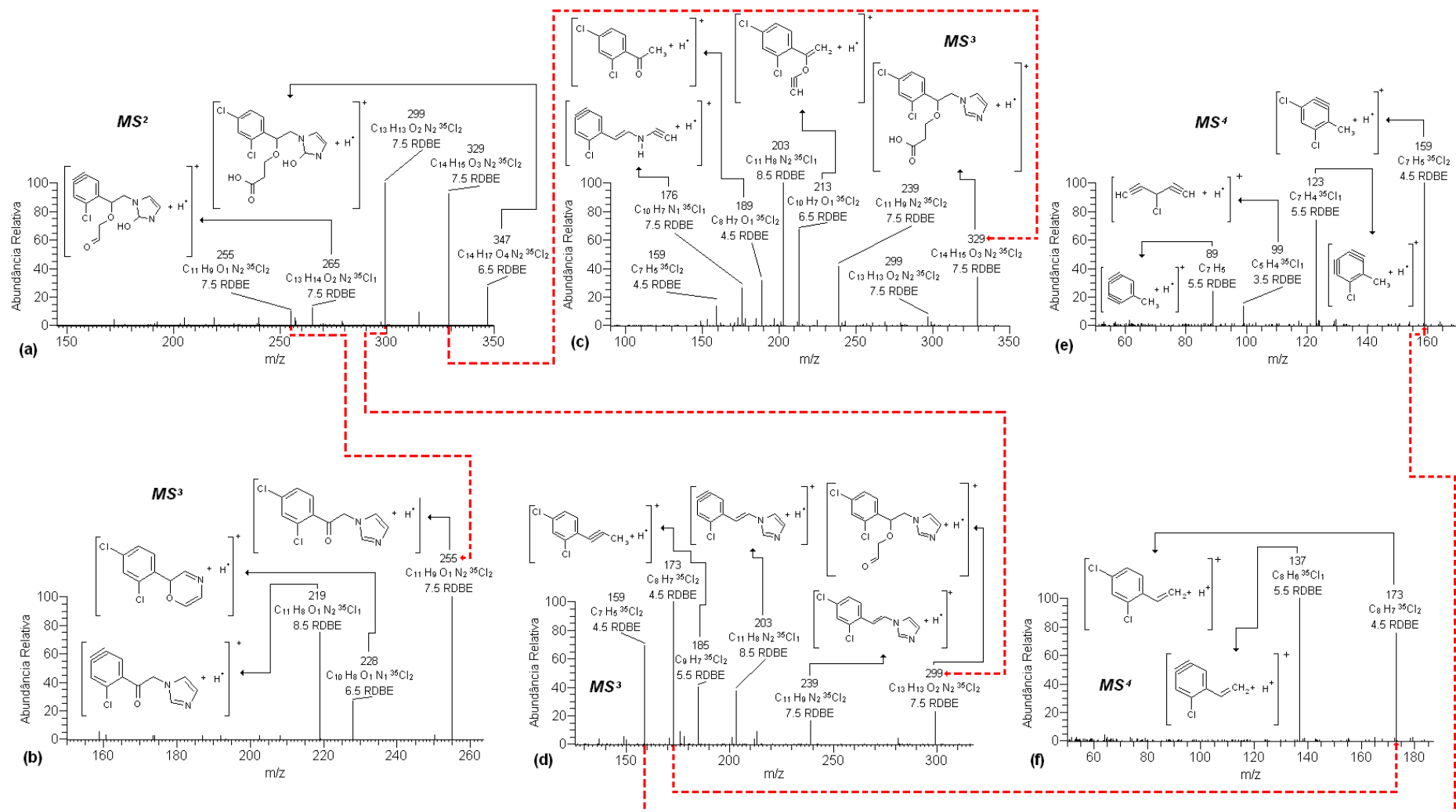


Figura 13 – Espectros de massa com os principais fragmentos de íons obtidos por meio de análises de MSⁿ do *Composto A*.

A estrutura proposta para o *Composto A* está apresentada na Fig. 13a, e, a partir dela, o nome químico do composto foi obtido por meio do uso do programa *ChemBioOffice Ultra 2008*, e está apresentado, juntamente a outras características do composto identificado, na Fig. 14.

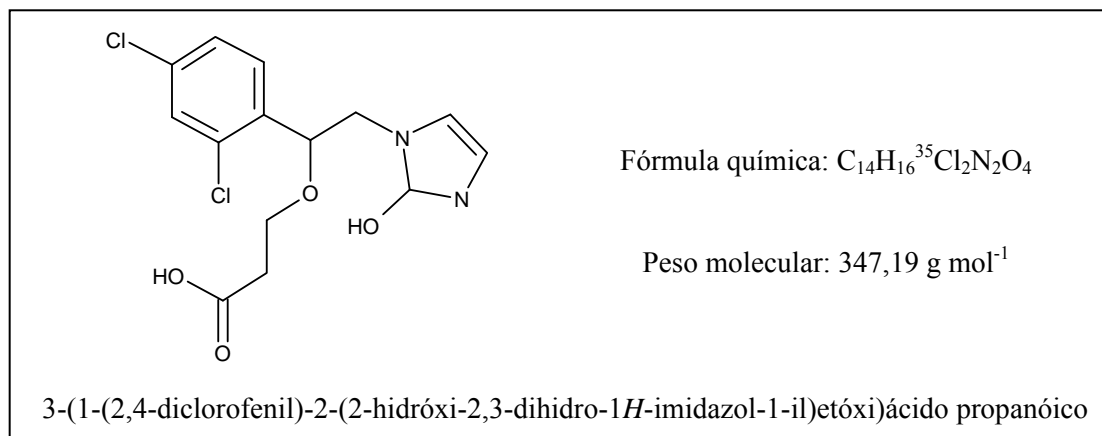


Figura 14 – Caracterização do *Composto A*.

5.5.1.1.2 – Composto B

O pico referente ao *Composto B* foi observado a $RT = 8,17 \text{ min}$, e a interface do *software XCalibur* para essa espécie é apresentada na Fig. 15.

Após a detecção do pico, procedeu-se a análise do respectivo espectro de massa para identificação da espécie investigada. Para tal, a princípio fez-se uso da ferramenta de “Composição Elementar” do *software XCalibur* para investigação da fórmula química do composto e, a partir dessa ferramenta, obteve-se uma lista de possíveis fórmulas compatíveis com a massa do pico investigado (m/z 329), a qual está apresentada na parte esquerda da Fig. 15. Das quatro fórmulas sugeridas, as duas últimas foram descartadas por não representarem um composto ionizado, já que apresentam um valor inteiro para o RDBE.

Novamente, a análise do espectro de massa apresentado no lado direito superior da Fig. 15, indica a presença de cloro na molécula, e pode concluir ainda que, pela presença de três linhas, as quais diferem entre si em 2 unidades, cujas alturas dos picos (abundância relativa) apresentam-se na razão de 9:6:1, que a molécula investigada apresenta dois átomos de cloro. Portanto, a primeira fórmula sugerida ($C_8H_{13}O_{12}N_2$) também foi descartada por não apresentar qualquer átomo de cloro na sua composição.

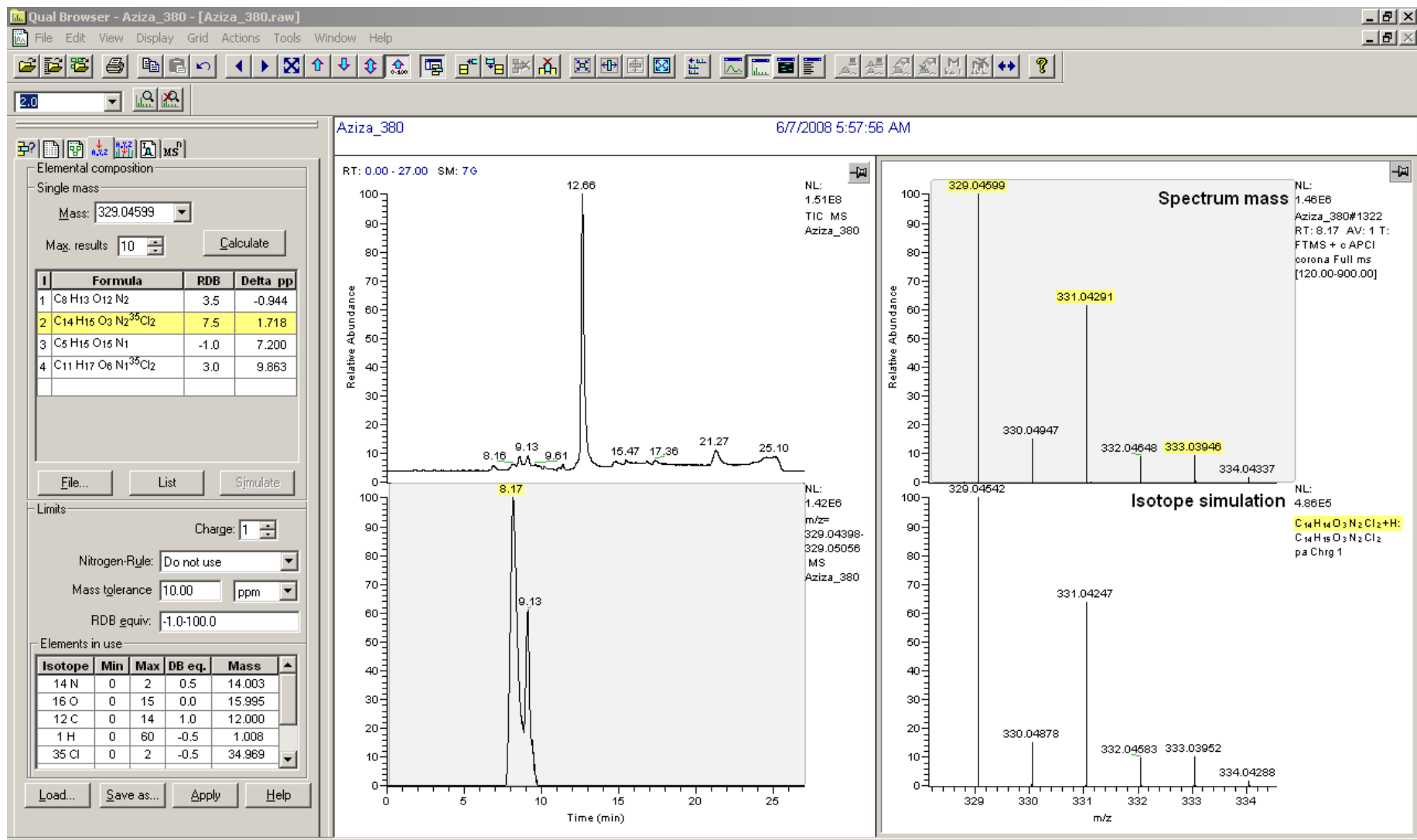


Figura 15 – Interface do software XCalibur gravada quando da investigação do pico identificado a um tempo de retenção (RT) de 8,17 min (Composto B).

Sendo assim, a única fórmula condizente com o espectro de massa da espécie investigada é a segunda fórmula listada, e ela é confirmada quando se faz a comparação do espectro de massa do pico investigado (parte direita superior da Fig. 15) com o espectro do isótopo simulado (parte direita inferior da Fig. 15) para a fórmula sugerida. Ambos são equivalentes, e, portanto confirma-se que a espécie relativa ao *composto B* apresenta a fórmula $C_{14}H_{15}O_3N_2^{35}Cl_2$, a qual apresenta em função da ionização positiva, um hidrogênio adicional na fórmula sugerida, de forma que a fórmula química final para esse composto é: $C_{14}H_{14}O_3N_2^{35}Cl_2$, e, conforme indicado, o composto deve apresentar em sua estrutura um RDBE = 7,5, que corresponde a presença de oito anéis e/ou duplas ligações equivalentes.

Cabe ressaltar aqui a presença de um segundo pico, a RT = 9,13, no cromatograma de massa extraída, observado na parte inferior central da Fig. 15. Esse pico apresenta o mesmo RT do *Composto A* e é referente ao fragmento observado a m/z 329 obtido na análise MS. Portanto o pico observado a RT = 8,17 min refere-se a um novo intermediário (*Composto B*), enquanto o pico observado a RT = 9,13 corresponde a um fragmento do *Composto A*.

Seguiram-se então as análises de espectrometria de massas *tandem* (MSⁿ) para identificação da estrutura da espécie investigada, e para tal, a primeira etapa consistiu do isolamento e fragmentação do íon referente ao pico detectado a RT = 9,13, observado na análise de MS a m/z 329.

O isolamento e fracionamento desse íon (MS²) resultou na formação de oito fragmentos (Fig. 16a), a m/z 299, 239, 213, 203, 189, 176, 159 e 127 que correspondem, respectivamente, à perda dos grupos $C_1H_2O_1$, $C_3H_6O_3$, $C_4H_8O_2N_2$, $C_3H_7O_3^{35}Cl_1$, $C_6H_8O_2N_2$, $C_4H_8O_3N_1^{35}Cl_1$, $C_7H_{10}O_3N_2$ e $C_9H_8O_1^{35}Cl_2$, a partir do fragmento a m/z 329.

Apenas o fragmento de íon observado a m/z 203 apresentou sinal suficiente para um novo isolamento e fracionamento (MS⁴), que resultou na formação do fragmento a m/z 176 pela subtração de um grupo $C_1H_1N_1$, como pode ser observado na Fig. 16b.

As estruturas de todos os fragmentos gerados foram propostas com o auxílio das ferramentas disponíveis no *software XCalibur*, e, a partir delas, a estrutura da espécie investigada (*Composto B*) pode ser elucidada, como pode ser observado na Fig. 16a.

A partir da estrutura proposta para o *Composto B*, o nome químico do composto foi obtido por meio do uso do programa *ChemBioOffice Ultra 2008*, e está apresentado, juntamente a outras características do composto identificado, na Fig. 17.

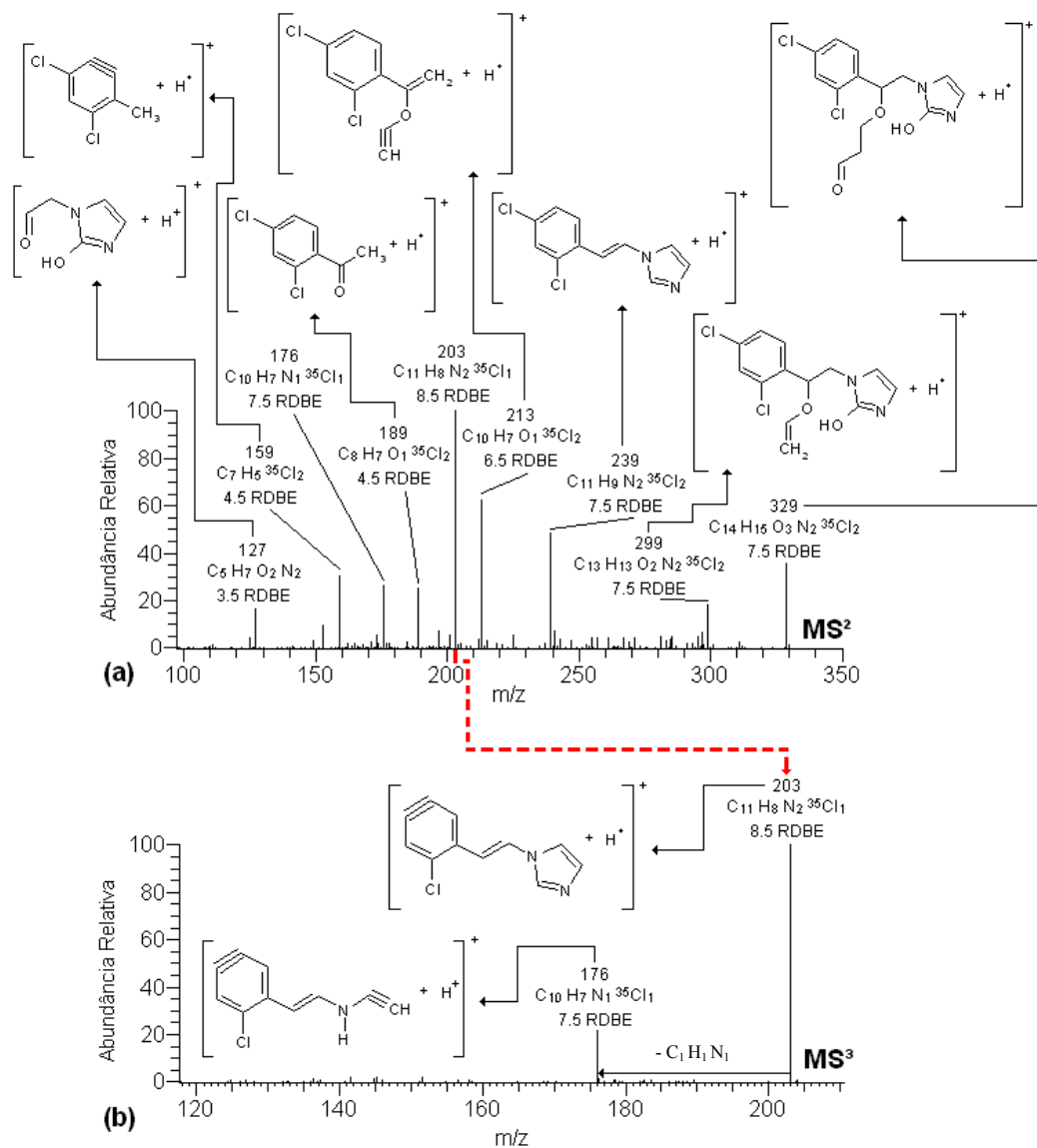


Figura 16 – Espectros de massa com os principais fragmentos de íons obtidos por meio de análises de MSⁿ do *Composto B*.

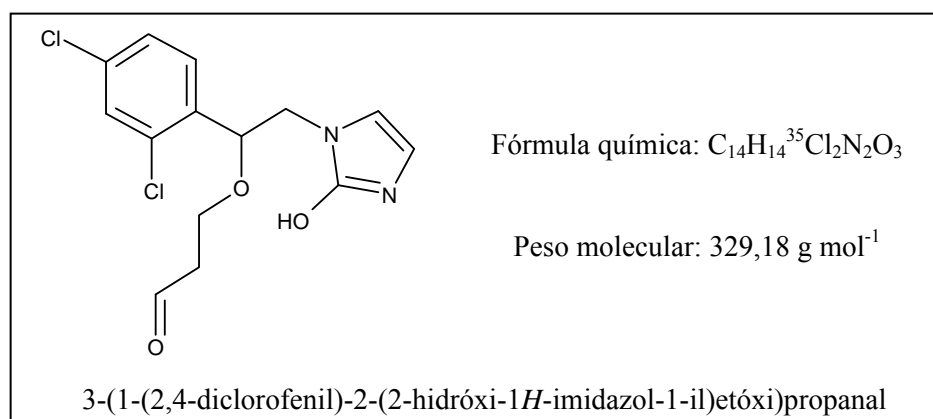


Figura 17 – Caracterização do *Composto B*.

5.5.1.1.3 – Composto C

A interface do *software XCalibur* referente ao pico observado a um tempo de retenção de 8,61 min (*Composto C*) é apresentada na Fig. 18.

Uma vez detectado o pico, seu espectro de massa foi analisado para identificação da espécie investigada. A primeira etapa constitui-se da elucidação da fórmula química do composto em questão. Para isso, a ferramenta de “Composição Elementar” do *software XCalibur* foi utilizada para a elucidação da fórmula química da espécie investigada. A partir do seu espectro de massa, uma lista de possíveis fórmulas compatíveis com a massa do pico investigado (m/z 331) foi gerada (parte esquerda da Fig. 18). Dentre as três fórmulas sugeridas, a terceira ($C_{11}H_{19}O_6N_1^{35}Cl_2$) foi prontamente descartada por apresentar um valor inteiro para o RDBE (2,0), referindo-se, portanto, a um composto não ionizado, o que não se aplica, já que o pico foi detectado no modo de ionização positiva, tratando-se então de um composto ionizado.

Tem-se aqui novamente um composto que, pela análise do espectro de massa (*Spectrum mass*), apresentado no lado direito superior da Fig. 18, apresenta o indicativo de ter cloro em sua composição, e, além disso, pela presença de três linhas, as quais diferem em 2 m/z entre si, e com altura dos picos (abundância relativa) na razão de 9:6:1, conclui-se que a molécula investigada apresenta dois átomos de cloro.

Portanto, a segunda fórmula sugerida ($C_8H_{15}O_{12}N_2$) também foi descartada por não apresentar qualquer átomo de cloro na sua composição, o que não condiz com os indicativos observados no espectro de massa da molécula investigada.

Assim, resta somente a segunda fórmula listada ($C_{14}H_{17}O_3N_2^{35}Cl_2$), a qual é confirmada pela analogia entre o espectro gerado na simulação do isótopo referente a essa fórmula (parte direita inferior da Fig. 18), e o espectro referente ao pico investigado (parte direita superior da Fig. 18). Portanto, a espécie relativa ao *composto C* apresenta a fórmula $C_{14}H_{17}O_3N_2^{35}Cl_2$, a qual apresenta um hidrogênio adicional na fórmula sugerida em função da ionização positiva, de forma que, a fórmula química final para esse composto é: $C_{14}H_{16}O_3N_2^{35}Cl_2$, e, conforme indicado, o composto deve apresentar em sua estrutura um RDBE = 6,5, ou seja, sete anéis e/ou duplas ligações equivalentes.

