

CENTRO UNIVERSITÁRIO UNIVATES
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

**AVALIAÇÃO DA TRATABILIDADE DO EFLUENTE PROVENIENTE
DA PRODUÇÃO DE TRIFLURALINA**

Arthur Eduardo Vanzella

Lajeado, junho de 2015

Arthur Eduardo Vanzella

**AVALIAÇÃO DA TRATABILIDADE DO EFLUENTE PROVENIENTE
DA PRODUÇÃO DE TRIFLURALINA**

Trabalho de Conclusão de Curso - Etapa II,
apresentado ao Centro de Ciências Exatas e
Tecnológicas do Centro Universitário
UNIVATES, como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Ambiental.

Orientadora: Ms. Maria Cristina de Almeida Silva

Lajeado, junho de 2015

RESUMO

Grande parte dos problemas ambientais causados nos dias de hoje está relacionada à utilização em massa de agrotóxicos. Quando os agrotóxicos entram em contato com o solo, com o ar e principalmente com a água, grande quantidade de poluentes e compostos químicos são carregados ao meio ambiente, assim, consequentemente gerando problemas aos seres vivos e a saúde humana. Diante do exposto, o presente estudo visa avaliar a tratabilidade em escala laboratorial do efluente da produção de Trifluralina, que é um dos herbicidas amplamente utilizados na agricultura e apresenta como característica o controle de pragas e ervas daninha. Considerando que o efluente proveniente da produção do referido composto é de difícil tratamento, foi definido o tratamento em duas fases: a primeira baseada pelo processo constituído de consórcio de Digestão anaeróbia e posterior Oxidação Avançada do tipo Fenton (Tratamento 1), e outro composto pelo consórcio de Oxidação Avançada do tipo Fenton e posterior Digestão Anaeróbia (Tratamento 2). As duas propostas foram submetidas a bioensaios de toxicidade utilizando o vegetal *Allium cepa L.*. Os processos acima citados obtiveram remoção do parâmetro de DQO na faixa de 58,48% (T1) e 76,52% (T2). Para o parâmetro Cor a remoção alcançada foi de 99,01% (T1) e 96,00% (T2) em relação ao efluente bruto. Os bioensaios de toxicidade, apresentam um maior crescimento no sistema radicular dos organismos para o tratamento 2, assim caracterizando menor toxicidade do efluente tratado. Avalia-se que o tratamento 2, a partir dos resultados obtidos e dos procedimentos testados no presente estudo, é o mais adequado para ser utilizado, tanto para o aumento da biodegradabilidade, bem como da diminuição da toxicidade.

Palavras-chave: Fenton, Digestão Anaeróbia, Bioensaios de Toxicidade, Agrotóxicos.

ABSTRACT

Most of the environmental problems these days are related to the massive use of pesticides. When these compounds are in contact with the ground, air and especially with water, large amounts of pollutants and chemicals are loaded and thus it causes problems to living beings and human health. Given the above, this study aims to evaluate the treatability, in laboratory-scale, of the Trifluralin pesticide, which is an herbicide widely used in agriculture and shows as characteristic the control of pests and weeds. Considering that the effluent from the production of this compound is difficult to treat, we evaluated the treatment in two phases: the first by the consortium Anaerobic Digestion and advanced oxidation process Fenton-type (Treatment 1) and another composed of the Advanced Oxidation consortium Fenton type and later Anaerobic Digestion (Treatment 2). The two proposals were subjected to toxicity bioassays using the vegetable *Allium cepa L.* The processes cited above removed the COD parameter in the range of 58.48% (T1) and 76.52% (T2). Removal of the achieved color parameter was 99.01% (T1) and 96.00% (T2) relative to the raw wastewater. The bioassays of toxicity have a higher growth in the root system of organisms for the treatment 2, characterizing lower toxicity of the treated effluent. It is assessed that treatment 2, from the results obtained and the procedures tested in this study, is the most suitable for use for both increased biodegradability as well as decreased toxicity.

Keywords: Fenton, Anaerobic Digestion, Toxicity Bioassays, Pesticides.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, por estar sempre ao meu lado durante esta caminhada.

Aos meus pais, Cláudio e Odila Vanzella, que me deram esta oportunidade única, me deram força e amparo nos momentos de alegria e de dificuldade. Vocês são um exemplo para mim.

A minha namorada Júlia, pelo amor, compreensão e paciência nos momentos de dificuldade, principalmente em épocas de prova e TCC.

A minha irmã Cláudia Vanzella, que sempre esteve ao meu lado me auxiliando em todo e qualquer momento, mesmo estando distante.