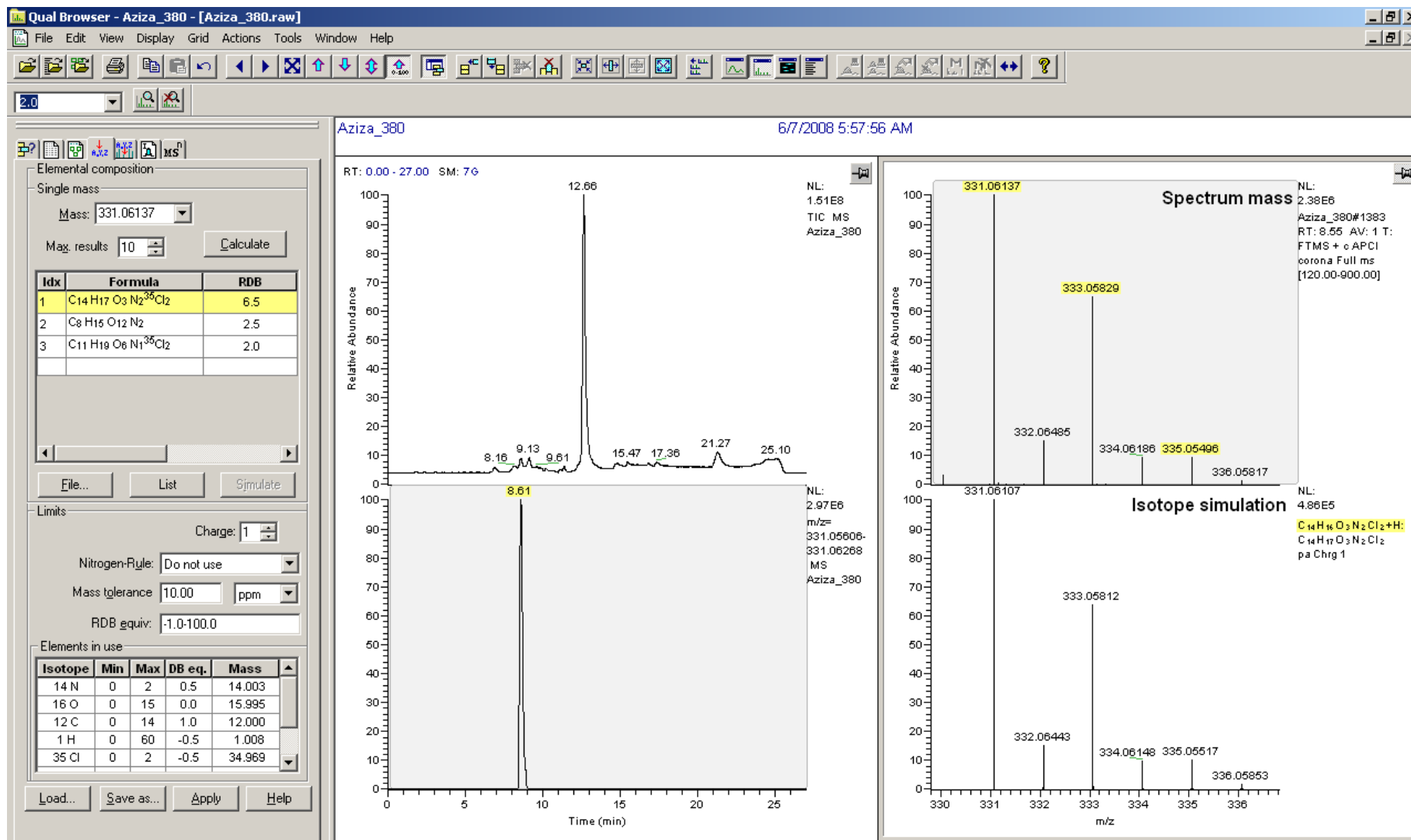


Figura 18 – Interface do software XCalibur gravada quando da investigação do pico identificado a um tempo de retenção (RT) de 8,61 min (Composto C).

Finalizada a etapa de definição da fórmula química do composto, procederam-se às análises de espectrometria de massas *tandem* (MS^n , com $n = 1, 2$ e 3) com o intuito de identificar a estrutura do mesmo, em que o íon referente ao pico detectado a $RT = 8,61$ min, com $m/z = 331$ foi isolado e fracionado (MS^2). Oito fragmentos resultaram desse fracionamento (Fig. 19a), a m/z 313, 299, 281, 263, 239, 203, 176 e 127, que correspondem, respectivamente, a perda dos grupos H_2O , $C_1H_4O_1$, $C_1H_6O_2$, $C_1H_8O_3$, $C_3H_8O_3$, $C_3H_9O_3N_1^{35}Cl_1$, $C_4H_{10}O_3N_1^{35}Cl_1$ e $C_9H_{10}O_1^{35}Cl_2$, a partir do fragmento de íon principal (m/z 331). Observa-se a formação de muitos fragmentos que já haviam sido observados anteriormente no fracionamento dos outros produtos de degradação já elucidados, o que é muito comum, uma vez que todos esses subprodutos são originados a partir de um mesmo composto, o IMZ.

Dentre esses oito fragmentos, aquele observado a m/z 313 pode ser submetido à nova análise (MS^3), e o seu isolamento e fracionamento resultou em cinco novos fragmentos (Fig. 19b), pela perda dos grupos H_2O , $C_1H_4O_1$, $C_1H_6O_2$, C_5H_8 e $C_5H_6O_1N_2$, que resultaram, respectivamente, na formação dos fragmentos de íon observados a m/z 295, 281, 263, 245 e 203.

Na seqüência, o fragmento de íon a m/z 281 apresentou sinal suficiente para novo isolamento e fracionamento (MS^4), e a partir dele, quatro novos fragmentos foram gerados (Fig. 19c) a m/z 263, 253, 217 e 159, pela perda dos grupos H_2O , C_1O_1 , $C_1H_1O_1^{35}Cl_1$ e $C_6H_6O_1N_2$, respectivamente.

Uma análise MS^5 ainda pode ser efetuada a partir do fragmento de íon a m/z 253, que resultou na formação de três fragmentos (Fig. 19d), a m/z 226, 217 e 159 correspondentes a perda, a partir do fragmento principal (m/z 253) dos grupos $C_1H_1N_1$, $H_1^{35}Cl_1$ e $C_5H_6N_2$, respectivamente.

As ferramentas disponíveis no *software XCalibur* permitiram que as estruturas dos fragmentos, gerados nas análises MS^n , fossem propostas, e então, a partir delas, a estrutura da espécie investigada (*Composto C*) foi elucidada.

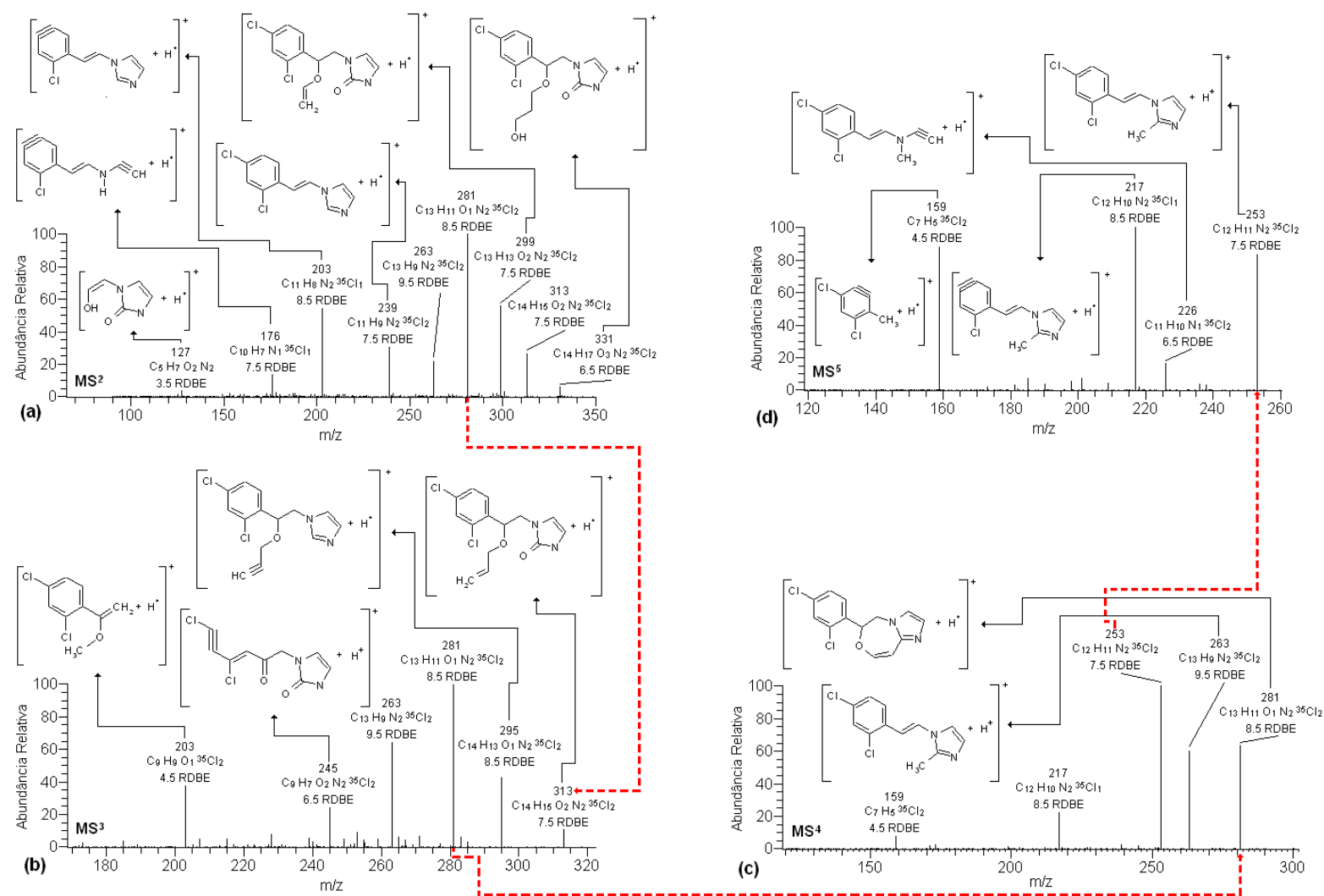


Figura 19 – Espectros de massa com os principais fragmentos de íons obtidos por meio de análises de MSⁿ do *Composto C*.

Na Fig. 20 está apresentada a estrutura proposta para o *Composto C*, bem como outras características, como sua fórmula química, peso molecular e nome, sendo que o nome do composto foi obtido a partir da estrutura química proposta, com o uso do programa *ChemBioOffice Ultra 2008*.

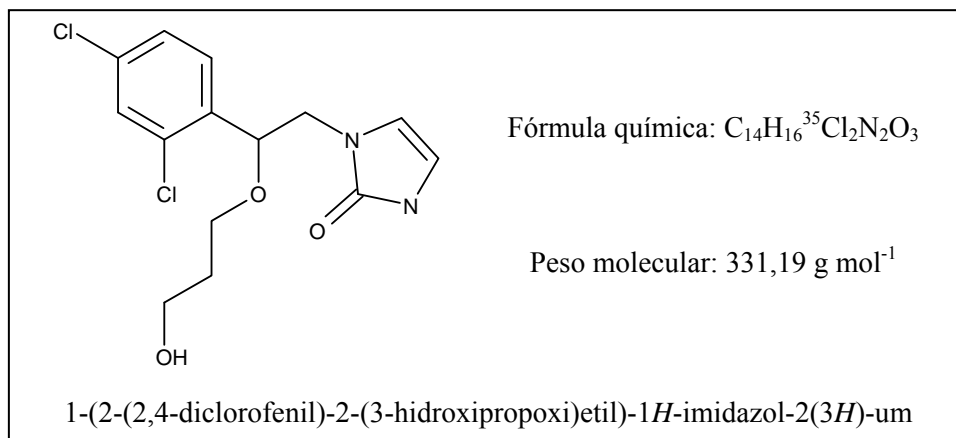


Figura 20 – Caracterização do *Composto C*.

5.5.1.1.4 – Composto D

Observou-se, a um tempo de retenção de 9,41 min, o pico (*Composto D*) cuja interface do *software XCalibur* é apresentada na Fig.21.

Após a detecção do pico, seu respectivo espectro de massa foi analisado para identificação da espécie investigada.

Primeiro procedeu-se à etapa de elucidação da fórmula química do composto em questão, onde a ferramenta de “Composição Elementar” do *software XCalibur* foi utilizada, e, a partir do seu espectro de massa, uma lista de possíveis fórmulas compatíveis com a massa do pico investigado (m/z 285) foi gerada, como pode ser observado na parte esquerda da Fig. 21. Dentre as três fórmulas sugeridas, apenas as duas primeiras foram cogitadas como possíveis fórmulas para o composto investigado, já que a terceira fórmula sugerida ($C_3H_{11}O_{14}N_1$) apresenta um valor inteiro para o RDBE (-1,0) e, portanto, não se refere a um composto ionizado.

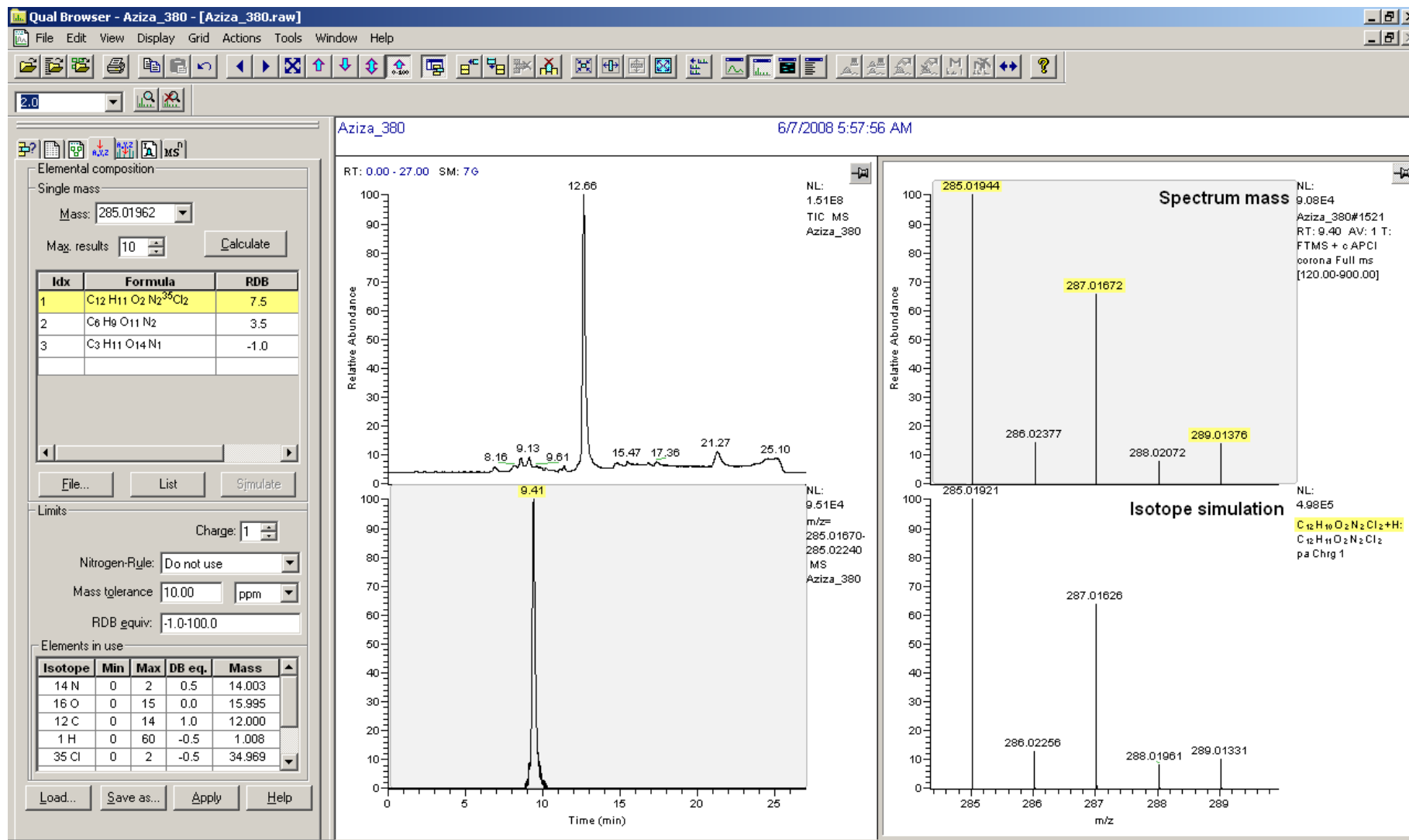


Figura 21 – Interface do software XCalibur gravada quando da investigação do pico identificado a um tempo de retenção (RT) de 9,41 min (Composto D).

Pela análise do espectro de massa (*Spectrum mass*) da espécie investigada, apresentado no lado direito superior da Fig. 21, conclui-se que a molécula do composto em questão apresenta cloro em sua composição, e pela verificação da existência de três picos que diferem em 2 unidades entre si, cujas alturas (abundância relativa) apresentam-se na razão de 9:6:1, conclui-se que a molécula investigada apresenta dois átomos de cloro.

Sendo assim, já que a segunda fórmula sugerida ($C_6H_9O_{11}N_2$) não apresenta cloro em sua composição, essa também foi descartada, de forma que, a única fórmula possível e a primeira ($C_{12}H_{11}O_2N_2^{35}Cl_2$). Pela analogia entre o espectro gerado na simulação do isótopo referente a essa fórmula (parte direita inferior da Fig. 21), e o espectro referente ao pico investigado (parte direita superior da Fig. 21), pode-se confirmar a compatibilidade da fórmula escolhida. Portanto, a espécie relativa ao composto *D* apresenta a fórmula $C_{12}H_{11}O_2N_2^{35}Cl_2$, a qual apresenta um hidrogênio adicional na fórmula sugerida em função da ionização positiva, de forma que, a fórmula química final para esse composto é: $C_{12}H_{10}O_2N_2^{35}Cl_2$, e, conforme indicado, o composto deve apresentar em sua estrutura um RDBE = 7,5, ou seja, oito anéis e/ou duplas ligações equivalentes.

Na etapa seguinte, para a identificação da estrutura do composto, procederam-se às análises de espectrometria de massas *tandem* (MS^n , com $n = 1, 2, 3, 4$ e 5), onde o íon referente ao pico detectado a $RT = 9,41$ min, com $m/z = 285$ foi isolado e fracionado (MS^2).

Esse fracionamento resultou, pela perda dos grupos $C_1H_2O_2$, $C_3H_4N_2$, $C_4H_4O_1N_2$ e $C_4H_5O_1N_2Cl_1$, na formação de quatro fragmentos a m/z 239, 217, 189 e 153, respectivamente (Fig. 22a).

Desses, apenas o fragmento de íon a m/z 189 foi passível de novo isolamento e fracionamento (MS^3), que resultou na formação de dois novos fragmentos (Fig. 22b), a m/z 153 e 125, correspondentes à perda, a partir do fragmento principal (m/z 189), dos grupos $H_1^{35}Cl_1$ e $C_1H_1O_1^{35}Cl_1$, respectivamente.

O fragmento observado a m/z 153 apresentou ainda sinal suficiente para que fosse isolado e fracionado, e dessa análise MS^4 (Fig. 22c), foi observado a formação do fragmento a m/z 125, relativo à perda de um grupo C_1O_1 .

Por fim, foi possível proceder à análise MS^5 a partir desse fragmento (m/z 125), que após ser isolado e fracionado resultou na formação de dois novos fragmentos (Fig. 22d), pela perda dos grupos C_2H_2 e $H_1^{35}Cl_1$, a m/z 99 e 89, respectivamente.

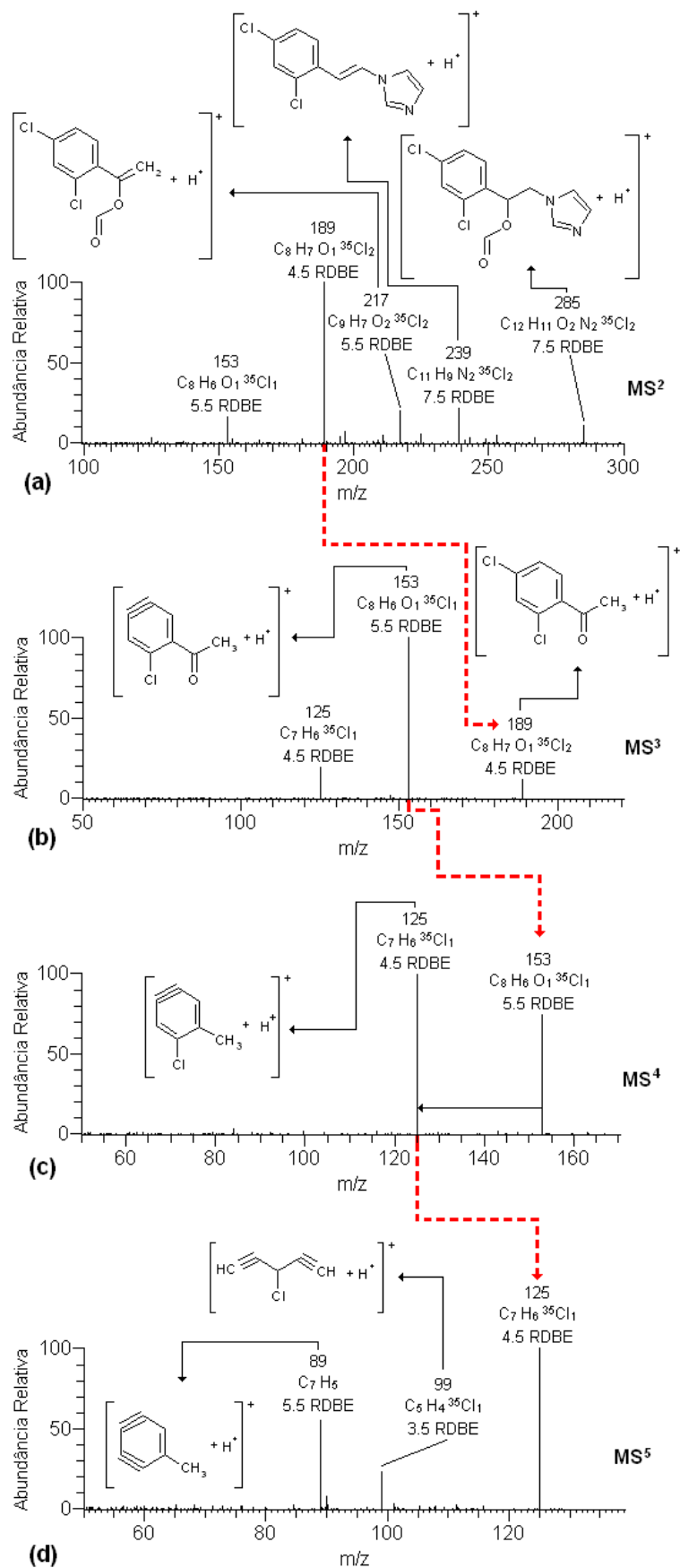


Figura 22 – Espectros de massa com os principais fragmentos de íons obtidos por meio de análises de MSⁿ do *Composto D*.

As ferramentas disponíveis no *software XCalibur* permitiram que as estruturas dos fragmentos gerados nas análises MSⁿ fossem propostas, e então, a partir delas, a estrutura da espécie investigada (*Composto D*) foi proposta, e está apresentada juntamente com outras características do composto, como sua fórmula química, peso molecular e nome, sendo que o nome do composto foi obtido a partir da estrutura química proposta, com o uso do programa *ChemBioOffice Ultra 2008*, na Fig. 23.

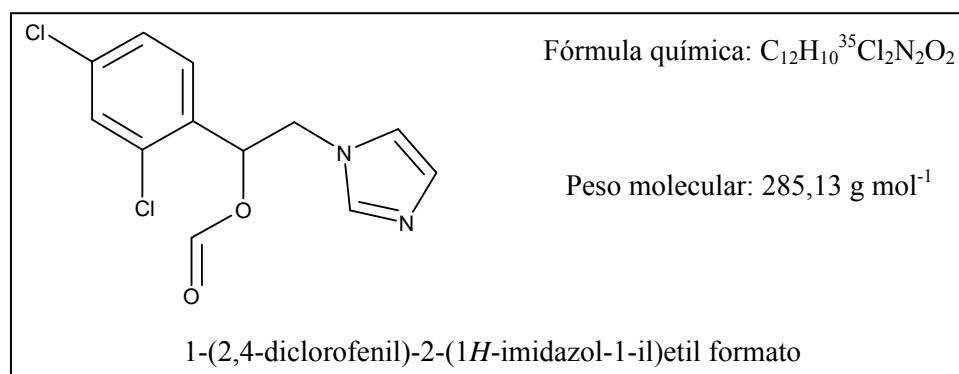


Figura 23 – Caracterização do *Composto D*.

5.5.1.2 – Evolução temporal dos produtos de degradação

A evolução com o tempo dos mais representativos subprodutos gerados na degradação do IMZ durante o tratamento foto-Fenton está apresentada na Fig. 24.

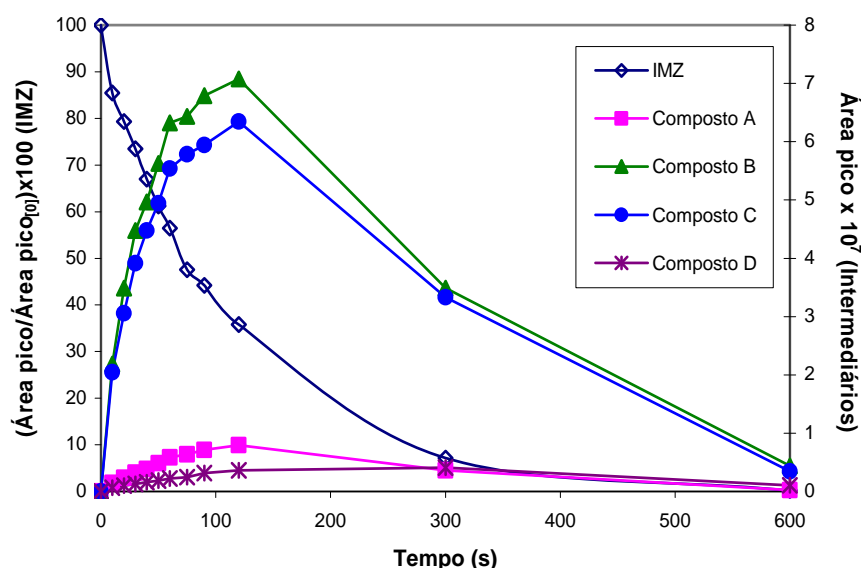


Figura 24 – Curso do tempo dos mais representativos subprodutos (área dos picos) obtidos durante a degradação do imazalil por tratamento foto-Fenton.

É importante mencionar que a quantificação não pode ser feita nesse caso, pois não existem disponíveis comercialmente compostos sintéticos análogos a esses subprodutos. Entretanto, pelo comportamento observado, é possível enquadrá-los como produtos intermediários de degradação, uma vez que, segundo Aungpradit *et al.* (2007), os intermediários são produtos os quais apresentam sua concentração inicialmente aumentada e subsequentemente decrescida após certo tempo de tratamento.

É possível observar claramente o desaparecimento do IMZ com o tempo em função da sua transformação em novos produtos, ou seja, os produtos primários de degradação. Nota-se também que os intermediários exibem um pico até os primeiros 120 s (2 min) de tratamento, que corresponde a mais de 60% de degradação do imazalil. Aos 300 s (5 min) de tratamento, a degradação do imazalil já era superior a 90%, e atingiu aproximadamente 100% aos 600 s (10 min) de reação. Evgenidou *et al.* (2007) estudaram a degradação por tratamento foto-Fenton, de um outro pesticida, o dimetoato, em que observaram 90% de degradação somente após 60 min de reação, indicando a suscetibilidade relativamente alta do imazalil aos radicais hidroxilo.

Não foi possível estabelecer uma relação entre a formação ou caminho de reação para os intermediários identificados, já que todos apresentaram um mesmo comportamento temporal, ou seja, não houve o aumento na concentração de um determinado composto em função do declínio da concentração de outro.

5.5.1.3 – Toxicidade

A toxicidade aguda das soluções de IMZ, em estado puro e tratada, foi determinada usando-se microcrustáceos recém-nascidos de *Daphnia magna*.

A confiabilidade das condições utilizadas no teste foi confirmada anteriormente, como apresentado na Seção 4.6.

Na primeira etapa dos testes de toxicidade, determinou-se o valor do EC₅₀ (48 h) para uma solução pura de IMZ como 10,8 µM (3,2 mg L⁻¹), o que está muito próximo do valor reportado na literatura, EC₅₀ (48 h) de 11,8 µM (3,5 mg L⁻¹) (FAO, 2001).

A avaliação da toxicidade ocupa um importante espaço, desde que uma vasta faixa de reações intermediárias ocorre, e podem gerar subprodutos mais tóxicos que a molécula original.

A toxicidade aguda das soluções de IMZ, em estado puro e tratada, foi determinada usando-se microcrustáceos recém-nascidos de *Daphnia magna*.

Portanto, com o intuito de avaliar a toxicidade aguda em meio natural causada pelos compostos intermediários produzidos durante a oxidação do IMZ pelo tratamento foto-Fenton, as amostras foram avaliadas em função do tempo de reação. A uma concentração inicial de IMZ de 11 μM ($\sim 3,2 \text{ mg L}^{-1}$), observou-se uma inibição de 50% no teste com *Daphnia magna* recém-nascidas. Uma vez que se deu início a reação, amostras foram retiradas periodicamente, e após o ajuste de pH com NaOH para $7,0 \pm 0,2$, elas foram utilizadas no estudo de toxicidade de 48 h, cujo resultado é apresentado na Fig. 25.

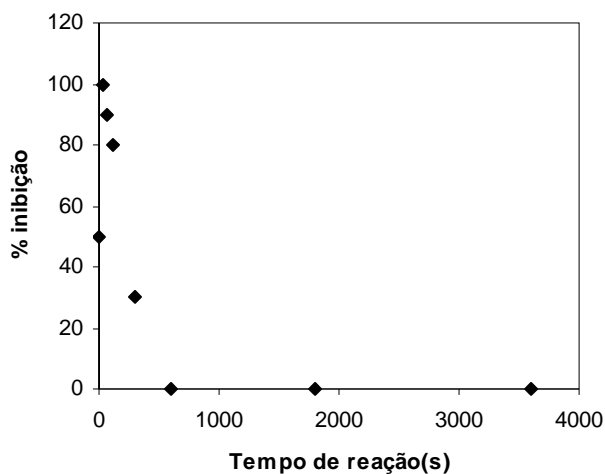


Figura 25 – Evolução da toxicidade como função do tempo de tratamento foto-Fenton.

Observou-se um decréscimo temporal da toxicidade, indicando que os compostos intermediários, formados na oxidação do IMZ durante o tratamento foto-Fenton, não eram mais tóxicos que sua molécula mãe (IMZ). Nota-se ainda que a percentagem de inibição de *Daphnia* recém-nascidas foi praticamente nula em menos de 600 s. Uma relação importante pode ser feita entre as Figs. 24 e 25, onde é interessante observar que o tempo necessário para atingir a toxicidade zero (600 s) (Fig. 25), é o mesmo no qual uma degradação dos compostos de $\sim 90\%$ foi alcançada (Fig. 24).

Para excluir a interferência do peróxido de hidrogênio, que se sabe ser um agente tóxico aos microcrustáceos, um teste controle foi realizado exatamente nas mesmas condições utilizadas para o tratamento do IMZ, porém, sem a presença deste, de forma que se pudesse avaliar a toxicidade dos reagentes utilizados, exceto o IMZ. O

teste de toxicidade resultou em percentagens de inibição iguais ou superiores àquelas obtidas para o teste com IMZ, o que nos indica que a toxicidade apresentada deve-se aos reagentes utilizados, especialmente o H_2O_2 , e, portanto, confirma-se o resultado de que os compostos intermediários formados não eram mais tóxicos que a molécula do IMZ.

5.5.1.4 – Estudo cinético de degradação do IMZ

Uma série de experimentos foram conduzidos, onde soluções de IMZ foram submetidas ao tratamento foto-Fenton, variando-se as concentrações do catalisador Fe^{2+} e do oxidante H_2O_2 , a $pH\ 3,0 \pm 0,2$. Amostras foram retiradas periodicamente e submetidas à análises LC/MS pra a avaliação da variação na concentração de IMZ com o tempo. As condições operacionais empregadas foram descritas anteriormente na Seção 4.5.1.2. Os resultados obtidos na foto-degradação do imazalil por reação foto-Fenton é apresentada na Fig. 24, para as diferentes condições estudadas.

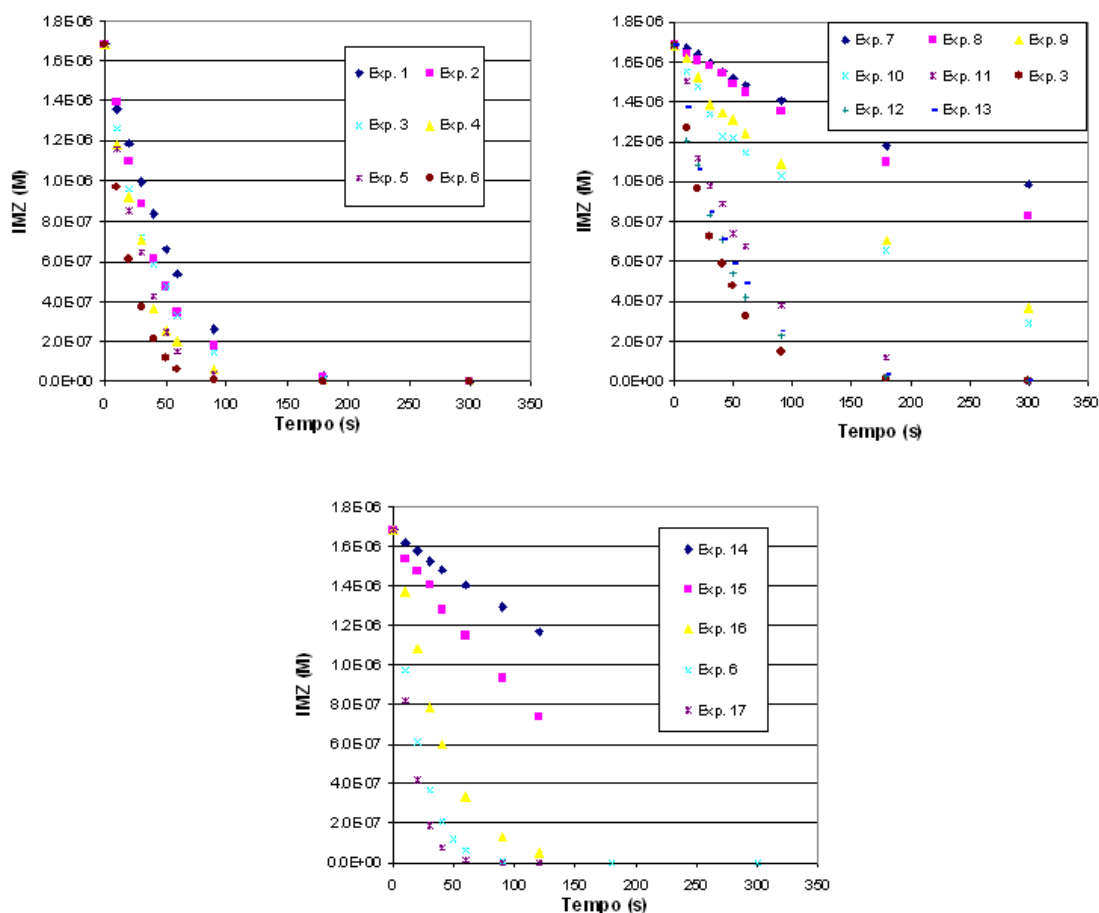


Figura 26 – Decomposição do IMZ por tratamento foto-Fenton em função do tempo de reação.

Assumindo que dentre as reações que acontecem no processo foto-Fenton, a reação entre os radicais $\bullet\text{OH}$ e o pesticida é a etapa determinante da taxa de reação, a equação da taxa é dada por:

$$r_{IMZ} = \frac{-dC_{IMZ}}{dt} = k_{OH} \cdot C_{OH}^{\alpha} \cdot C_{IMZ} \quad (1)$$

em que C_{IMZ} e C_{OH} são as concentrações de pesticida e de radicais $\bullet\text{OH}$, respectivamente; k_{OH} é a constante da taxa de reação e, α é a ordem da reação com relação ao radical $\bullet\text{OH}$.

A equação da taxa pode também ser escrita como:

$$r_{IMZ} = \frac{-dC_{IMZ}}{dt} = k_{OH} \cdot C_{OH}^{\alpha} \cdot C_{IMZ} = \hat{k} \cdot C_{IMZ} \quad (2)$$

em que $\hat{k} = k_{OH} \cdot C_{OH}^{\alpha}$ (Evgenidou *et al.*, 2007).

Sob a suposição de uma reação de primeira ordem, a integração da equação acima (Eq. 2), com a condição de que $C = C_0$ para $t = 0$, fornece (Fogler, 1999):

$$\ln \frac{C_{IMZ}^0}{C_{IMZ}} = \hat{k} \cdot t \quad (3)$$

Com o objetivo de avaliar a cinética de desaparecimento do pesticida imazalil, plotou-se $\ln C_{IMZ}^0 / C_{IMZ}$ versus t foi esboçado para cada experimento realizado, a partir dos dados reportados na Fig. 26. A título ilustrativo tem-se na Fig. 27 o gráfico plotado para o experimento 17. Os demais gráficos apresentaram o mesmo comportamento, e por isso não estão aqui reportados.

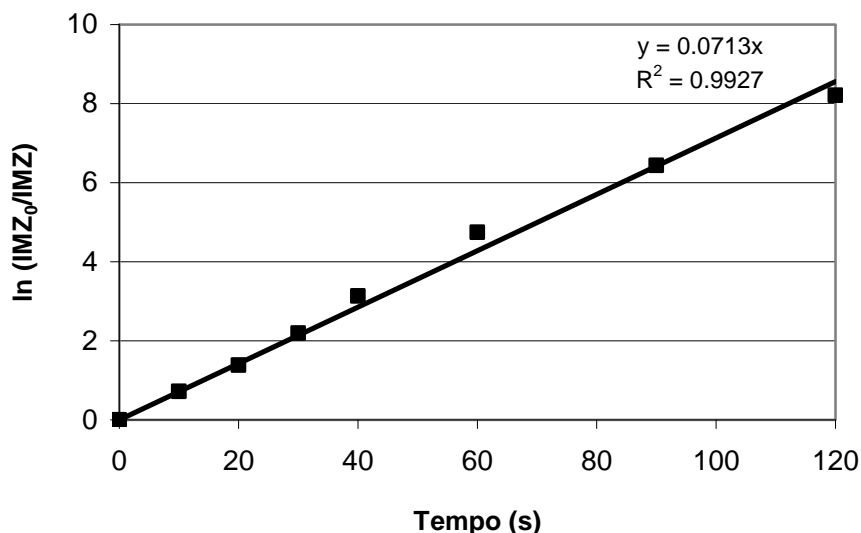


Figura 27 – Representação gráfica da concentração de IMZ e do logaritmo natural da razão entre a concentração inicial de pesticida e a concentração temporal *versus* tempo, para o Exp. 17.

A regressão linear, resultante dos dados plotados em cada experimento, ajustou-se muito bem, com valores de R^2 (quadrado do coeficiente de correlação amostral) superiores a 0,98 para todos os experimentos, dado que nos permitiu confirmar que a oxidação do pesticida imazalil seguiu a lei cinética de pseudo-primeira-ordem. Para cada experimento, o parâmetro \hat{k} foi determinado pelo cálculo da inclinação da reta obtida e, a partir destes dados e aplicando-se a Eq. 2, foram calculados os valores da taxa de reação, r_{IMZ} , para cada experimento (Tabela 15).

Tabela 15 – Parâmetros operacionais aplicados às reações foto-Fenton, e respectivos valores de r_{IMZ}

Experimento	r_{IMZ} (nM s ⁻¹)	Experimento	r_{IMZ} (nM s ⁻¹)
1	39,54	10	20,19
2	42,23	11	37,01
3	44,08	12	39,71
4	63,93	13	35,84
5	78,23	14	5,05
6	93,21	15	11,27
7	1,68	16	47,44
8	2,69	17	119,96
9	13,46	-	-

5.5.1.4.1 – Efeito da concentração de Fe^{2+}

Com o objetivo de avaliar o efeito da concentração do catalisador na cinética de foto-degradação do imazalil, conduziram-se uma série de experimentos (Exp. 1, 2, 3, 4, 5 e 6), a diferentes concentrações iniciais de Fe^{2+} , mantendo-se constantes as concentrações do pesticida imazalil e do oxidante H_2O_2 . A dependência da concentração inicial de Fe^{2+} na cinética, com relação à taxa, r_{IMZ} , está representada na Fig. 28.

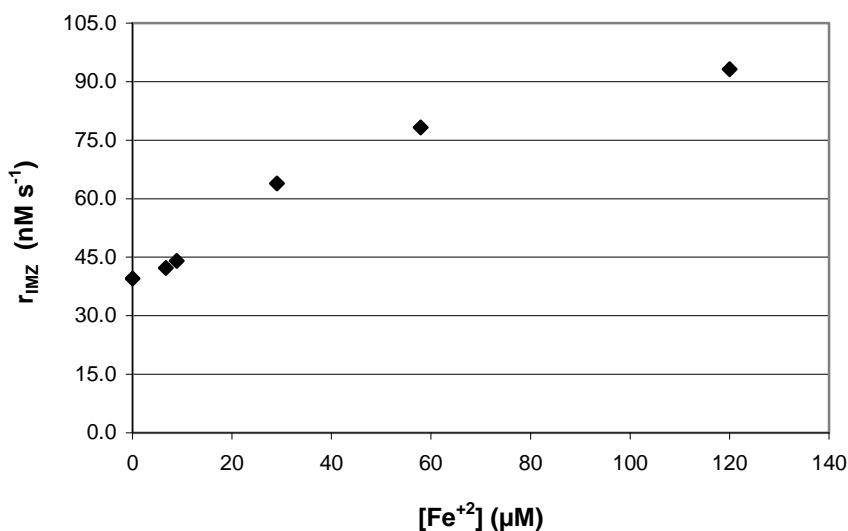


Figura 28 – Variação da taxa, r_{IMZ} , como uma função da concentração de Fe^{2+} .