A minha Orientadora Prof. Ms. Maria Cristina de Almeida e Silva, expresso a mais profunda gratidão e agradeço os seus ensinamentos e conselhos, acompanhamento, dedicação, interesse, disponibilidade, e incentivo para a realização desse estudo.

Ao Prof. Dr. Odorico Konrad, pela disponibilidade de realização dos ensaios laboratoriais em seu laboratório, e pelos ensinamentos durante a graduação. Também a toda a equipe do Laboratório de Biorreatores, que me deram suporte durante a realização das análises.

Aos Professores, colegas e amigos, pela amizade, companheirismo e pela contribuição de uma forma ou outra para a realização do trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Dados de comercialização dos agrotóxicos distribuídos por classes de uso principal, no Brasil em 2009.....	22
Figura 2-Fórmula estrutural da Trifluralina.....	23
Figura 3-Fluxograma das propostas de tratamento ao efluente	36
Figura 4-Equipamento Jar Test.....	41
Figura 5-Estufa de digestores anaeróbios.....	43
Figura 6-Quantificador de CH ₄ no biogás	45
Figura 7-Reatores anaeróbios incubados.....	51
Figura 8-Remoção da cor no tratamento Fenton	60
Figura 9-Resultados dos bioensaios de toxicidade	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Taxas do crescimento do VAB	19
Tabela 2 – Dados químicos da Trifluralina	23
Tabela 3 – Valores de oxidação dos principais agentes oxidantes	28
Tabela 4 – Caracterização dos POA's	29
Tabela 5 – Caracterização e quantidade de amostras nos ensaios de Fenton para o tratamento 1	42
Tabela 6 – Caracterização e quantidade de amostras nos ensaios de Fenton para o tratamento 2	42
Tabela 7 – Definição das relações F/M nos ensaios de digestão anaeróbia	44
Tabela 8 – Compostos utilizados na composição da solução nutricional.....	44
Tabela 9 - Caracterização e quantidade de amostras nos ensaios de digestão anaeróbia	45
Tabela 10 – Caracterização e quantidade de bioensaios de toxicidade realizados	46
Tabela 11 – Características do efluente bruto	48
Tabela 12 – Eficiência de remoção do parâmetro DQO no tratamento 1.....	53
Tabela 13 – Eficiência de remoção do parâmetro DQO no tratamento 2, em diluição de 50%	56
Tabela 14 – Eficiência de remoção do parâmetro DQO no tratamento 2, em diluição de 10%	58
Tabela 15 – Eficiência de remoção do parâmetro Cor, no tratamento 1 e tratamento 2	60
Tabela 16 – Eficiência de remoção do parâmetro Condutividade Elétrica, no tratamento 1 e tratamento 2	63

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Avaliação da remoção da DQO do efluente Trifluralina bruto com tratamento biológico (Tratamento 1/Parte 1).....	49
Gráfico 2 – Atividade biológica de micro-organismos anaeróbios, em percentual de Metano (CH ₄) produzido, no tratamento 1	50
Gráfico 3 – Avaliação da remoção da DQO do efluente Trifluralina com pré-tratamento biológico e tratamento Fenton (Tratamento 1/Parte 2).....	52
Gráfico 4 – Avaliação da remoção da DQO do efluente Trifluralina com pré-tratamento Fenton na diluição de 50% e posterior tratamento biológico (Tratamento 2/Parte 1 e 2)	54
Gráfico 5- Atividade biológica de micro-organismos anaeróbios, em percentual de Metano (CH ₄) produzido, no tratamento 2	55
Gráfico 6 – Avaliação da remoção da DQO do efluente Trifluralina com pré-tratamento Fenton na diluição de 10% e posterior tratamento biológico (Tratamento 2/Parte 1 e 2)	57
Gráfico 7 – Comparação da degradação da Cor do efluente Trifluralina com tratamento 1 e tratamento 2	59
Gráfico 8 – Avaliação do parâmetro Turbidez do efluente Trifluralina com tratamento 1 e tratamento 2	61
Gráfico 9 – Comparação da degradação da Condutividade Elétrica do efluente Trifluralina com tratamento 1 e tratamento 2	63
Gráfico 10 – Avaliação do crescimento do sistema radicular do organismo teste, com presença do efluente Trifluralina com tratamento pela proposta 1 (Biológico/Fenton).....	65
Gráfico 11 – Avaliação do crescimento do sistema radicular do organismo teste, com presença do efluente Trifluralina com tratamento pela proposta 2 (Fenton/ Biológico)	66

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Reação Ozônio/UV	31
Equação 2 – Reação Ozônio/UV	31
Equação 3 – Reação Fenton.....	31