Observa-se que o aumento da concentração de Fe^{2+} resultou em um aumento no valor de taxa da reação (r_{IMZ}). Os íons ferrosos são as principais espécies que podem catalisar o peróxido de hidrogênio para produzir radicais hidroxilo (Evgenidou *et al.*, 2007). Como resultado, a quantidade de Fe^{2+} adicionada é diretamente proporcional aos radicais $\bullet\text{OH}$ produzidos, e conseqüentemente à taxa de degradação do pesticida.

Esse é um parâmetro crucial para uma planta de tratamento de efluente em grande escala já que isso pode influenciar não somente o custo de aplicação, como também determina o tamanho do reator. Entretanto, se a concentração de ferro é alta, há o problema da etapa de separação do ferro que surge no fim do processo. É preferível, portanto, selecionar uma menor concentração de Fe^{2+} , com a qual é possível alcançar tanto um curto tempo de reação, como um possível tratamento sem a necessidade da remoção de ferro (Gernjak *et al.*, 2003).

Na Figura 28 observa-se ainda, que mesmo que quando nenhuma quantidade de catalisador (Fe^{2+}) foi adicionada, houve a existência de uma taxa de reação, isto é, ocorreu a degradação do pesticida, que foi devida à fotólise do peróxido de hidrogênio (Lee *et al.*, 2003).

5.5.1.4.2 – Efeito da concentração de H_2O_2

O efeito da quantidade de oxidante foi examinado pelo emprego de diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio, mantendo-se constantes as concentrações de pesticida e catalisador (Exp.7, 8, 9, 10, 11, 3, 12 e 13). A dependência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na taxa de reação, r_{IMZ} , está apresentada na Fig. 29.

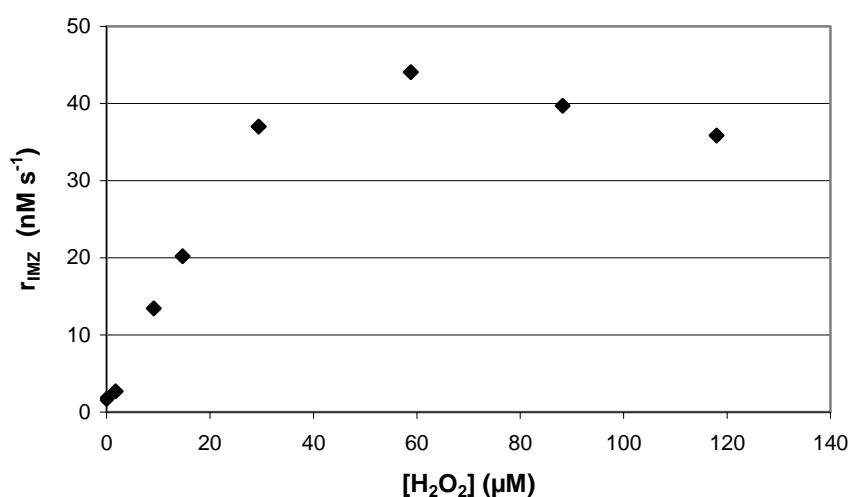


Figura 29 – Variação da taxa, r_{IMZ} , como uma função da concentração de oxidante (H_2O_2).

Em pequenas concentrações, um aumento na quantidade de peróxido de hidrogênio causou um aumento na taxa de reação, r_{IMZ} , uma vez que mais radicais hidroxilo foram produzidos. Esse aumento da taxa de reação continuou até um nível, a partir do qual, altas doses de oxidante resultaram em um decréscimo da taxa de degradação, devido ao efeito sequestrante de radicais $\cdot\text{OH}$, exercido pelo H_2O_2 , bem como a recombinação dos radicais hidroxilo, de acordo com as seguintes equações (Muruganandham e Swaminathan, 2004):

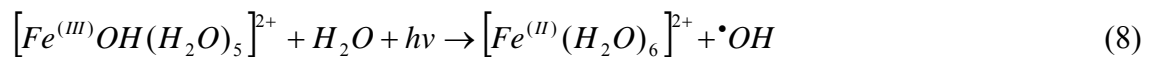


Portanto, pela análise da Fig. 29, a concentração ótima de H₂O₂ para a degradação do pesticida imazalil pelo processo foto-Fenton, esteve situada na faixa para a qual a concentração molar de oxidante foi de 35 a 59 vezes superior a concentração molar do pesticida imazalil.

A Fig. 29 ainda mostra que mesmo na ausência de oxidante, a degradação do pesticida ainda ocorreu. Sabe-se que a reação Fenton é uma decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio pelo ferro (II), o qual resulta na geração de radicais hidroxilo (Siedlecka *et al.*, 2008), como dado na Eq. 7.



Segundo Ciesla *et al.* (2004), em uma reação foto-Fenton a pH ~ 3, a espécie predominante é o complexo $[Fe^{(III)}OH(H_2O)_5]^{2+}$, que é capaz de sofrer uma excitação, a qual é seguida por uma transferência de elétron produzindo Fe_{aq}^{2+} e radical $\bullet OH$:



Portanto, essa foto-transferência de carga do Fe_{aq}^{3+} resulta na geração de radicais hidroxilo, justificando a presença de uma degradação do pesticida mesmo na ausência de oxidante.

Alguns experimentos foram conduzidos, onde a concentração do pesticida e a razão molar H₂O₂/Fe²⁺ foram mantidas constantes, e variaram-se as concentrações de H₂O₂ e Fe²⁺ simultaneamente (Exp. 6, 14, 15, 16 e 17), e a taxa de reação, r_{IMZ} , resultante de cada experimento está apresentada na Fig. 30.

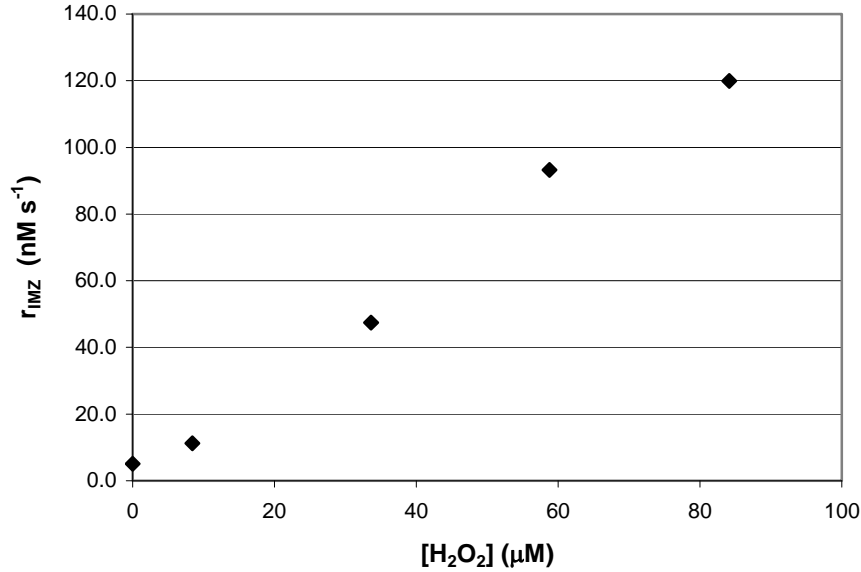


Figura 30 – Variação da taxa de reação, r_{IMZ} , em função da variação proporcional entre oxidante e catalisador, mantendo-se a concentração de pesticida constante.

Uma faixa de H_2O_2 , que variou de 0 a 50 vezes a concentração molar do pesticida, foi investigada e, na Fig. 30, observa-se que nessa faixa ocorre um aumento na taxa de reação, confirmando o que já havia sido relatado na análise da Fig. 29. Uma análise conjunta de ambas as figuras permitiu a complementação do resultado apresentado anteriormente, na qual foi possível reduzir a faixa na qual se encontrou a concentração ótima de oxidante (H_2O_2). Até uma concentração molar de H_2O_2 aproximadamente 50 vezes superior à concentração molar do pesticida, houve um aumento na taxa de reação (r_{IMZ}) e, o decréscimo da r_{IMZ} ocorreu a partir de uma concentração molar de H_2O_2 que está entre 50 a 52 vezes superior a concentração molar de IMZ.

A partir das Eqs. 1 e 2, considerando que $C_{OH\cdot}^\alpha \cong C_{H_2O_2}^\alpha$ e, rearranjando a Eq. 1, tem-se que: $r_{IMZ}/C_{IMZ} = k_{OH} \cdot C_{H_2O_2}^\alpha = \hat{k}$, que, quando linearizada, resulta na seguinte equação:

$$\ln \frac{r_{IMZ}}{C_{IMZ}} = \ln k_{OH} + \alpha \ln C_{H_2O_2} \quad (9)$$

A ordem da reação, α , com relação ao oxidante (H_2O_2) pode ser determinada plotando-se $\ln r_{IMZ}/C_{IMZ}$ versus $\ln C_{H_2O_2}$, onde a inclinação da reta forneceu o valor de α , como apresentado na Fig. 31. Nessa figura foram plotados os dados referentes aos Exps. 8, 9, 10, 11 e 3, que representam a faixa na qual houve um aumento na degradação do pesticida com o aumento da concentração de oxidante (H_2O_2).

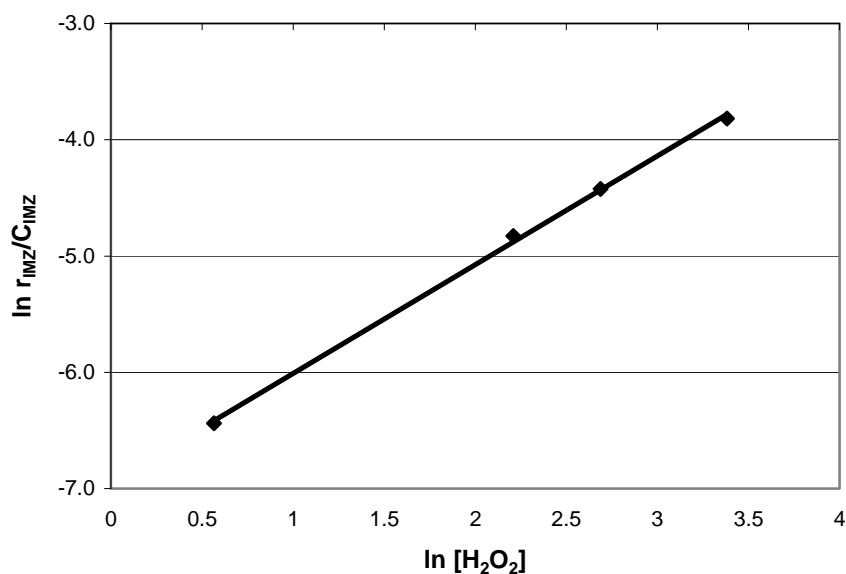


Figura 31 – Representação gráfica de $\ln r_{IMZ}/C_{IMZ}$ versus $\ln C_{H_2O_2}$ para determinação da ordem da reação com relação ao oxidante.

A inclinação da reta obtida, de aproximadamente 1, com um R^2 de 0,99, confirmou a suposição feita inicialmente de que a reação foi de primeira ordem com relação ao oxidante, H_2O_2 .

5.5.2 – Ozonização

Processos de oxidação, como a ozonização, nem sempre promovem a mineralização completa dos micropoluentes em função das doses de O₃ aplicadas (Bila *et al.*, 2007). Soluções de IMZ foram ozonizadas, como descrito previamente na Seção 4.5.2.1, para investigação dos produtos de degradação gerados, cinética de reação e toxicidade, como segue.

5.5.2.1 – Identificação dos produtos de degradação

Amostras aquosas de imazalil ozonizadas foram analisadas por LC/APCI±/MSⁿ e o *software XCalibur* foi utilizado como ferramenta para o reconhecimento e identificação dos produtos de degradação gerados. Os experimentos foram realizados em triplicata para a confirmação dos picos observados.

Os cromatogramas das amostras coletadas periodicamente a $t > 0$ foram comparados ao cromatograma da amostra coletada inicialmente a $t = 0$, ou seja, a amostra sem qualquer tratamento, cujo cromatograma não apresenta quaisquer picos relativos a produtos de degradação. Essas observações permitiram a detecção do aparecimento de quatro picos majoritários, dos quais três foram observados no modo de ionização positiva e um no modo de ionização negativa.

Os cromatogramas obtidos das análises LC/MS no modo APCI(±) – cromatograma de íons totais (TIC) e os cromatogramas com as massas extraídas para cada pico identificado – para uma solução de IMZ em água Milli-Q ozonizada a 20 ± 2 °C e pH de $6,6 \pm 0,2$ e coletada após 20 s de tratamento são apresentados na Fig. 32. Nessa figura tem-se, para os modos de ionização positiva e negativa, o TIC da solução de IMZ não tratada, seguido pelo IMZ da solução tratada, e pelos cromatogramas com as massas extraídas dos picos identificados.

Os tempos de retenção (RT) de cada pico observado também são apresentados nos cromatogramas acima.

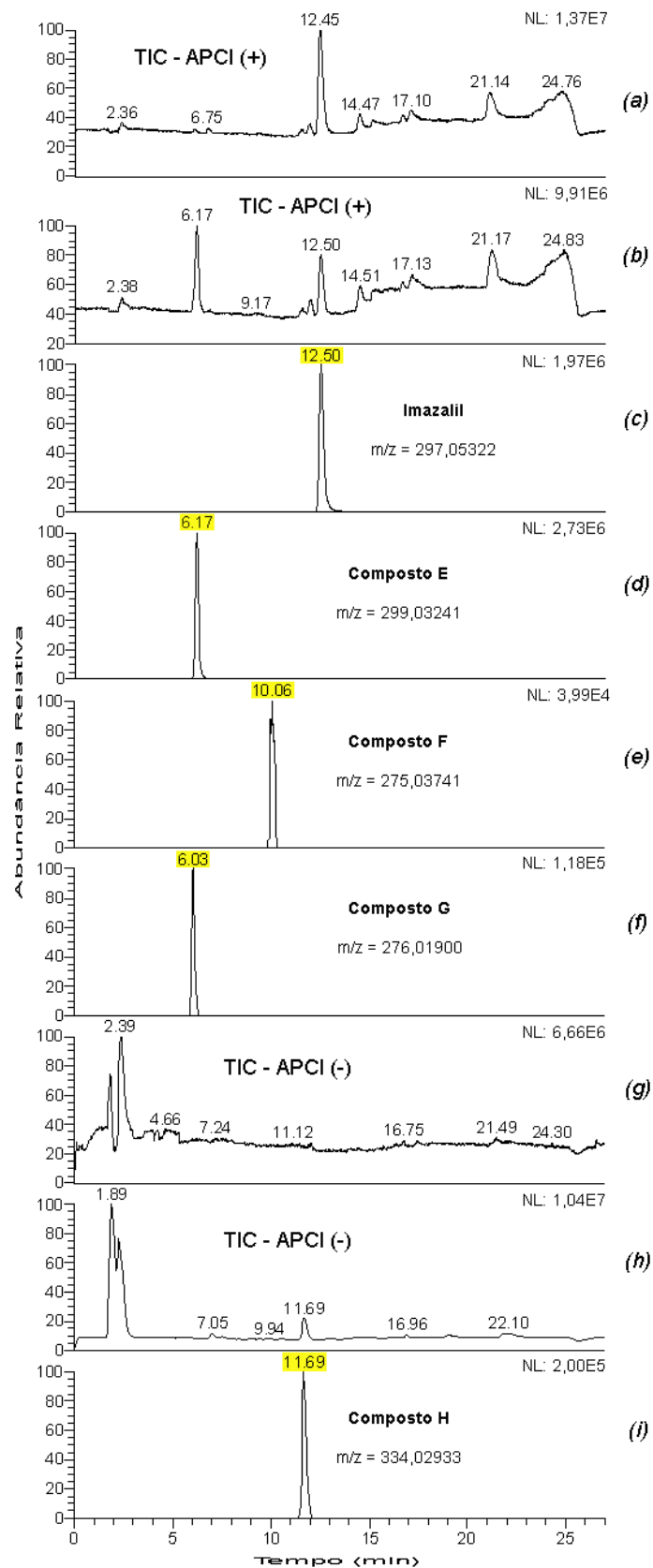


Figura 32 – Cromatograma de íons totais (TIC) no modo de ionização positiva (a) e negativa (g) para amostra de IMZ não tratada. TIC para ionização positiva (b) e negativa (h) para amostra de IMZ tratada. Cromatogramas de massa extraída para o (c) imazalil e, para os compostos (d) E, (e) F, (f) G e (i) H.

5.5.2.1.1 – Composto E

O primeiro pico (*Composto E*) observado no modo de ionização positiva foi a RT = 6,17 min. A interface do *software XCalibur*, para essa espécie é apresentada na Fig.33.

Uma vez detectado o pico, seu espectro de massa foi analisado para identificação da espécie investigada (produto de degradação), e, a partir desse espectro, utilizou-se a ferramenta de “Composição Elementar” do *software XCalibur*, a qual fornece uma lista de possíveis fórmulas compatíveis com a massa do pico investigado.

Na parte central superior da Fig. 33 está apresentado o cromatograma de íons totais (TIC) da amostra aquosa de IMZ ozonizada nas condições citadas anteriormente, e na parte central inferior o cromatograma de massa extraída para o pico detectado.

Na parte esquerda da Fig. 33 está relacionada a lista sugerida pelo *software* com as fórmulas compatíveis com a massa investigada ($m/z = 299$), a uma tolerância de massa de 10 ppm. A primeira fórmula sugerida, $C_{10}H_{15}O_5N_1^{35}Cl_2$ apresenta um valor inteiro para o RDBE, relativa a um composto não ionizado, e, portanto foi descartada.

A análise do espectro de massa apresentado no lado direito da Fig. 33, na parte superior (*Spectrum mass*) indica a presença de cloro na molécula, como explicado anteriormente na Seção 5.4.1. Dessa forma, a quarta fórmula proposta ($C_{14}H_7O_6N_2$) também foi descartada, restando ainda duas opções, onde uma contendo um átomo de cloro ($C_{13}H_{12}O_6^{35}Cl_1$) e a outra contendo dois ($C_{13}H_{13}O_2N_2^{35}Cl_2$).

Ainda observando o espectro de massa, pode-se concluir que, pela presença de três linhas, com diferença de massa de 2 m/z entre elas, e com altura dos picos (abundância relativa) na razão de 9:6:1, a molécula investigada apresenta dois átomos de cloro. Essa informação foi confirmada pelo uso da ferramenta de “Simulação de Espectro”, onde os espectros dos isótopos simulados a partir das fórmulas sugeridas estão apresentados no lado direito da Fig. 33, abaixo do espectro de massa relativo ao pico do *composto E*.

Portanto, a espécie relativa ao *composto E* apresenta a fórmula $C_{13}H_{13}O_2N_2^{35}Cl_2$, a qual apresenta em função da ionização positiva, um hidrogênio adicional na fórmula sugerida, de forma que a fórmula química final do composto é: $C_{13}H_{12}O_2N_2^{35}Cl_2$, e, conforme indicado, o composto deve apresentar em sua estrutura um RDBE = 7,5.

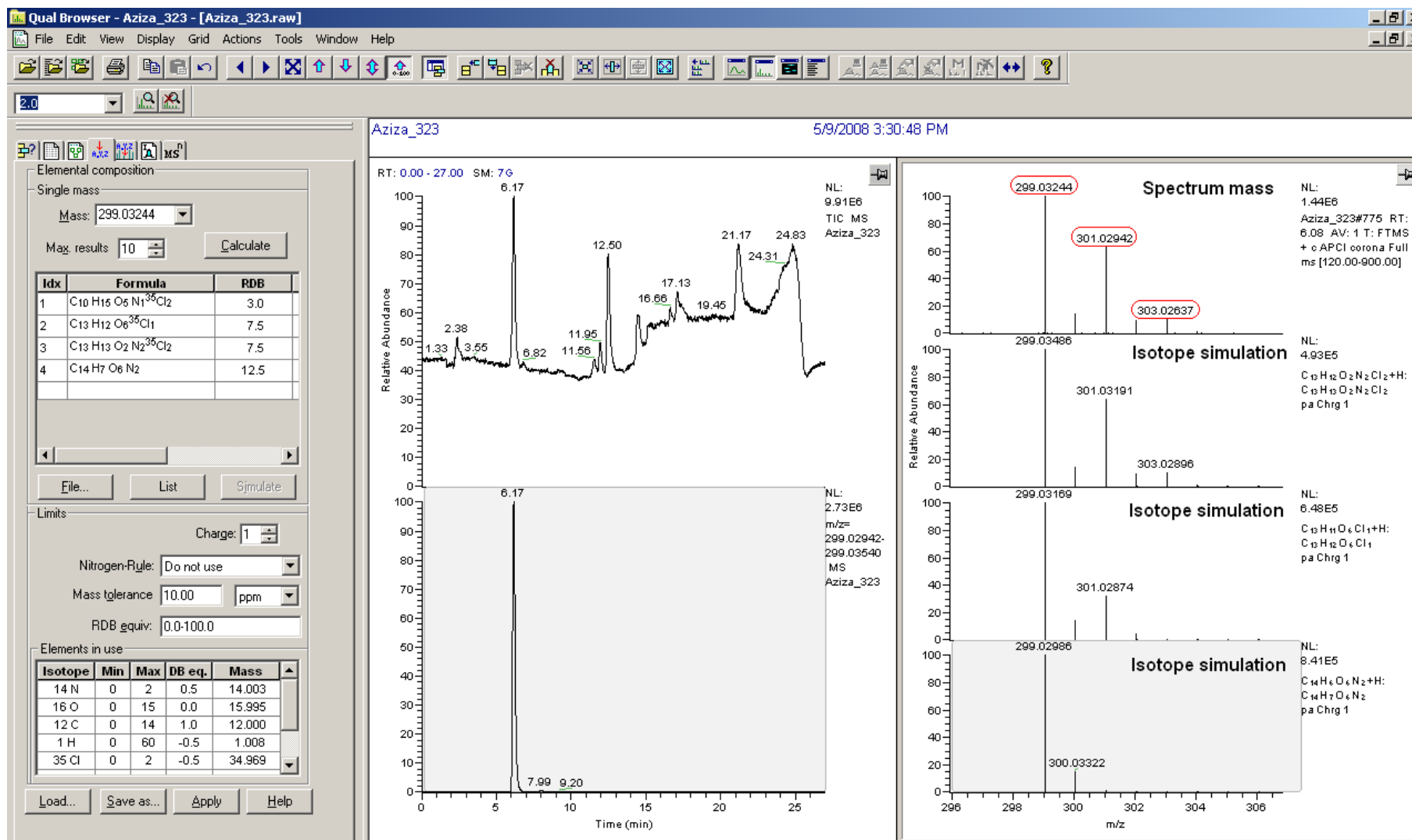


Figura 33 – Interface do software XCalibur gravada quando da investigação do pico identificado a um tempo de retenção (RT) de 6,17 min (Composto E).

Após a elucidação da fórmula do composto, procederam-se às análises de espectrometria de massas *tandem* (MS^n , com $n = 1, 2, 3$ e 4) com o objetivo de identificar a estrutura do mesmo, onde o íon a $m/z = 299$ foi isolado e fracionado em fragmentos de íons com massas inferiores às do íon original. Posteriormente, alguns desses fragmentos de íons, que ainda apresentavam um sinal passível de detecção e fragmentação, foram fracionados em fragmentos ainda menores, para que se conseguisse elucidar a estrutura do composto original.

A análise do espectro de massa (MS) obtido a partir da investigação do pico a $RT = 6,17$ indicou o íon molecular a $m/z = 299$. Esse íon foi isolado e após experimento MS^2 , o espectro indicado na Fig. 34a foi gerado.

Cinco fragmentos foram observados, a m/z 239, 203, 185, 173 e 159. Para cada fragmento observado é apresentada a fórmula, o valor RDBE e a estrutura proposta com o auxílio das ferramentas e informações disponibilizadas no *software XCalibur*, relatadas anteriormente.

Dois dos fragmentos observados na Fig. 34a, a m/z 239 e 173, apresentaram sinal suficiente para isolamento e nova fragmentação. O espectro obtido na análise MS^3 do fragmento a m/z 239 está apresentado na Fig. 34b. A fragmentação desse íon levou a formação de dois novos fragmentos, onde pela perda do grupo $H_1^{35}Cl_1$ o fragmento a m/z 203 foi gerado, e pela perda do grupo $C_1H_2N_1^{35}Cl_1$ o fragmento a m/z 176 foi gerado. O fragmento de íon a m/z 203 ainda pode ser novamente fracionado (MS^4), onde o fragmento a m/z 176 foi gerado pela perda de um grupo $C_1H_1N_1$, como mostrado na Fig. 34c.

O espectro obtido na análise MS^3 do fragmento a m/z 173 está apresentado na Fig. 34d. A fragmentação desse íon levou a formação do fragmento a m/z 137 pela perda do grupo $H_1^{35}Cl_1$.

As estruturas dos fragmentos obtidos nas análises MS^n ($n = 2, 3$ e 4) foram propostas e a partir delas a estrutura do composto original investigado (*Composto E*) pode ser elucidada.

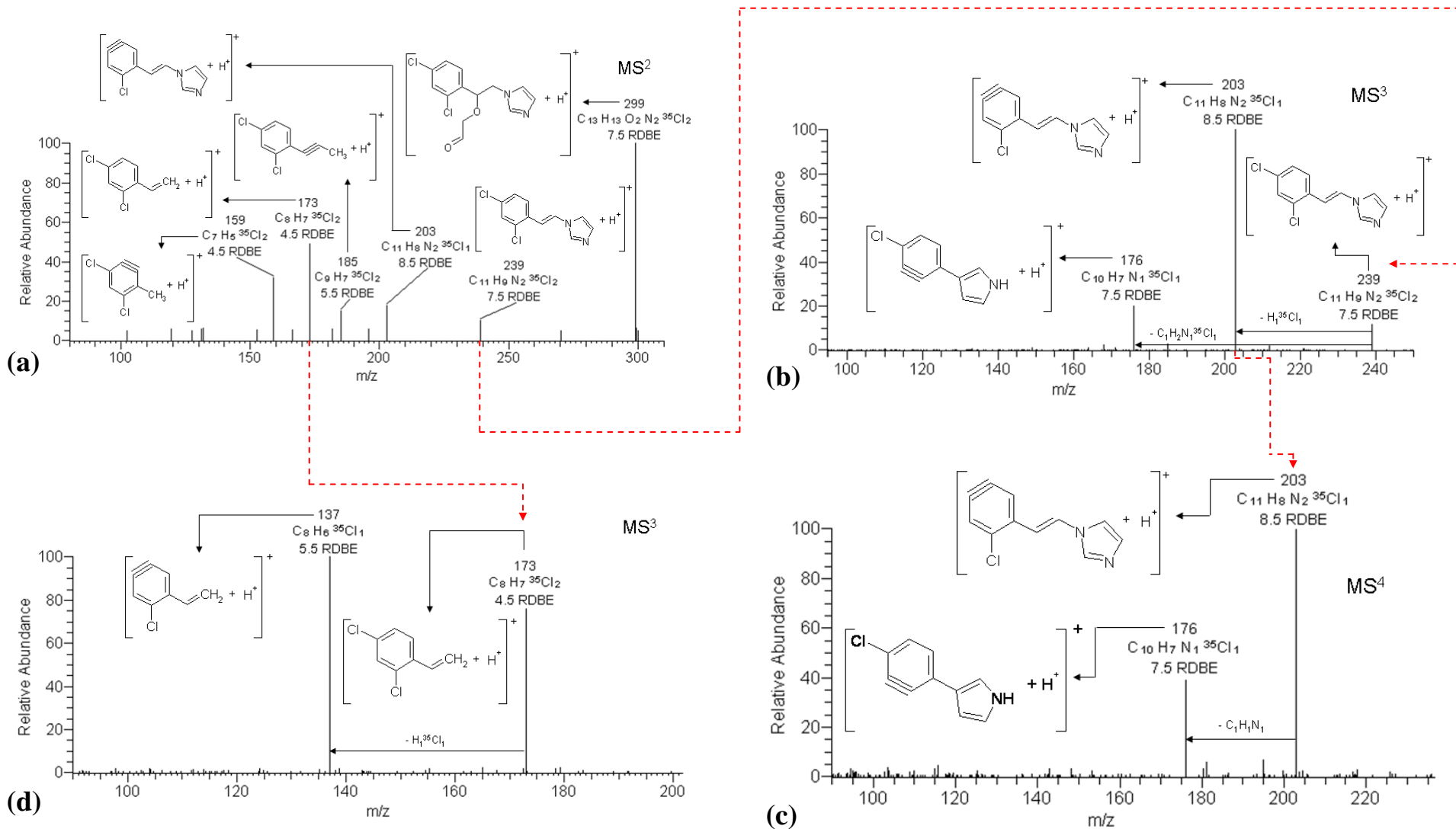


Figura 34 – Espectros de massa com os principais fragmentos de íons obtidos por meio de análises de MSⁿ do *Composto E*.

O programa *ChemBioOffice Ultra 2008* foi utilizado para definição do nome do composto a partir da estrutura proposta. Na Fig. 35 o *Composto E* elucidado está apresentado com suas características principais, ou seja, estrutura, nome, peso molecular e fórmula química.

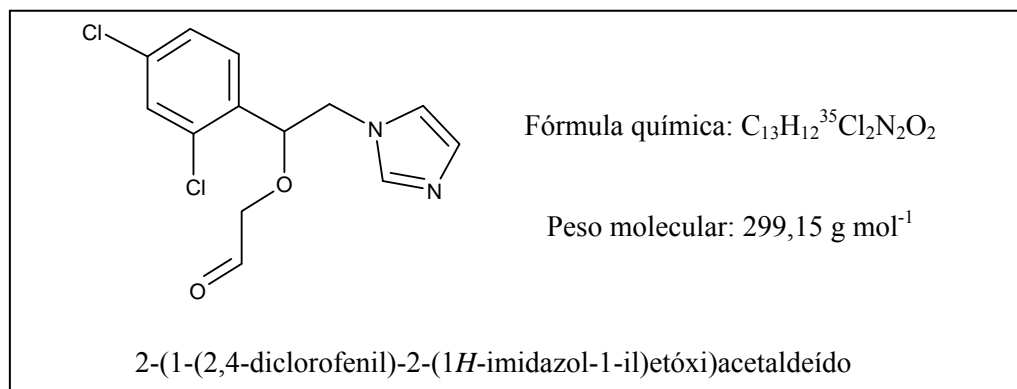


Figura 35 – Caracterização do *Composto E*.

5.5.2.1.2 – Composto F

No modo de ionização positiva, a $RT = 10,06 \text{ min}$, o segundo pico (*Composto F*) foi observado, como pode ser visto na parte central inferior da Fig. 36, onde a interface completa do *software XCalibur* para essa espécie é apresentada.

Após a detecção do pico com $m/z 275$, seu espectro de massa foi analisado para definição da fórmula relativa ao *Composto F*. As possíveis fórmulas compatíveis com a massa do pico investigado, fornecidas pelo uso da ferramenta de “Composição Elementar” do *software*, estão apresentadas no lado esquerdo da Fig. 36. Dentre as fórmulas sugeridas, a terceira foi descartada por apresentar um valor inteiro para o RDBE, ou seja, refere-se a um composto não ionizado, o que não está de acordo com o composto investigado uma vez que este foi detectado no modo de ionização positiva.

Das duas fórmulas restantes, onde a primeira apresenta cloro em sua composição e a segunda não, fez-se uso da análise do espectro de massa do composto para verificar a possível presença de átomos de cloro, uma vez que essa identificação é bem definida e já foi citada anteriormente na identificação do IMZ.

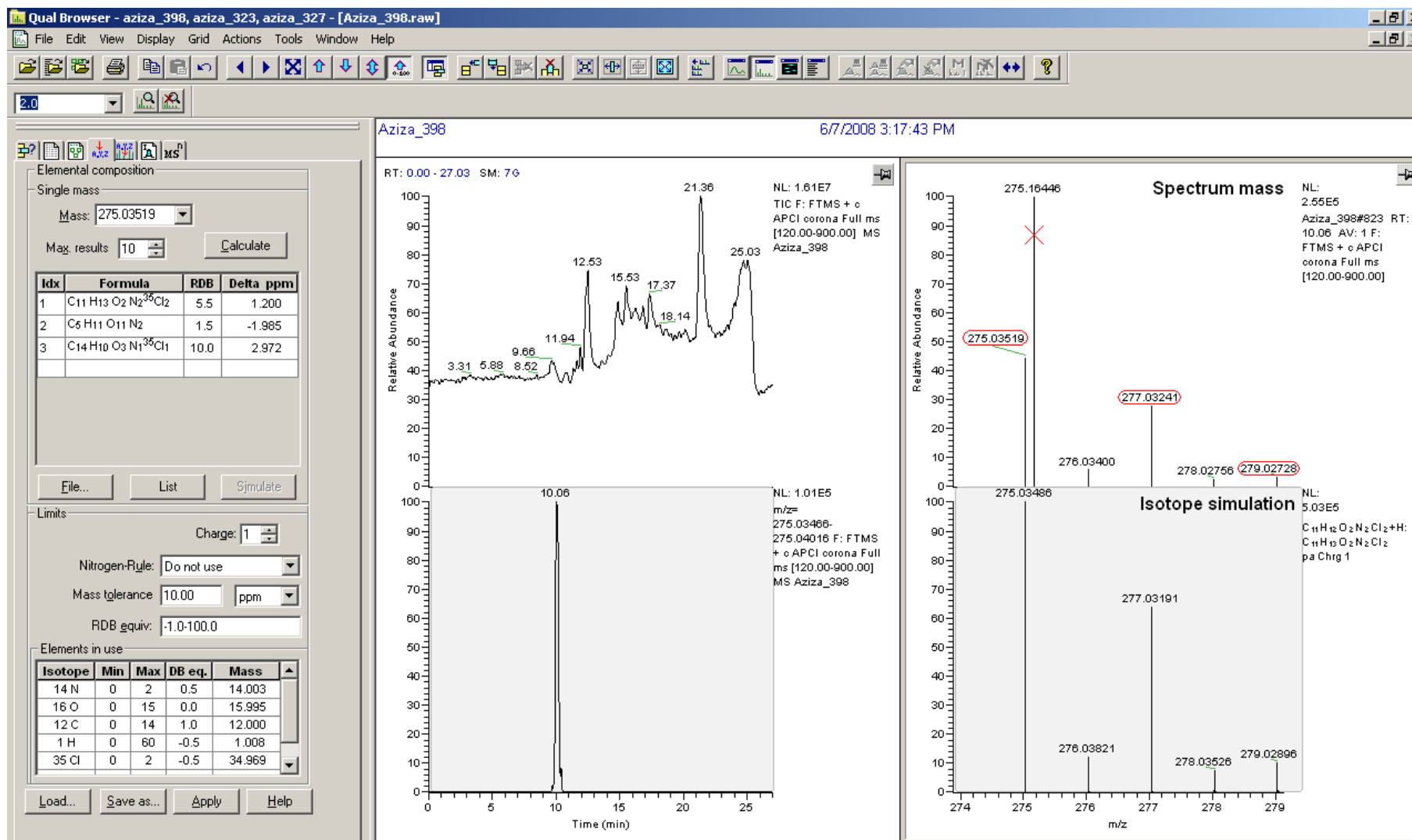


Figura 36 – Interface do software XCalibur gravada quando da investigação do pico identificado a um tempo de retenção (RT) de 10,06 min (Composto F).

Na análise do espectro de massa da espécie referente ao *Composto F*, apresentado no lado direito superior da Fig. 36, é observada a existência de três linhas, com altura dos picos (abundância relativa) na razão de 9:6:1, as quais diferem em 2 unidades entre si, e portanto, foi possível concluir que a molécula em estudo apresenta dois átomos de cloro na sua composição. Esse indicativo foi confirmado com o uso da ferramenta de “Simulação de Espectro”, onde o espectro do isótopo simulado referente à primeira fórmula sugerida ($C_{11}H_{13}O_2N_2^{35}Cl_2$), que apresenta cloro em sua composição, é muito similar ao espectro (*Spectrum mass* na Fig. 36) do pico analisado. Portanto, a fórmula final definida para o *composto F*, já com a subtração do hidrogênio adicional proveniente da ionização positiva, é dada por $C_{11}H_{12}O_2N_2^{35}Cl_2$.

Uma vez elucidada a fórmula química do *Composto F*, as análises de espectrometria de massas *tandem* foram conduzidas com o intuito de identificar a estrutura da espécie investigada, onde, o íon principal, referente ao pico observado a um RT = 10,06 e a m/z 275, foi inicialmente isolado e fragmentado (MS^2).

No espectro resultante dessa primeira análise (Fig. 37a), dois fragmentos principais podem ser observados, a m/z 257 e m/z 215. O fragmento de íon observado a m/z 215 corresponde à perda de um grupo $C_2H_4O_2$, enquanto o fragmento observado a m/z 257 é resultado da perda de uma molécula de água (H_2O).

Esse último fragmento apresentou sinal suficiente para que fosse submetido a uma nova análise, MS^3 , cujo espectro (Fig. 37b) indicou que sua fragmentação resultou em três novos fragmentos de íon, a m/z 230, m/z 202 e m/z 188, correspondentes, respectivamente, a perda de um grupo $C_1H_1N_1$, $C_2H_1O_1N_1$ e $C_3H_3O_1N_1$.

Dentre esses fragmentos, apenas o observado a m/z 230 apresentou sinal suficiente para novo isolamento e fragmentação (MS^4), resultando na formação de um único fragmento de íon a m/z 202 (Fig 37c), pela subtração de um grupo C_1O_1 .

Novamente foi possível proceder a uma nova análise, MS^5 , onde o isolamento e fracionamento do íon a m/z 202 resultou no fragmento observado a m/z 173 (Fig. 37d), pela perda de um grupo $C_1H_1^{35}Cl_1$.

Quanto maior o número de possibilidades de se efetuar sucessivas análises de espectrometria de massas (MS^n), mais fácil se torna a identificação dos fragmentos, os quais vão se tornando cada vez menores, e, portanto, auxiliando da elucidação da estrutura da espécie então investigada, o *Composto F*.

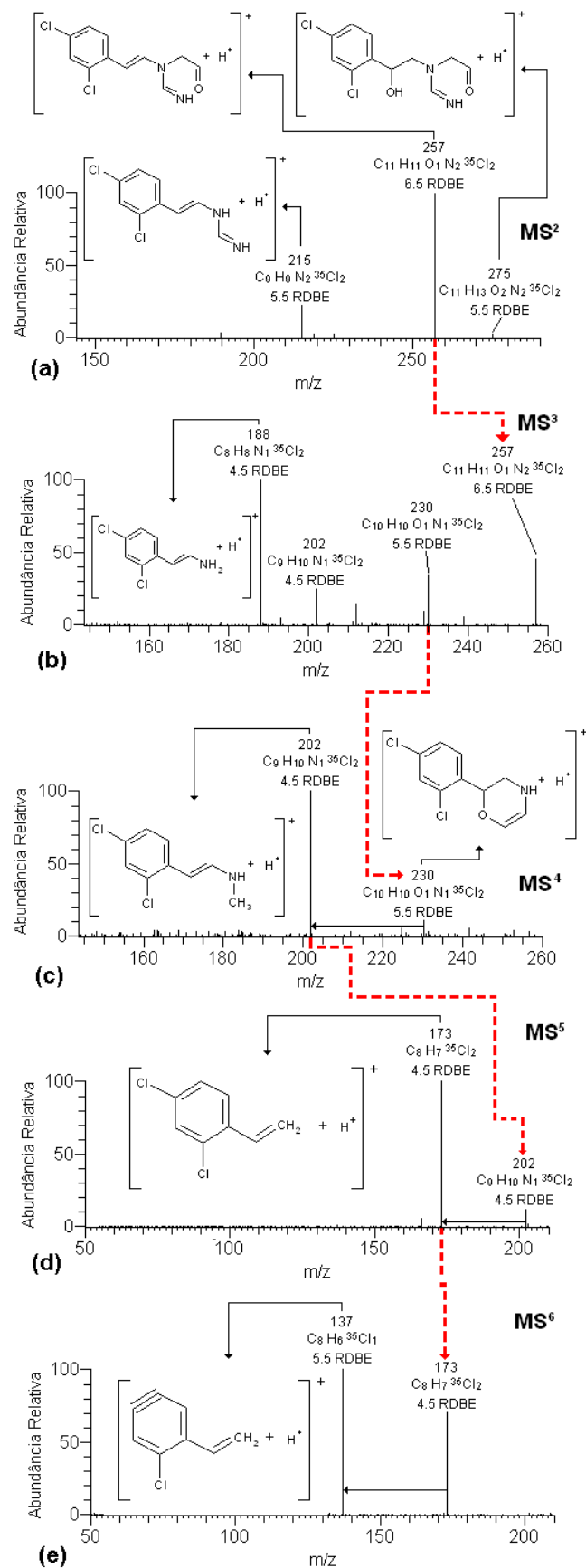


Figura 37 – Espectros de massa com os principais fragmentos de íons obtidos por meio de análises de MSⁿ do *Composto F*.

Um último espectro (Fig. 37e) pôde ser obtido a partir do isolamento e fragmentação do íon a m/z 173, o qual resultou no fragmento a m/z 137, gerado pela subtração de um grupo $H_1^{35}Cl_1$.

As ferramentas disponíveis no *software XCalibur* permitiram que as estruturas dos fragmentos, gerados nas análises MS^n , fossem propostas, e então, a partir delas, a estrutura da espécie investigada (*Composto F*) foi elucidada.