LISTA DE ABREVIATURAS

POA's - Processos Oxidativos Avançados

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DBO₅ – Demanda Bioquímica de Oxigênio

N - Nitrogênio

P – Fósforo

K – Potássio

H- Hidrogênio

Fe – Ferro

Fe(OH₃) – Hidróxido de Ferro

H₂O₂- Peróxido de Hidrogênio

FeSO₄- Sulfato Ferroso

H₃BO₃- Ácido Bórico

OH·- Radical hidroxila

H₂SO₄- Ácido Sulfúrico

PIB – Produto Interno Bruto

HgS - Sulfato de Mercúrio

K₂Cr₂O₇ - Dicromato de Potássio

Ag₂SO₄- Sulfato de Prata

FeNH₄(SO₄)₁₂H₂O - Sulfato Ferroso Amoniacal

VAB – Valor Adicionado Bruto

OMS – Organização Mundial da Saúde

rpm- Rotações por minuto

FB – Fator de Bioacumulação

UV- Ultravioleta

O₃ – Ozônio

EOP – Potencial de Oxidação Eletroquímico

CH₄- Metano

CO₂- Dióxido de Carbono

H₂O- Água

H₂S- Sulfeto de Hidrogênio

NH₃- Amônia

UASB- *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*

F/M- *Food/Microorganisms*

ST- Sólidos Totais

STV- Sólidos Totais Voláteis

Cu- Cobre

TiO₂- Dióxido de Titânio

NaOH - Hidróxido de Sódio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
3 REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1 A agricultura no Brasil	18
3.2 A agricultura no Estado do Rio Grande do Sul	19
3.3 Problemática ambiental relacionada aos agrotóxicos.....	20
3.4 Caracterização dos efluentes oriundos de herbicidas	21
3.5 Caracterização do herbicida Trifluralina	22
3.6 Processos convencionais no tratamento de efluentes	25
3.7 Digestão Anaeróbia	26
3.8 Processos Oxidativos Avançados (POA's).....	27
3.8.1 Classificação dos POA's	28
3.8.1.1 Fenton/UV	29
3.8.1.2 H ₂ O ₂ /UV	29
3.8.1.3 Fotocatálise Heterogênea TiO ₂ /UV	30
3.8.1.4 Ozônio/UV	30
3.9 Fenton	31
3.10 Legislação Ambiental	32
3.11 Bioensaios de toxicidade	33
3.11.1 <i>Allium cepa L</i>	34
3.12 Justificativa.....	35

4 MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 Materiais Utilizados.....	37
4.1.1 pH	37
4.1.2 DBO ₅	37
4.1.3 DQO	38
4.1.4 Turbidez.....	38
4.1.5 Cor	49
4.1.6 Sólidos Totais Voláteis.....	49
4.1.7 Condutividade Elétrica	49
4.2 Caracterização do efluente resultante da produção de Trifluralina e processo de tratamento de efluentes	40
4.3 Fenton	40
4.4 Ensaio de Digestão Anaeróbia	42
4.5 Bioensaio de Toxicidade	46
 5 RESULTADOS	 47
5.1 Características do efluente bruto	48
5.2 DQO	48
5.3 Cor	58
5.4 Turbidez.....	61
5.5 Condutividade Elétrica	62
5.6 Bioensaio de toxicidade	64
 6 CONCLUSÃO.....	 69
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
REFERÊNCIAS	73

1 INTRODUÇÃO

A demanda pela utilização de agrotóxicos nas produções agrícolas está obtendo maior destaque no cenário mundial. O controle de ervas daninha e pragas, através da utilização de agrotóxicos, acarretou a redução da quantidade de doenças em vegetais, permitindo considerável aumento na produção agrícola. Os compostos oriundos dos agrotóxicos podem permanecer no ambiente por longos períodos de tempo, causando diversos impactos nocivos ao meio ambiente e aos seres vivos (SILVA *et. al*, 2011).

O Brasil possui 12% da água doce disponível do mundo (TELLES, 2007). Em relação à qualidade dos mananciais de água, há uma diminuição pelo fato de o país estar atrasado em certas questões como no tratamento de efluentes oriundos de processos industriais, agrícolas e domésticos. Segundo dados da EMBRAPA (2006), o Brasil esta entre os maiores consumidores de agrotóxicos do mundo.

Em diversas propriedades rurais no Brasil, a vegetação é removida visando à utilização da terra para o plantio de culturas e a consequentemente utilização de agrotóxicos para o seu manejo. Com a ação de processos naturais como a chuva, os poluentes são carregados ao solo, rio, arroios e ao lençol freático (SEGANFREDO, 1999; SPADOTTO, 2006).