A partir da estrutura proposta para o *Composto F*, seu nome químico (Fig. 38) foi obtido por meio do emprego do programa *ChemBioOffice Ultra 2008*.

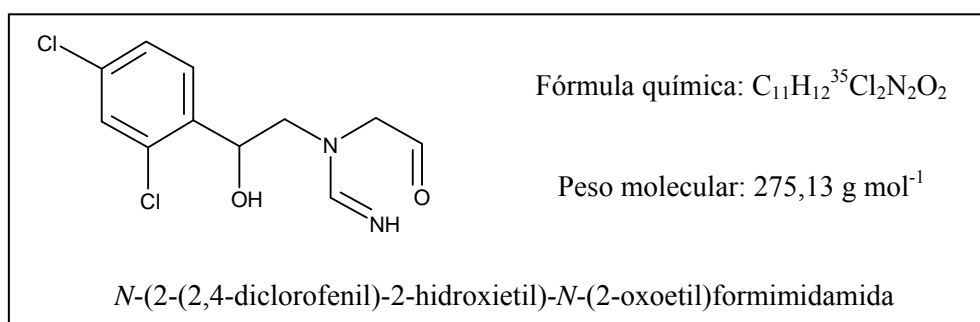


Figura 38 – Caracterização do *Composto F*.

5.5.2.1.3 – Composto G

A interface completa do *software XCalibur* relativa ao *Composto G*, está apresentada na Fig. 39, onde, na parte central inferior, pode ser observado o pico referente a essa espécie investigada, detectado no modo de ionização positiva a $RT = 10,06 \text{ min}$ com m/z 276.

Seu espectro de massa, apresentado na parte superior direita da Fig. 39, foi analisado para definição da sua fórmula, cujas possíveis fórmulas compatíveis com a massa do pico investigado, fornecidas pelo uso da ferramenta de “Composição Elementar” do *software*, estão apresentadas no lado esquerdo da Fig. 39. Dentre as quatro fórmulas sugeridas, todas apresentam um valor inteiro para o RDBE, exceto a terceira fórmula, e, por se tratar de um composto ionizado (detectado no modo de ionização positiva), essa foi a fórmula definida para o composto em questão. Portanto, a fórmula final definida para o *composto G*, já com a subtração do hidrogênio adicional proveniente da ionização positiva, é dada por $C_{11}H_{11}O_3N_1^{35}Cl_2$.

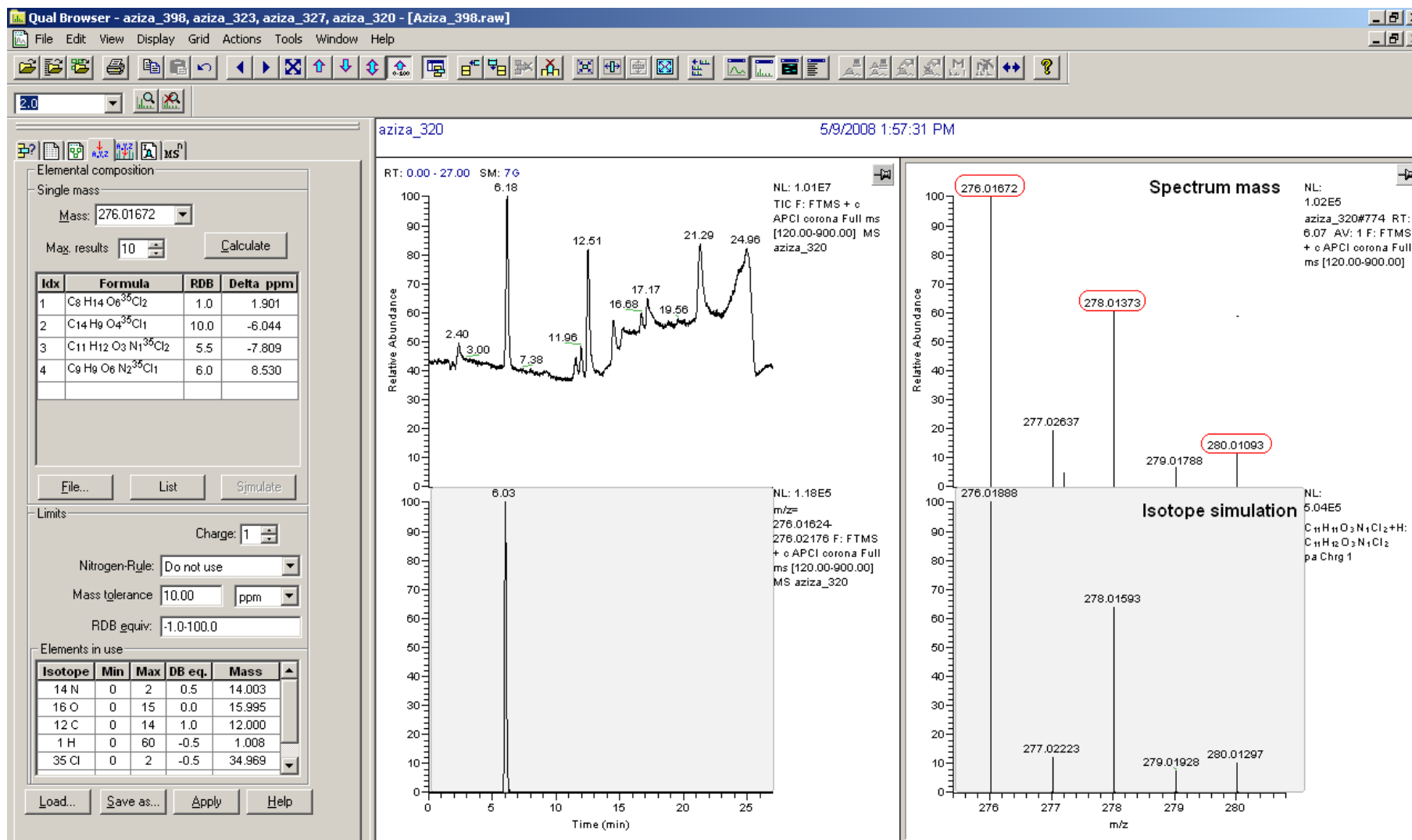


Figura 39 – Interface do software XCalibur gravada quando da investigação do pico identificado a um tempo de retenção (RT) de 6,03 min (Composto G).

Apesar de não haver a possibilidade da existência de qualquer outra fórmula compatível com a massa desse composto, procedeu-se ao estudo de seu espectro com o intuito de confirmar a presença de átomos de cloro na molécula do *composto G*. No espectro são observadas três linhas, com altura dos picos (abundância relativa) na razão de 9:6:1, as quais diferem entre si em 2 unidades, determinando portanto que a molécula em estudo apresenta dois átomos de cloro na sua composição. O emprego da ferramenta de “Simulação de Espectro” no *software XCalibur*, que permite simular o espectro do isótopo relativo a partir da fórmula investigada, como apresentado na parte direita inferior da Fig. 39, permitiu novamente confirmar a presença de dois átomos de cloro na molécula, confirmando definitivamente a fórmula definida acima para o *Composto G*.

Elucidada a fórmula química do *Composto G*, procederam-se as análises de espectrometria de massas *tandem* (Fig. 40), com o objetivo de identificar a estrutura da espécie investigada.

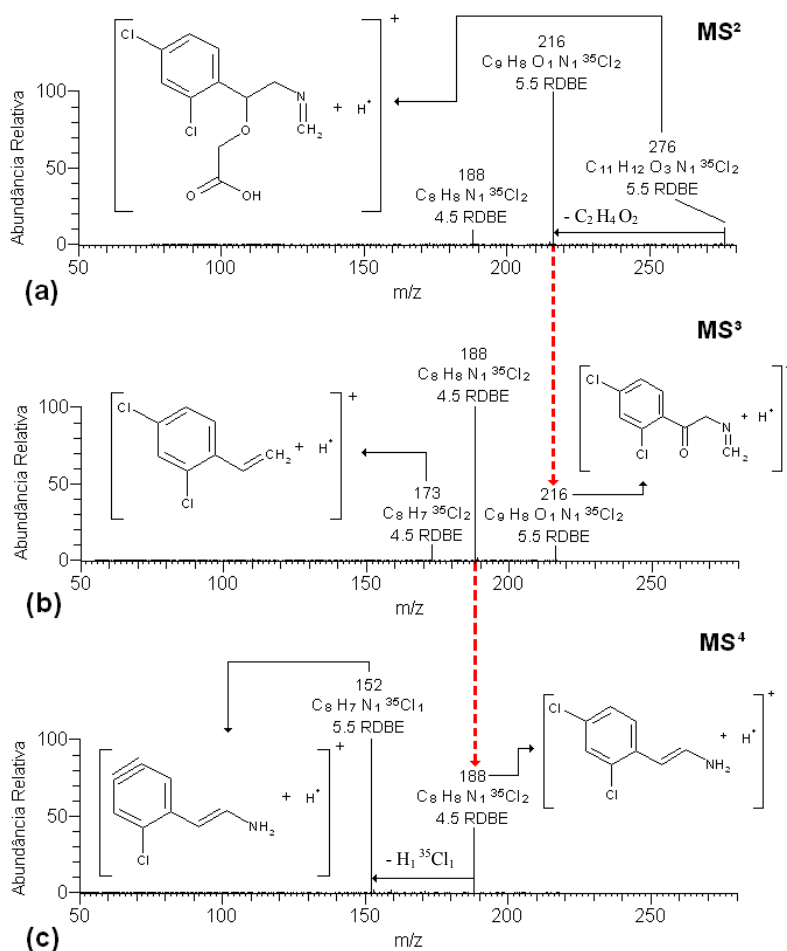


Figura 40 – Espectros de massa com os principais fragmentos de íons obtidos por meio de análises de MSⁿ do *Composto G*.

O íon principal, correspondente ao pico observado a um RT =6,03 e a m/z 276, foi isolado e fragmentado (MS²), e o espectro resultante é apresentado na Fig. 40a, onde se pode observar a formação de dois fragmentos de íon, a m/z 216 (subtração de um grupo C₂H₄O₂) e a m/z 188 (subtração de um grupo C₃H₄O₃).

O fragmento principal apresentou sinal suficiente para uma nova fragmentação, e foi, portanto, isolado e fracionado (MS³), o que resultou em dois novos fragmentos de íons, a m/z 188 e a m/z 173, referentes às perdas dos grupos C₁O₁ e C₁H₁O₁N₁, respectivamente, como apresentado no espectro da Fig. 40b. Mais uma vez o fragmento majoritário resultante desse fracionamento, ou seja, o fragmento a m/z 188, com sinal suficiente para uma nova fragmentação, resultou, após análise MS⁴, no fragmento a m/z 152, relativo à perda de um grupo H₁³⁵Cl₁ (Fig. 40c).

Como citado anteriormente na definição das estruturas dos outros compostos, fez-se uso das ferramentas disponíveis no *software XCalibur* para que as estruturas dos fragmentos gerados nas análises MSⁿ fossem propostas, e então, a partir delas, a estrutura da espécie investigada (*Composto G*) pode ser elucidada (Fig. 41). O nome químico do composto foi determinado por meio do emprego do programa *ChemBioOffice Ultra 2008*.

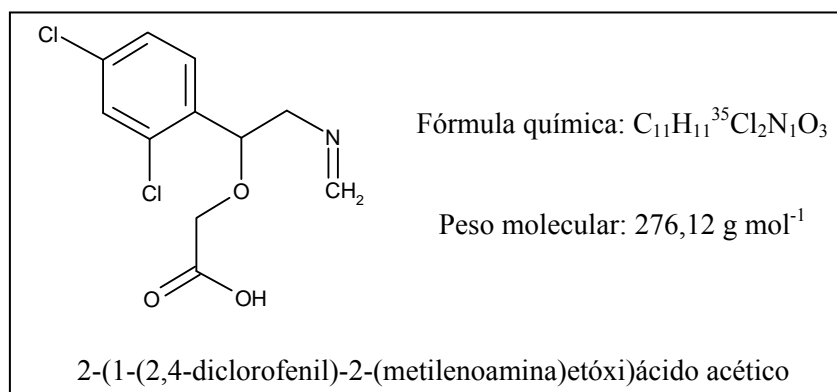


Figura 41 – Caracterização do *Composto G*.

5.5.2.1.4 – Composto H

O único composto detectado no modo de ionização negativa, referente ao *Composto H*, foi observado a RT = 11,69 min com m/z 334, e a interface completa gerada pelo *software XCalibur* para essa espécie é apresentada na Fig. 42, onde na parte central inferior pode-se observar o pico relativo a essa espécie.

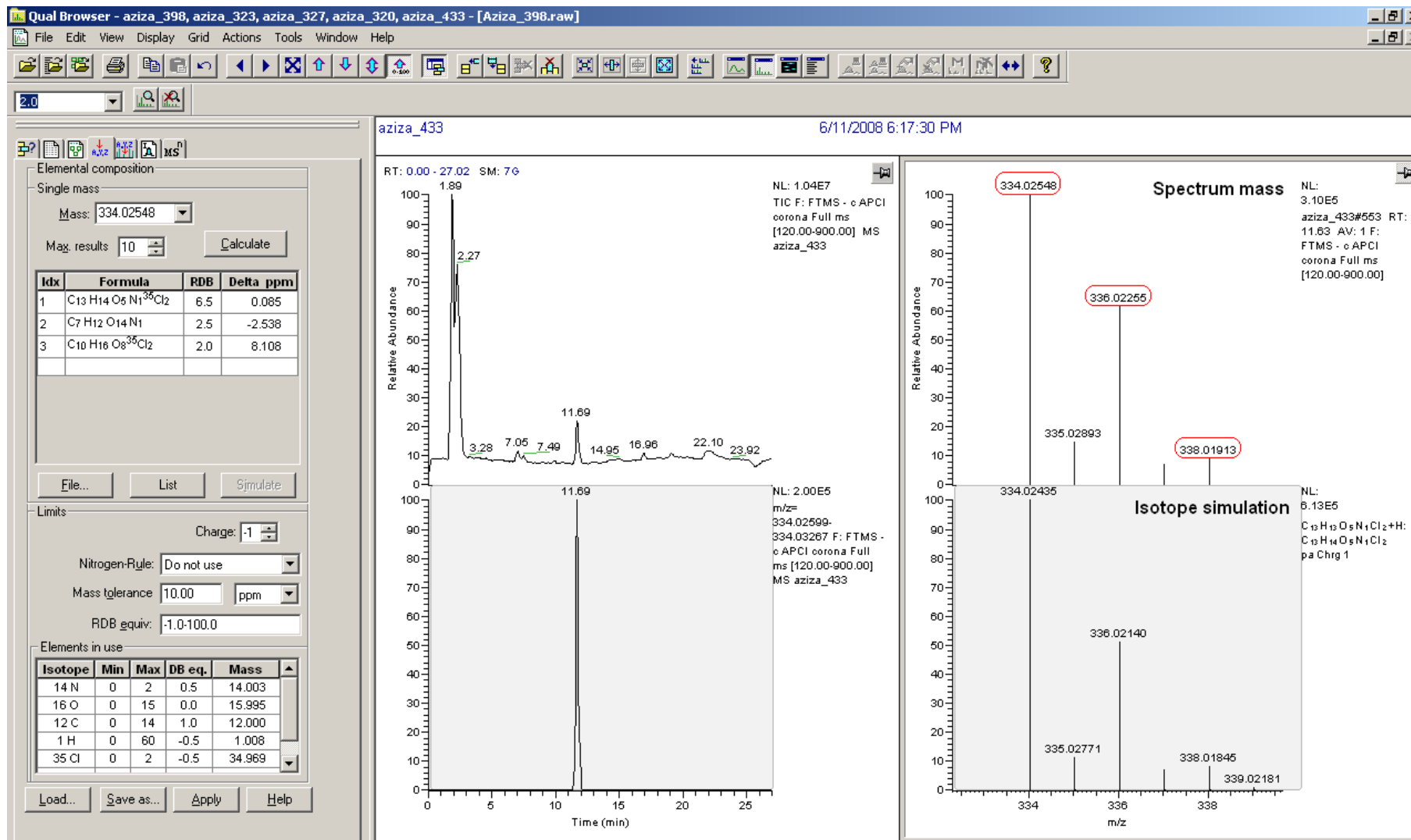


Figura 42 – Interface do software XCalibur gravada quando da investigação do pico identificado a um tempo de retenção (RT) de 11,69 min (Composto H).

Uma vez detectado o pico, seu respectivo espectro de massa, que pode ser visualizado na parte direita superior da Fig. 42, pode ser analisado com o intuito de definir a fórmula química da espécie investigada. A utilização da ferramenta de “Composição Elementar” do *software XCalibur* resultou em uma possível lista de fórmulas (parte esquerda da Fig. 42) compatíveis com a massa relativa ao pico investigado.

Dentre as fórmulas sugeridas, a terceira pode ser descartada por apresentar um valor inteiro para o RDBE, ou seja, ela refere-se a um composto não ionizado, o que não está de acordo com o composto investigado, uma vez que, este foi detectado no modo de ionização negativa.

Das duas fórmulas restantes, onde a primeira apresenta cloro em sua composição e a segunda não, fez-se uso da análise do espectro de massa do composto para verificar a possível presença de átomos de cloro, uma vez que essa identificação é bem definida e já foi bem explicitada anteriormente.

No espectro de massa referente ao *Composto H*, apresentado no lado direito superior da Fig. 42, observa-se a presença de três linhas, com altura dos picos (abundância relativa) na razão de 9:6:1, as quais diferem entre si em 2 unidades, e indica portanto que a espécie investigada apresenta dois átomos de cloro na sua composição. A ferramenta de “Simulação de Espectro” foi utilizada para reafirmar a presença de dois átomos de cloro, e, o espectro do isótopo simulado referente à primeira fórmula sugerida (parte direita inferior da Fig. 42), a qual que apresenta cloro em sua composição ($C_{13}H_{14}O_5N_1^{35}Cl_2$), é muito similar ao espectro (parte direita superior da Fig. 42) do pico analisado.

Portanto, a espécie relativa ao *Composto H* apresenta a fórmula $C_{13}H_{14}O_5N_1^{35}Cl_2$, a qual apresenta em função da detecção em modo de ionização negativa, um hidrogênio a menos que a fórmula real do composto, de forma que, a fórmula química final do composto é: $C_{13}H_{15}O_5N_1^{35}Cl_2$, e, conforme indicado, o composto deve apresentar em sua estrutura um RDBE = 6,5, ou seja, de forma contrária ao que acontece aos compostos ionizados positivamente, aqui, devido a ionização negativa do composto, deve se considerar +0,5, e portanto, a molécula deve apresentar um valor total de 7,0 anéis e/ou duplas ligações equivalentes.

Após a elucidação da fórmula química, procederam-se as análises de espectrometria de massas *tandem* para identificação da estrutura do *Composto H*. Na primeira análise conduzida, MS^2 , o íon principal, referente ao pico observado a m/z 334

e RT = 11,69, foi isolado e fragmentado, e, dois fragmentos principais foram observados (Fig. 43a), a m/z 274 e m/z 217, que correspondem respectivamente a subtração na molécula principal dos grupos C₂H₄O₂ e C₄H₇O₃N₁. Um novo fracionamento (MS³) do fragmento de íon a m/z 274 resultou, pela perda de um grupo C₂H₃O₁N₁, em um fragmento observado a m/z 217 (Fig. 43b), o qual já havia sido observado no espectro anterior. Esse novo fragmento ainda apresentou sinal suficiente para que fosse novamente fracionado (MS⁴), e assim, um novo fragmento de íon a m/z 159 (Fig. 43c) foi observado, correspondente à perda de um grupo C₂H₂O₂.

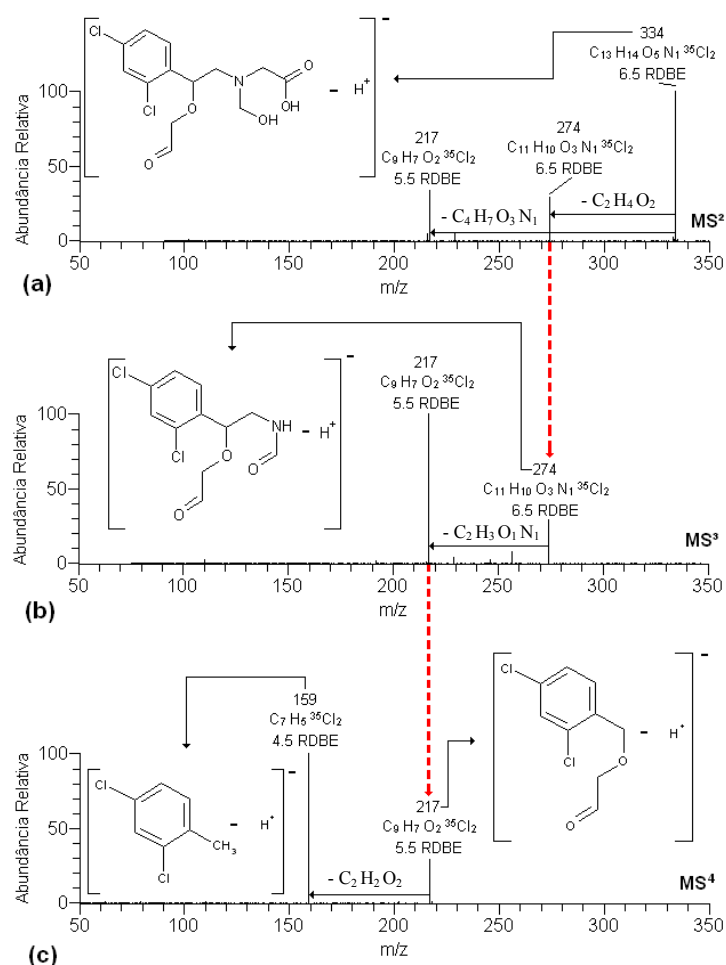


Figura 43 – Espectros de massa com os principais fragmentos de íons obtidos por meio de análises de MSⁿ do *Composto H*.

As estruturas dos fragmentos, gerados nas análises MSⁿ, puderam ser propostas pelo emprego das ferramentas disponíveis no *software XCalibur*, e então, a partir delas, a estrutura da espécie investigada (*Composto H*) foi elucidada (Fig. 43a).

A partir da estrutura proposta para o *Composto H*, seu nome químico foi obtido por meio do emprego do programa *ChemBioOffice Ultra 2008*, apresentado na Fig. 44.

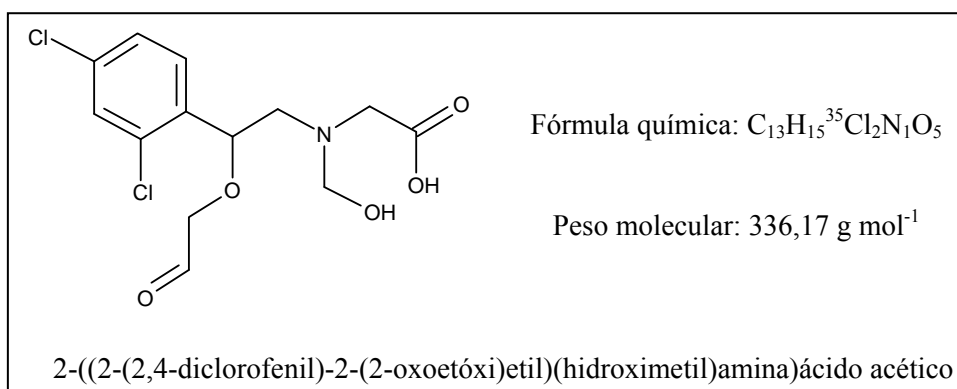


Figura 44 – Caracterização do *Composto H*.

5.5.2.2 – Mecanismo da reação

De acordo com a estrutura molecular do IMZ, o primeiro ataque molecular do ozônio no IMZ é principalmente direcionado para as duplas ligações de carbono (C=C) na molécula. O esquema potencial do caminho de decomposição do IMZ sob tratamento com ozônio, resultando nos compostos *E* e *F*, é proposto na Fig. 45.

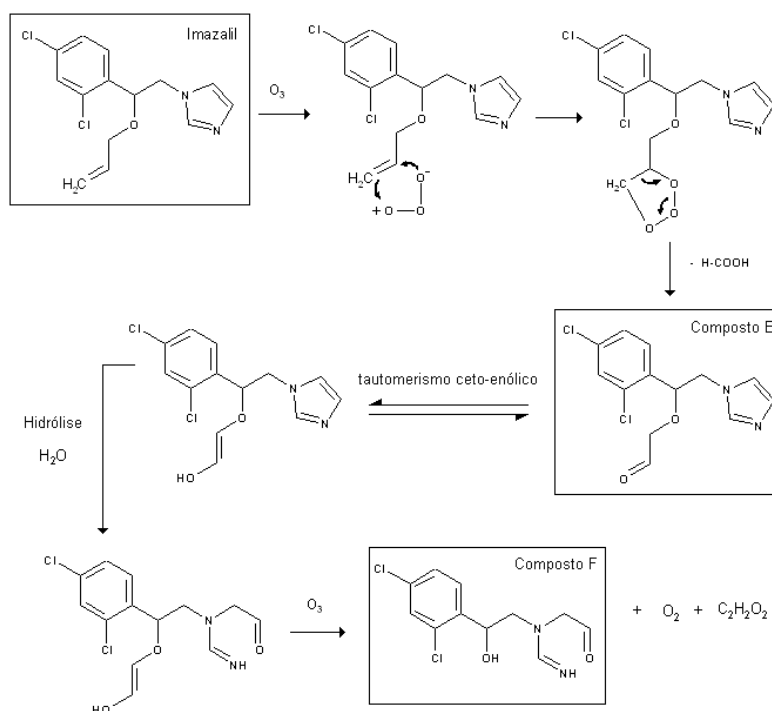


Figura 45 – Mecanismo de formação dos compostos *E* e *F* proposto via ataque direto do O_3 no IMZ.

O mecanismo de formação do composto *E* foi proposto de acordo com o mecanismo de Criegee (Beltrán, 2004), apesar da formação do ácido fórmico na extremidade também ser possível.

As informações sobre os compostos *G* e *H* foram insuficientes para que um mecanismo de formação desses compostos fosse proposto.

A oxidação parcial de qualquer composto resulta na formação de compostos subprodutos, como apresentado acima, e esses compostos podem ser mais tóxicos que os compostos iniciais, o que não é desejável. Devido a isso, a toxicidade desses compostos de degradação formados foi avaliada como segue.

5.5.2.3 – Toxicidade

Com o intuito de avaliar a toxicidade aguda em meio natural causada pelos produtos de degradação produzidos durante a ozonização do IMZ, novos testes de toxicidade com a solução de IMZ pura e tratada foram conduzidos.

A uma concentração inicial de IMZ de $8,75 \mu\text{M}$ ($2,6 \text{ mg L}^{-1}$), observou-se uma inibição de 40% no teste com *Daphnia* recém-nascidas. Uma vez que o processo de ozonização foi iniciado, várias amostras foram retiradas periodicamente, e após o ajuste de pH com NaOH para $7,0 \pm 0,2$, elas foram usadas para um estudo de toxicidade de 48 h. Os resultados obtidos estão apresentados na Fig. 46.

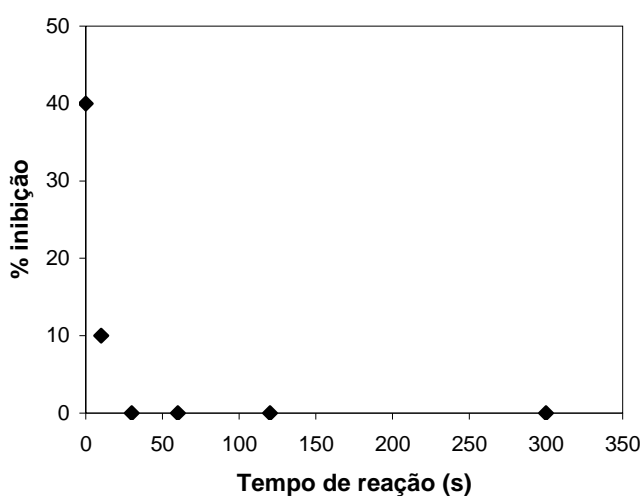


Figura 46 – Evolução da toxicidade como função do tempo de ozonização.

Um decréscimo de toxicidade foi observado após 48 h de estudo nas amostras tratadas com ozônio, indicando que os produtos de degradação originados na reação entre IMZ e ozônio não são mais tóxicos que sua molécula originária (IMZ). Após o tratamento com ozônio a diferentes tempos de reação, a percentagem de inibição de *Daphnia* recém-nascidas foi praticamente nula em menos de 30s de tratamento, como pode ser observado na Fig. 46.

O decréscimo na toxicidade foi um ótimo resultado, uma vez que a formação de produtos mais tóxicos durante a reação pode ser um fator limitante na seleção do processo de oxidação para o tratamento de compostos persistentes.

5.5.2.4 – Estudo cinético de degradação do IMZ

Previamente aos estudos cinéticos, as razões estequiométricas das reações individuais entre o ozônio e cada composto (IMZ e CBZ) tiveram que ser avaliadas.

5.5.2.4.1 – Razão estequiométrica

Para essas determinações, experimentos foram conduzidos como descrito previamente, e as concentrações de ozônio e dos compostos alvo e referência nas soluções iniciais e a concentrações remanescentes desses compostos nas soluções finais foram medidas por métodos de LC/MS. As razões estequiométricas experimentais para o composto alvo, z_{IMZ} , e para o composto de referência, z_{CBZ} , foram avaliadas pelo princípio da seguinte expressão (Benitez *et al.*, 2000):

$$z_{CP} = \frac{C_{O_3}^0}{C_{CP}^0 - C_{CP}} \quad (10)$$

em que $C_{O_3}^0$ e C_{CP}^0 são respectivamente as concentrações iniciais de ozônio e do composto investigado e C_{CP} é a concentração do composto investigado ao fim da reação.

As razões estequiométricas determinadas foram $1,06 \pm 0,02$ e $1,46 \pm 0,08$ mols de ozônio consumidos por mol de IMZ e CBZ, respectivamente.

5.5.2.4.2 – Método de competição cinética

Devido à taxa de decomposição extremamente rápida do IMZ pelo ozônio, observada em testes prévios, não foi possível determinar a constante cinética da taxa de segunda ordem pelo método direto sob condições nas quais o ozônio ou o composto alvo estivesse em excesso. Esse método é limitado para reações com constantes cinéticas da taxa menores que aproximadamente $1000 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Huber *et al.*, 2003).

A fim de conduzir o correspondente estudo cinético para a reação entre ozônio e IMZ, foi aplicado um modelo de método competitivo proposto Gurol e Nekouinaini (1984), o qual tem sido usado com sucesso por diversos autores (Benitez *et al.*, 2000, Huber *et al.*, 2003, Dantas *et al.*, 2007).

Esse método consiste na degradação simultânea de misturas constituídas por dois compostos orgânicos, em que um deles atua como um composto de referência, cuja constante cinética da taxa de degradação com O_3 é previamente conhecida. Nesse estudo a carbamazepina (CBZ) foi selecionada como composto de referência porque reage com o ozônio a uma alta constante cinética da taxa de $3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Huber *et al.*, 2003), sob as mesmas condições de reação aplicadas ao IMZ. A substância remanescente constitui o composto alvo (IMZ), cuja constante cinética da taxa de reação é desconhecida e deve ser determinada. Esse procedimento é válido quando da medida de taxas de reações rápidas em soluções aquosas, e é baseado na hipótese de que a reação entre o oxidante e o composto orgânico segue uma cinética total de segunda ordem, e mais especificamente, de primeira ordem com respeito a ambos reagentes. Essas condições são satisfeitas quando se trata da ozonização de compostos orgânicos em geral (Benitez *et al.*, 2003), especialmente aqueles com duplas ligações entre carbonos ($\text{C}=\text{C}$) e nitrogenados, como no caso do IMZ.

O método competitivo é muito bem descrito em uma publicação de Benitez *et al.* (2000), e, as expressões da taxa de desaparecimento para o composto alvo ‘IMZ’ e para o composto de referência ‘CBZ’ são dadas, respectivamente, por (Fogler, 1999):

$$-\frac{dC_{IMZ}}{dt} = k_{IMZ} C_{O_3} C_{IMZ} = \frac{k_{O_3,IMZ}}{z_{IMZ}} C_{O_3} C_{IMZ} \quad (11)$$

$$-\frac{dC_{CBZ}}{dt} = k_{CBZ} C_{O_3} C_{CBZ} = \frac{k_{O_3,CBZ}}{z_{CBZ}} C_{O_3} C_{CBZ} \quad (12)$$

em que C_{IMZ} e C_{CBZ} representam as concentrações dos compostos alvo e de referência, respectivamente; $k_{O_3,IMZ}$ e $k_{O_3,CBZ}$ constantes cinéticas globais da taxa de desaparecimento do ozônio para os compostos alvo e de referência, respectivamente; k_{IMZ} e k_{CBZ} são as constantes cinéticas globais da taxa de desaparecimento para os compostos alvo e de referência, respectivamente; e z_{IMZ} e z_{CBZ} são as razões estequiométricas para a reação direta entre o ozônio e o composto alvo e o composto de referência, respectivamente, como reportado previamente.

Pela divisão de ambas Eqs. (11) e (12), e integrando entre $t = 0$ e $t = t$, obtém-se a equação final do modelo de competição cinética, dada por:

$$\ln \frac{C_{IMZ}^0}{C_{IMZ}} = \frac{z_{CBZ}}{z_{IMZ}} \frac{k_{O_3,IMZ}}{k_{O_3,CBZ}} \ln \frac{C_{CBZ}^0}{C_{CBZ}} \quad (13)$$

em que, além das variáveis apresentadas anteriormente, tem-se que C_{IMZ}^0 e C_{IMZ} representam, respectivamente, a concentração do composto alvo (IMZ) no tempo inicial e no tempo seguinte de reação; C_{CBZ}^0 e C_{CBZ} são as concentrações correspondentes para o composto de referência (CBZ).

De acordo com a Eq. 13, uma representação gráfica de $\ln(C_{IMZ}^0/C_{IMZ})$ versus $\ln(C_{CBZ}^0/C_{CBZ})$ deve resultar em uma linha reta cuja inclinação é dada por $[(z_{CBZ}/z_{IMZ})(k_{O_3,IMZ}/k_{O_3,CBZ})]$. As razões estequiométricas dos compostos alvo e de referência são conhecidas como determinado previamente ($z_{IMZ} = 1,06 \pm 0,02$ e $z_{CBZ} = 1,46 \pm 0,08$). Uma vez que $k_{O_3,CBZ}$ também é conhecido ($3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Huber *et al.*, 2003), o valor para a constante cinética da taxa, $k_{O_3,IMZ}$, em cada experimento conduzido, pode ser calculada. A Fig. 47 mostra as misturas dos compostos alvo (IMZ) e referência (CBZ) para duas diferentes razões molares entre os compostos e o ozônio.

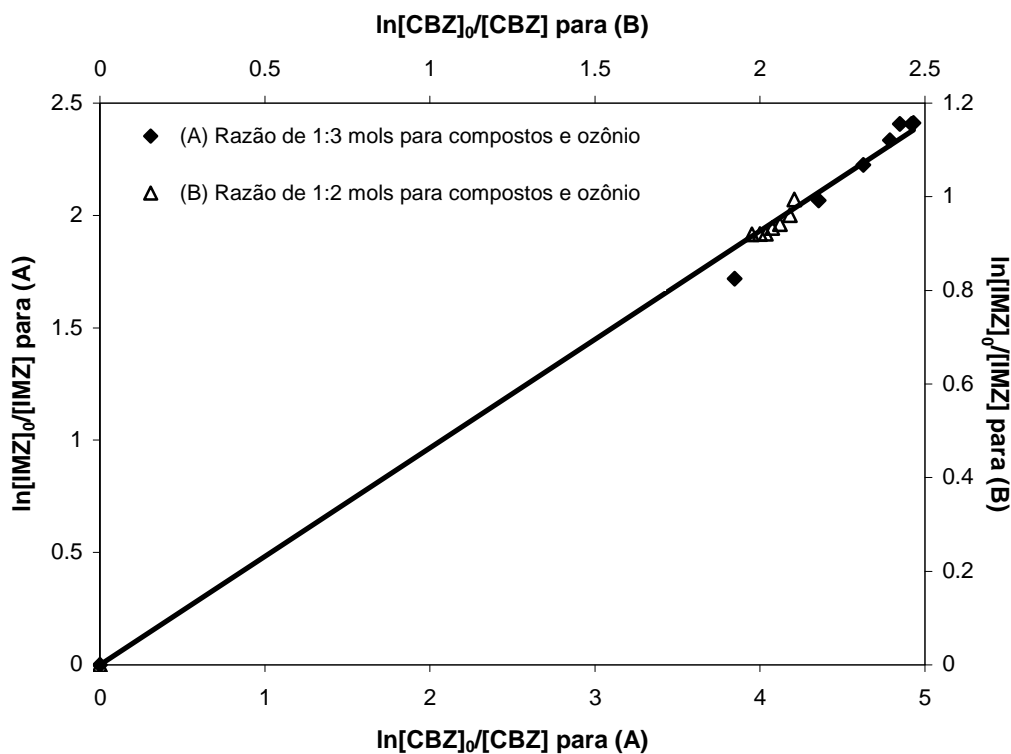


Figura 47 – Determinação pelo método competitivo da constante cinética da taxa de reação para a ozonização do IMZ.

Dos resultados apresentados na Fig. 47 e, dos coeficientes de correlação calculados ($R^2 = 0.9941$ e 0.9989 para os experimentos A e B, respectivamente), pode-se realizar a validação do modelo aplicado. Para confirmar o resultado, o mesmo experimento foi conduzido a duas diferentes razões molares, entre os compostos e o ozônio, e uma concordância muito boa para ambos foi obtida, como esperado. O resultado para a constante cinética global da taxa de reação, $k_{O_3,IMZ}$, foi $(1,02 \pm 0,03) \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Essa constante cinética é relativamente alta quando comparada com a constante cinética para outros pesticidas (Tabela 16) reportadas na literatura por Hu *et al.* (2000), nas mesmas condições de reação estudadas para o IMZ e a pH 7,5. Diferentes classes de pesticidas, como pesticidas fenólicos (I) e N-pesticidas heterocíclicos (II), foram examinadas e, como resultado, os pesticidas fenólicos desenvolveram a maior constante cinética da taxa de reação dentre os pesticidas investigados.

Tabela 16 – Exemplos de constantes cinéticas de 2º ordem da taxa para reação do O₃ com pesticidas

	Pesticida	k _{O₃} (M ⁻¹ s ⁻¹)
	Imazalil*	1 x 10 ⁵
I	PCP**	3 x 10 ⁴
	Warfarina**	2 x 10 ⁴
	Dinoterb**	2 x 10 ³
	Dinoseb**	2 x 10 ³
II	Simazina**	1 x 10 ²
	Atrazina**	99
	Diquat**	68
	Cianazina**	62

* medida nesse estudo

** Hu *et al.*, 2000.

IMZ não é um pesticida fenólico e, de acordo com a classificação de grupos de Hu *et al.* (2000), o IMZ pode ser classificado como um N-pesticida heterocíclico. A constante cinética da taxa de reação (M⁻¹ s⁻¹) determinada nesse estudo para o IMZ foi maior que todas aquelas reportadas por Hu *et al.* (2000) para essa mesma classe de pesticidas, bem como aquelas reportadas para os pesticidas fenólicos. O IMZ reage mais rapidamente com o ozônio que outros pesticidas e é completamente transformado durante os processos de ozonização.

6 – CONCLUSÕES

Neste trabalho, processos físico-químicos e químicos foram aplicados para o tratamento do efluente oriundo de um incubatório de aves e, para o tratamento específico de um composto persistente, o pesticida imazalil, que pode estar presente nos efluentes industriais, no qual é utilizado para atividades de limpeza e desinfecção nas indústrias. As seguintes conclusões foram obtidas:

- Efluentes industriais em geral, pela sua complexidade, exigem tratamento antes de seu descarte e, as análises de caracterização do efluente em estudo, confirmaram a necessidade de um tratamento prévio deste efluente antes de seu lançamento nos corpos receptores de água, para que entre em conformidade com os padrões de lançamentos de efluentes exigidos na legislação vigente. Esse efluente é passível de tratamento biológico, físico e químico, porém, a indicação de um tratamento físico-químico ou químico foi constatada pela baixa biodegradabilidade do efluente ($DQO/DBO_5 = 4,6$) e, além disso, pela indicação da presença de compostos persistentes em sua composição (confirmada posteriormente), os quais não são removidos por processos biológicos;
- O efluente em estudo foi submetido a diferentes tratamentos físico-químicos, e dentre eles, o processo de oxidação avançada foto-Fenton resultou nas maiores eficiências de remoção para os parâmetros avaliados, especialmente de matéria orgânica (92% de DQO e 66% de TOC), sendo, portanto, indicado como o processo mais adequado para o tratamento deste efluente. Apesar da alta eficiência, os processos avaliados não foram capazes de cumprir os padrões de nitrogênio total exigidos por lei, de 10 mg L⁻¹, conforme Decreto Estadual (SC) N° 14.250 (1981). Dessa forma, o processo foto-Fenton pode ser combinado a um processo biológico, a fim de explorar as peculiaridades de ambos os processos;
 - Todos os tratamentos aplicados, especialmente o foto-Fenton, resultaram em um aumento na biodegradabilidade do efluente, isto é, um aumento na parcela da matéria suscetível a degradação por

processos biológicos. Dessa forma, o processo biológico deve ser incluído como uma etapa subsequente para o tratamento desse efluente, ou seja, como um pós-tratamento.