De acordo com Rezende (2003), o aumento na produtividade rural resultou também em diversos problemas. Destaca-se a maior utilização de agroquímicos que controlam a infestação de pragas e ervas daninha. Desta forma, com o aumento da produtividade, também se observou perdas ambientais. As atividades agrícolas apresentam riscos à qualidade das águas

tanto superficiais, como subterrâneas, assim causando problemas a saúde humana (GOMES & SPADOTTO, 2002).

Conforme Vicari (2009), esses produtos são chamados de diversas formas, como pesticidas, defensivos agrícolas, praguicidas e agrotóxicos. Um desses compostos é a Trifluralina, que se constitui de um herbicida seletivo, de ação não sistêmica, pré-emergente de característica concentrada e emulsionável. O composto é inserido ao solo pré-semeação ou plantio da cultura desejada, e possui como característica principal o perfeito controle de plantas daninhas com ciclo anual, em específico as gramíneas (BRASIL, 2014).

A Trifluralina é um composto de grande variabilidade e é utilizado em associação a culturas agrícolas, tais como soja, milho, feijão, algodão e amendoim. Seu espectro de atuação consiste no controle de gramíneas e capins, onde ocorre a inserção do produto diluído no solo, conforme as características de porosidade e umidade do solo e da área em aplicação (CAMPANHOLA *et. al*, 1982).

Desta forma avalia-se de suma importância a preocupação em relação à qualidade dos recursos hídricos, no Brasil e no mundo. Assim, é de grande valia a pesquisa de métodos de tratamento dos efluentes produzidos, visto que possuem grandes quantidades do composto ativo dos agroquímicos. O estudo tem como objetivo geral a caracterização física e química do efluente oriundo da produção do agroquímico Trifluralina e realização de ensaios de tratabilidade através de processo oxidativo avançado Fenton e de digestão anaeróbia.

Este documento apresenta a seguinte estrutura: o Capítulo 2 corresponde aos objetivos do estudo, o Capítulo 3 traz o referencial teórico a cerca do tema, o Capítulo 4 discorre sobre a metodologia a ser desenvolvida e o Capítulo 5 apresenta os resultados e discussões.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O estudo tem como objetivo geral a caracterização física e química inicial do efluente oriundo da produção do agroquímico Trifluralina e realização de ensaios de tratabilidade através de processos oxidativos avançados Fenton e de digestão anaeróbia.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliação das diferentes concentrações do efluente proveniente da produção de Trifluralina, para a dosagem do reagente Fenton proposto pelo tratamento 1 e 2;
- Avaliação das diferentes concentrações do efluente proveniente da produção de Trifluralina, para as relações *food/microorganisms* F/M propostos pelo tratamento 1 e 2;
- Avaliação da biodegradabilidade do efluente a partir de ensaios de digestão anaeróbia, a partir da utilização de três diferentes relações F/M. Estabelecer um valor ideal, baseado na melhor remoção de Demanda Química de Oxigênio (DQO), cor, turbidez e condutividade;

- Avaliação da eficiência de tratamento do efluente em duas propostas: tratamento 1 (Biológico/Fenton) e o tratamento 2 (Fenton/Biológico);
- Realização de bioensaios de toxicidade utilizando *Allium cepa* L., no efluente bruto, e no efluente tratado pelo sistema Fenton, com o tratamento 1 (Biológico/Fenton) e com o tratamento 2 (Fenton/Biológico);

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 A agricultura no Brasil

A agricultura no Brasil é tida como uma das maiores do mundo, devido a sua grande quantidade de áreas cultiváveis, com terras férteis e de clima propício. O Brasil destaca-se, principalmente, na produção de culturas, como o arroz, milho, soja, feijão, cana-de-açúcar e trigo (BRASIL, 2014).

A agricultura torna-se vital para o crescimento econômico do País, principalmente porque se encontra em pleno desenvolvimento. Possui papel significativo em relação ao Produto Interno Bruto (PIB), desde a produção primária até o processamento, representando cerca de 30% do PIB nacional. Neste segmento, dentre as culturas que se destacam está a soja (CONTE & FILHO, 2007).

A cultura da soja caracteriza-se por ser uma importante fonte de captação de capital estrangeiro pelas exportações do produto bruto e seus derivados, tais como óleos, produtos proteicos, farelos e grãos. O principal produtor mundial de soja são os Estados Unidos, e o Brasil está em segundo lugar, sendo responsável por 24% do total produzido (FAO, 2014).