- Após a submissão do efluente à análise de cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (LC/MS), detectou-se os seguintes compostos persistentes: triclosan, imazalil, sulfametoxazol, ibuprofen, bezafibrate e metoprolol. Destes, atenção especial foi dedicada ao imazalil, um pesticida organoclorado utilizado nos processos de limpeza nas indústrias, e, dentre os compostos detectados, é o único que não apresenta estudos publicados na literatura sobre formas de tratamento e investigação de produtos de degradação oriundos destes processos;
- Quatro novos compostos de degradação foram detectados quando o imazalil foi submetido ao tratamento pelo processo de oxidação avançada foto-Fenton. A partir de análises LC/MSⁿ, as fórmulas químicas e estruturas desses compostos foram elucidadas. A avaliação da toxicidade em função do tempo de reação, e, portanto, em função dos produtos de degradação formados, indicou um decréscimo da toxicidade com o tempo, logo, os produtos formados não são mais tóxicos que o imazalil, composto do qual eles foram originados. A cinética de degradação do imazalil pelo processo foto-Fenton foi estudada em diferentes condições, e a taxa de reação, r_{IMZ} , para cada uma delas foi determinada, bem como foi possível investigar o efeito das concentrações do oxidante e do catalisador na velocidade de degradação do pesticida;
- Na aplicação do processo oxidativo de ozonização para o tratamento do pesticida imazalil, quatro compostos de degradação, antes desconhecidos, foram detectados e tiveram suas fórmulas químicas e estruturas elucidadas a partir de análises de LC/MSⁿ. Um estudo para avaliação da toxicidade desses compostos de degradação indicou que eles são menos tóxicos que sua molécula mãe, o imazalil, e, esse é um ponto de importante menção, já que não é desejável que um processo de degradação resulte em compostos ainda

mais tóxicos que o original, tornando-os ainda mais prejudiciais ao meio ambiente. Uma degradação extremamente rápida do imazalil no processo de ozonização foi observada, e, a cinética de degradação do imazalil pelo O₃ foi determinada pelo método de competição cinética, no qual se obteve o valor da constante da taxa de reação, $k_{O_3,IMZ}$, de $1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, que é um valor relativamente alto comparado a outros pesticidas;

Como consideração final, é importante ressaltar que frente à necessidade cada vez mais atual de degradação de compostos persistentes, de forma que impactos indesejáveis ao meio-ambiente sejam evitados e, para que se cumpram os padrões exigidos por lei, os processos oxidativos apresentaram-se como uma opção eficaz.

7 – SUGESTÕES

- Avaliar a eficiência da aplicação de um processo combinado que utiliza a coagulação-floculação como etapa prévia ao tratamento de oxidação avançada;
- Avaliar a aplicabilidade dos lodos resultantes dos processos físico-químicos de coagulação-floculação, Fenton e foto-Fenton na geração de energia;
- Realizar uma análise de custos completa para a aplicação dos tratamentos propostos;
- Sintetizar os produtos de degradação identificados nesse trabalho e a partir destes:
 - Estudar a cinética de reação de cada composto;
 - Avaliar a toxicidade causada por cada composto bem como determinar os grupos funcionais responsáveis pela toxicidade.

8 – REFERÊNCIAS

Aguera, A., Fernandez-Alba, A.R., 1998. GC-MS and LC-MS evaluation of pesticide degradation products generated through advanced oxidation processes: An overview. **Analisis** 26 (6), M123–M130.

Agustina, T.E., Ang, H.M., Vareek, V.K., 2005. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews** 6, 264–273.

Alaton, I.A., Balcioglu, I.A., Bahnemann, D.W., 2002. Advanced oxidation of a reactive dyebatch effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₃/UV-A process. **Water Research** 36, 1143–1145.

Al-Malack, M.H., Abuzaid, N.S., El-Mubarak, A.H., 1999. Coagulation of polymeric wastewater discharged by a chemical factory. **Water Research** 33 (2), 521–529.

Almeida, E., Assalin, M.R., Rosa, M.A., Duran, N., 2004. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova** 27 (5), 818–824.

Amuda, O.S., Alade, A., 2006. Coagulation/flocculation process in the treatment of abattoir wastewater. **Desalination** 196 (1–3), 22–31.

Amuda, O.S., Amoo, I.A., 2007. Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials** 141 (3), 778–783.

APHA, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Ed. American Public Health Association, Washington DC, USA.

Aungpradit, T., Sutthivaiyakit, P., Martens, D., Sutthivaiyakit, S., Kettrup, A.A.F., 2007. Photocatalytic degradation of triazophos in aqueous titanium dioxide suspension: Identification of intermediates and degradation pathways. **Journal of Hazardous Materials** 146, 204–213.

Beltrán, F.J. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems, Lewis Publishers, Boca Ratón, FL, 2004.

Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., García, J., 2003. Kinetics of photodegradation and ozonation of pentachlorophenol. **Chemosphere** 51, 651–662.

Benitez, F.J., Beltrán-Heredia, J., Acero, J.L., Rubio, F.J., 2000. Rate constants for the reactions of ozone with chlorophenols in aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials** B79, 271–285.

Bila, D., Montalvão, A.F., Azevedo, D.A., Dezotti, M., 2007. Estrogenic activity removal of 17 β -estradiol by ozonation and identification of by-products. *Chemosphere* 69, 736–746.

Bila, D.M., Montalvão, F., Silva, A.C., Dezotti, M., 2005. Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. **Journal of Hazardous Materials** 117 (2-3), 235–242.

Bollyky, L.J., Siler, J. (1989). Removal of tributyl phosphate from aqueous solution by advanced ozone oxidation methods. Proceedings of the Ninth Ozone World Congress, June, 3 – 9, New York, USA.

Borgmann, U., Bennie, D.T., Ball, A.L., Palabrica V., 2007. Effect of a mixture of seven pharmaceuticals on *Hyalella azteca* over multiple generations. **Chemosphere** 66 (7), 1278–1283.

Buser, H.-R., Poiger, T., Müller, M.D., 1999. Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater. **Environmental Science and Technology** 33 (15), 2529–2535.

Cardoso, M. (2003). **Efeito do tipo de coagulante na produção de lodo de estação de tratamento de água**. Florianópolis, Santa Catarina, 2003. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina.

Ciesla, P., Kocot, P., Mytych, P., Stasicka, Z., 2004. Review: homogenous photocatalysis by transition metal complexes in the environment. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 224, 17–33.

Clement, R.E., Eiceman, G.A., Koester, C.J., 1995. Environmental Analysis. **Analytical Chemistry** 67, 221R–255R.

Dantas, R.F., Canterino, M., Marotta, R., Sans, C., Esplugas, S., Andreozzi, R., 2007. Bezafibrate removal by means of ozonation: Primary intermediates, kinetics, and toxicity assessment. **Water Research** 41, 2525–2532.

Debska, J., Kot-Wasik, A., Namieśnik, J., 2004. Fate and analysis of pharmaceutical residues in the aquatic environment. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 34 (1), 51–67.

Del Nery, V., De Nardi, I.R., Damianovic, M.H.R.Z., Pozzi, E., Amorim, A.K.B., Zaiat, M., 2007. Long-term operating performance of a poultry slaughterhouse wastewater treatment plant. **Resources, Conservation and Recycling** 50, 102–114.

DEV; German Standard Methods for the Examination of Water, Waste Water and Sludge; Bio-assays (Group L). Determination of the non-acute-poisonous effect of waste water to *Daphnia* by dilution limits (L 30; DIN 38412:1989 Teil 30); Water quality - Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacera) – Acute toxicity test (ISO 6341 : 1996) (L 40; EN ISO 6341 Teil 40), WILEY-VCH, Weinheim, and Beuth, Berlin, 1989 or 1996.

Esplugas, S., Contreras, S., Pascual, E., Rodriguez, M., 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research** 36, 1034–1042.

Evgenidou, E., Konstantinou, I., Fytianos, K., Poullo, I., 2007. Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction. **Water Research** 41, 2015–2027.

Fallmann, H., Krutzler, T., Bauer, R., Malato, S., Blanco, J., 1999. Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides. **Catalysis Today** 54, 309–319.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2001. FAO Specifications and Evaluations for Plant Protection Products - Imazalil. <http://www.fao.org/ag/AGP/AGPP/Pesticid/Specs/pdf/imaza_1.pdf>

Fernández-Alba, A.R., Hernando, D., Agüera, A., Cáceres, J., Malato, S., 2002. Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. **Water Research** 36, 4255–4262.

Ferrer, I., Barcelo, D., 1998. LC-MS methods for trace determination of pesticides in environmental samples. **Analisis** 26 (6), M118–M122.

Fogler, H.S., 1999. Elements of Chemical Reaction Engineering. 3rd edition. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey.

Furlan, F.R. (2008). **Avaliação da eficiência de processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis**. Florianópolis, Santa Catarina, 2008. 151p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina.

Gallard, H., De Laat, J., Legube, B., 1998. Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par FeII/H₂O₂: Mécanismes réactionnels et modélisation. **New Journal Chemistry** 22 (3), 263–268.

Genena, A.K., Sena, R.F., Duarte, F.E., Sella, B.C., Moreira, R.F.P. M., Jose, H.J. Treatment of poultry industry wastewater by dissolved air flotation and advanced oxidation processes In: XXII Congreso Interamericano de Ingeniería Química e V Congreso Argentino de Ingeniería Química, 2006, Buenos Aires. XXII CIIQ 2006 / V CAIQ : Conference Proceedings. , 2006.

Gernjak, W., Krutzler, T., Glaser, A., Malato, S., Cáceres, J., Bauer, R., Fernández-Alba, A.R., 2003. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. **Chemosphere** 50, 71–78.

Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2004a. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research** 8, 501–551.

Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2004b. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research** 8, 553–597.

- Goi, A., Trapido, M., 2002. Hydrogen Peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for degradation of nitrophenols: a comparative study. **Chemosphere** 46, 913–922.
- Gong, J., Liu, Y., Sun, X., 2008. O₃ and UV/O₃ oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater. **Water Research** 42, 1238–1244.
- Guan, Y.-F., Wang, J.-Z., Ni, H.-G., Zeng, E.Y., 2009. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in riverine runoff of the Pearl River Delta, China: Assessment of mass loading, input source and environmental fate. **Environmental Pollution** 157, 618–624.
- Guroi, M.D., Nekouinaini, S., 1984. Kinetic behavior of ozone in aqueous solutions of substituted phenols. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals** 23, 54–60.
- HACH COMPANY. **DR/2000 Spectrophotometer Instrument Manual: for use with software Version 3**. 1994.
- Hirvonen, A., Tuhkanen, T., Kalliokoski, P., 1996. Formation of chlorinated acetic acids during UV/H₂O₂ - oxidation of ground water contaminated with chlorinated ethylenes. **Chemosphere** 32 (6), 1091–1102.
- Hoigné, J., Bader, H., 1983. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – I: Non-dissociating organic compounds. **Water Research** 17, 173–183.
- Hu, J.Y., Morita, T., Magara, Y., Aizawa, T., 2000. Evaluation of reactivity of pesticides with ozone in water using the energies of frontier molecular orbitals. **Water Research** 34, 2215–2222.
- Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.Y., Von-Guten, U., 2003. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. **Environmental Science Technology** 37, 1016–1024.
- Huidobro, A.L., Rupérez, F.J., Barbas C., 2006. Tandem column for the simultaneous determination of arginine, ibuprofen and related impurities by liquid chromatography. **Journal of Chromatography A** 1119 (1-2), 238–245.

- Ikehata, K., Naghashkar, N.J. El-Din, M.G., 2006. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review. *Ozone: Science and Engineering* 28 (6), 353–414.
- Kang, Y.W., Hwang, K.Y., 2000. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. **Water Research** 34, 2786–2790.
- Kang, Y.W., Cho, M.J., Hwang, K.Y., 1999. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. **Water Research** 33, 1247–1251.
- Kim, S.D., Cho, J., Kim, I.S., Vanderford, B.J., Snyder, S.A., 2007. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. **Water Research** 41, 1013–1021.
- Kolthoff, I.M. *Chem. Weekblad*, 17: p. 197, 1920.
- Kühn, R., Pattard, M., Pernak, K.-D., Winter, A., 1989. Results of the harmful effects of selected water pollutants (anilines, phenols, aliphatic compounds) to *Daphnia magna*. **Water Research** 23 (4), 495–499.
- Kunz, A., Zamora, P.P., Moraes, S.G., Durán, N., 2002. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova** 25 (1), 78–82.
- Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N., Yoon, J., 1999. Characteristics of *p*-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. **Water Research** 33, 2110–2118.
- Lee, J.-M., Kim, M.-S., Hwang, B., Bae, W., Kim, B.-W., 2003. Photodegradation of acid red 114 dissolved using a photo-Fenton process with TiO₂. **Dyes Pigments** 56, 59–67.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., 1993. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews** 93, 671–698.
- Lin, S.H., Lo, C.C., 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. **Water Research** 31, 2050–2056.

Lin, S.H., Peng, C.F., 1995. Treatment of textile wastewater by Fenton's reagent. **Journal of Environmental Science Health** 30, 89–101.

Loos, R., Gawlik, B.M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., Bidoglio, G., 2009. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. **Environmental Pollution** 157, 561–568.

Lopez-de-Alda, M.J., Diaz-Cruz, S., Petrovic, M., Barceló, D. 2003. Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry of selected emerging pollutants (steroid sex hormones, drugs and alkylphenolic surfactants) in the aquatic environment. **Journal of Chromatography A** 1000 (1–2), 503–526.

López-López, A., Pic, J.-S., Benbelkacem, H., Debellefontaine, H., 2007. Influence of t-butanol and of pH on hydrodynamic and mass transfer parameters in an ozonation process. **Chemical Engineering and Processing** 46, 649–655.

Luiz, D.B., Genena, A.K., Jose, H.J., Moreira, R.F.P.M., Schröder, H.Fr. Tertiary treatment of slaughterhouse wastewater using ferric coagulation followed by UV or UV/H₂O₂ processes In: 10th International Chemical and Biological Engineering Conference CHEMPOR 2008, 2008, Praga/Portugal. Anais CHEMPOR 2008.

Melo-Filho, L.C. (2006). **Avaliação da ozonização como pré ou pós-tratamento à filtração direta descendente na remoção de cianobactérias e saxitoxinas.** Florianópolis, Santa Catarina, 2006. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina.

Murov, S.L., Carmichael, I., Hug, G.L. **Handbook of Photochemistry**, 2 Ed., Marcel Dekker, New York (1993).

Muruganandham, M., Swaminathan, M., 2004. Decolourisation of reactive orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. **Dyes Pigments** 63, 315–321.

Nakada, N., Shinohara, H., Murata, A., Kiri, K., Managaki, S., Sato, N., Takada, H., 2007. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. **Water Research** 41, 4373–4382.

Neyens, E., Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials** 98, 33–50.

Pavanelli, G. (2001). **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. São Carlos, São Paulo, 2001. 216p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Peres, Terezinha Bonanho. Palestra – **Noções básicas de cromatografia**, 2002. *Biológico* v. 64 (2), pp. 227–229. São Paulo, 2002. Disponível em: <http://www.biologico.sp.gov.br/docs/bio/v64_2/peres.pdf>. Acesso em: 14/02/2009.

Pérez, M., Torrades, F., Hortal, J.A.G., Domènech, X., Peral, J., 2002. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. **Applied Catalysis B: Environmental** 36, 63–74.

Petrović, M., Hernando, M.D., Díaz-Cruz, M.S., Barceló, D., 2005. Liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review. **Journal of Chromatography A** 1067 (1-2), 1–14.

Raj, C.B.C., Quen, H.L., 2005. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique. **Chemical Engineering Science** 60, 5305–5311.

Rauco, L.R.R.A. (2002). **Toxicidade aguda do sulfato de cobre e do triclorfon para três espécies de *Daphnias* em presença e ausência de sedimento**. Jaboticabal, São Paulo, 2002. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista.

Richardson, S.D., Ternes, T.A., 2005. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry** 77, 3807–3838.

Rodriguez, M., Kirchner, A., Contreras, S., Chamarro, E., Esplugas, S., 2000. Influence of H₂O₂ and Fe(III) in the photodegradation of nitrobenzene. **Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry** 133, 123–127.

Sanchez-Prado, L., Llompart, M., Lores, M., García-Jares, C., Bayona, J.M., Cela, R., 2006. Monitoring the photochemical degradation of triclosan in wastewater by UV light and sunlight using solid-phase microextraction. **Chemosphere** 65 (8), 1338–1347.

Santos, F.F., Rezende, M.O.O., 2002. Influência do meio reacional no comportamento fotoquímico do inseticida paration etílico. *Química Nova* 25 (1), 53–58.

Sauer, T. (2002). **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. Florianópolis, Santa Catarina, 2002. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina.

Sauer, T. (2006). **Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado**. Florianópolis, Santa Catarina, 2006. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina.

Schrank, S.G. (2003). **Tratamento de efluentes da indústria de couros através de processos avançados de oxidação**. Florianópolis, Santa Catarina, 2003. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina.

Sena, R.F. (2005). **Avaliação da biomassa obtida pela otimização da flotação de efluentes da indústria de carnes para geração de energia**. Florianópolis, Santa Catarina, 2005. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina.

Siedlecka, E.M., Mroziak, W., Kaczyński, Z., Stepnowski, P., 2008. Degradation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid in a Fenton-like system. **Journal of Hazardous Materials** 154, 893–900.

Silva, A.C. (2006). **Degradação de corante em meio salino por ozonização**. Rio de Janeiro, 2006. 199p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE/UFRJ.

Sirés, I., Oturan, N., Oturan, M.A., Rodríguez, R.M., Garrido, J.A., Brillas, E., 2007. Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. **Electrochimica Acta** 52, 5493–5503.

Stephenson, R.J., Duff, S.J.B., 1996. Coagulation and precipitation of a Mechanical pulping effluent-I. Removal of carbon, colour and turbidity. **Water Research** 30 (4), 781–792.

Talinli, I., Anderson, G.K., 1992. Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. **Water Research** 26, 107–110.

Tambosi, J.L., De Sena, R.F., Schröder, H.Fr., Gebhardt, W., Moreira, R.F.P.M., José, H.J. The elimination of pharmaceutical compounds during membrane bioreactor treatment followed by the application of advanced oxidation processes. In: IWA Regional Conference Membrane Technologies in Water and Waste Water Treatment, 2008, Moscou. The elimination of pharmaceutical compounds during membrane bioreactor treatment followed by the application of advanced oxidation processes, 2008. v. 1. p. 445-450.

Tang, W.Z., Huang, C.P., 1996. 2,4,-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. **Environmental Technology** 17 (12), 1371–1378.

Ternes, T.A., 2001. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. **TrAC Trends in Analytical Chemistry** 20 (8), 419–434.

Ternes, T.A., Meisenheimer, M., Mcdowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U., Zulei-seibert, N., 2002. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. **Environmental Science and Technology** 36, 3855-3863.

US Peroxide. **Technologies for a clean environmental**. Disponível em: <<http://www.H2O2.com>>. Acesso em: 03 janeiro 2008.

Vieno, N.M., Tuhkanen, T., Kronberg, L., 2006. Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry detection. **Journal of Chromatography A** 1134 (1-2), 101–111.

Virmond, E. (2007). **Aproveitamento do lodo de tratamento primário de efluentes de um frigorífico como fonte de energia**. Florianópolis, Santa Catarina, 2007. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina.

Walling, C., Kato, S., 1971 The Oxidation of alcohols by Fenton's reagent: effect of copper ion. **Journal of American Chemistry Society** 93, 4275–4283.

Zhang, G., Li, J., Cheng, H.R., Li, X.D., Xu, W.H., Jones, K.C., 2007. Distribution of organochlorine pesticides in the northern South China Sea: implications for land outflow and air–sea exchange. **Environmental Science and Technology** 41, 3884–3890.

9 – ANEXO

Artigos submetidos para publicação:

Genena, A.K., Luiz, D.B., Gebhardt, W., Moreira, R.F.P.M., Schröder, H.Fr., José, H.J. Imazalil degradation applying ozone in ultrapura water for the identification of primary intermediates. Submetido à revista Chemical Engineering Science em Janeiro de 2009.

Artigos em fase de elaboração:

Genena, A.K., Luiz, D.B., Gebhardt, W., Moreira, R.F.P.M., Schröder, H.Fr., José, H.J. Degradation of imazalil pesticide by photo-Fenton process in ultrapure water and assessment of intermediates.

Genena, A.K., Moreira, R.F.P.M., José, H.J. Wastewater treatment of a incubatory by advanced oxidation processes.

Trabalhos apresentados e publicados em anais de congressos:

Genena, A.K., Sella, B.C., Moreira, R.F.P.M., Jose, H.J., Sena, R.F., Duarte, F.E. Treatment of poultry industry wastewater by dissolved air flotation and advanced oxidation processes In: XXII Congreso Interamericano de Ingeniería Química e V Congreso Argentino de Ingeniería Química, 2006, Buenos Aires. XXII CIIQ 2006 / V CAIQ : Conference Proceedings. , 2006.

Genena, A.K., Luiz, D.B., Jose, H.J., Moreira, R.F.P.M. Aplicação de Processos de Oxidação Avançada e Coagulação Química para o Tratamento de Efluentes Líquidos de Incubatório de Aves em Escala Piloto In: IV EPOA - Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, 2007, Cubatão/SP. Livro de Resumos do IV EPOA. Cubatão/SP: CEPEMA/USP, 2007.

Genena, A.K., Jose, H.J., Moreira, R.F.P.M., Sella, B.C., Nascimento Neto, A., Tambosi, J.L. Remediação de efluente de abatedouro avícola através de processos utilizando luz UV e peróxido de hidrogênio In: XX Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2006, Curitiba. Anais: Alimentos e Agroindústrias Brasileiras no Contexto Internacional. Editora TecArt, 2006.