3.2 A agricultura no Estado do Rio Grande do Sul

Identificada como a quarta economia do Brasil, em relação ao PIB, no ano de 2013, o Estado caracteriza-se como sendo fundamental ao desenvolvimento econômico do país (IBGE, 2013). Segundo Fontana *et. al* (2001), a agricultura no Estado do Rio Grande do Sul define-se pela grande quantidade de culturas de ciclo primavera-verão, que representam 90% no somatório total da produção de grãos. As culturas de maior expressão são a soja e o milho, e envolvem cerca de 70% das áreas cultiváveis e 60% da produção total de grãos no Estado.

Conforme a FEE (2014), a agropecuária gaúcha apresentou grande crescimento comparado ao restante do País, quando relacionado ao Valor Adicionado Bruto (VAB). Este valor é um indicador comparativo dos diversos segmentos da economia brasileira, conforme visualizado na Tabela 1.

Tabela 1: Taxas do crescimento do VAB.

Discriminação	Rio Grande do Sul	Brasil
Agropecuária	19,2	4,3
Indústria	7,2	6,0
Serviços	5,2	4,7
PIB	7,0	5,2

Fonte: Adaptado de FEE, (2014).

As grandes áreas de cultivo de grãos no Estado são de modo sequeiro, em que não há suplementação hídrica ou irrigação. Desta forma, se demonstra a grande variação interanual, relacionada tanto à demanda de água, quanto à liberação de poluentes e fertilizantes aos corpos hídricos (MATZENAUER *et. al*, 1995).

3.3 Problemática ambiental relacionada aos agrotóxicos

Os grandes contaminantes do solo e dos corpos hídricos são os resíduos de agrotóxicos e fertilizantes (COOPER, 1993). O primeiro citado é constituído de compostos orgânicos, inorgânicos, metais pesados e poluentes oriundos de moléculas muito estáveis. Já os fertilizantes constituem-se também de compostos orgânicos, mas em maior quantidade de: Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Potássio (K). Estes constituintes, quando aplicados, atingem os corpos d'água direta ou indiretamente. A forma direta se dá através de precipitação ou irrigação. Já a indireta, a partir da percolação no solo e consequente contaminação do lençol freático. A pulverização e o carreamento de poluentes através de vias aéreas também podem favorecer a deposição destes materiais em águas e solos, bem como a volatilização dos mesmos na atmosfera. Depois de serem introduzidos, cerca de 50% do total de pesticidas aplicados tem como destino o solo, a água e a atmosfera, não sendo aproveitado pela planta, assim causando grande contaminação ambiental (GAVARILESCU, 2005).

Quando atingem o solo, esses compostos passam por uma ampla diversidade de processos, tanto físicos, químicos e biológicos, que acabam por modificar o meio ambiente onde estão. Sua dinâmica se dá pelo processo da adsorção, que ocorre a partir da ligação desses contaminantes ao solo, assim afetando a disponibilidade para os processos de transformação, transporte e degradação, lixiviação, volatilização e por escoamento na superfície (HARPER, 1994).

De acordo com Martini *et. al* (2012), os processos de lixiviação e escoamento superficial são os principais modos de contaminação por agrotóxicos. O processo de escoamento se dá pelo transporte das partículas adsorvidas de contaminantes presentes no solo, até os corpos receptores. Já a lixiviação se caracteriza pela percolação dos compostos, alcançando o lençol freático. Neste caso, os compostos químicos são carreados sem a adsorção ao solo.

Com a utilização, estes compostos alcançam a água e o solo, resultando na contaminação, não só destes ambientes, mas também dos seres vivos presentes nestes locais (OLIVEIRA *et. al*, 2013). Conforme Rheinheimer *et. al* (2003), o aumento na probabilidade de poluição ambiental ocorre não somente através do uso indiscriminado de fertilizantes e pesticidas, mas também pelo manejo inadequado do solo e pela falta de conscientização da população,

em relação ao meio ambiente.

De acordo com Gibson & Koifman (2008), os agrotóxicos constituem-se de um conjunto de poluentes ambientais que são definidos como desreguladores hormonais. Esses compostos possuem a capacidade de alterações fisiológicas do sistema endócrino, em função de múltiplos compostos, que possuem em especial a capacidade de mimetização de hormônios verdadeiros, devido a suas semelhanças entre as estruturas moleculares.

O amplo conhecimento da medicina moderna permitiu o aumento de pesquisas relacionadas ao uso de agrotóxicos, verificando a presença de compostos desses produtos no sangue humano, no leite materno e principalmente em produtos que são intensamente consumidos pelo homem diariamente. As principais doenças relacionadas a agrotóxicos são de anomalias congênitas, doenças mentais, câncer, e problemas relacionados à reprodutibilidade (SIQUEIRA & KRUSE, 2008).

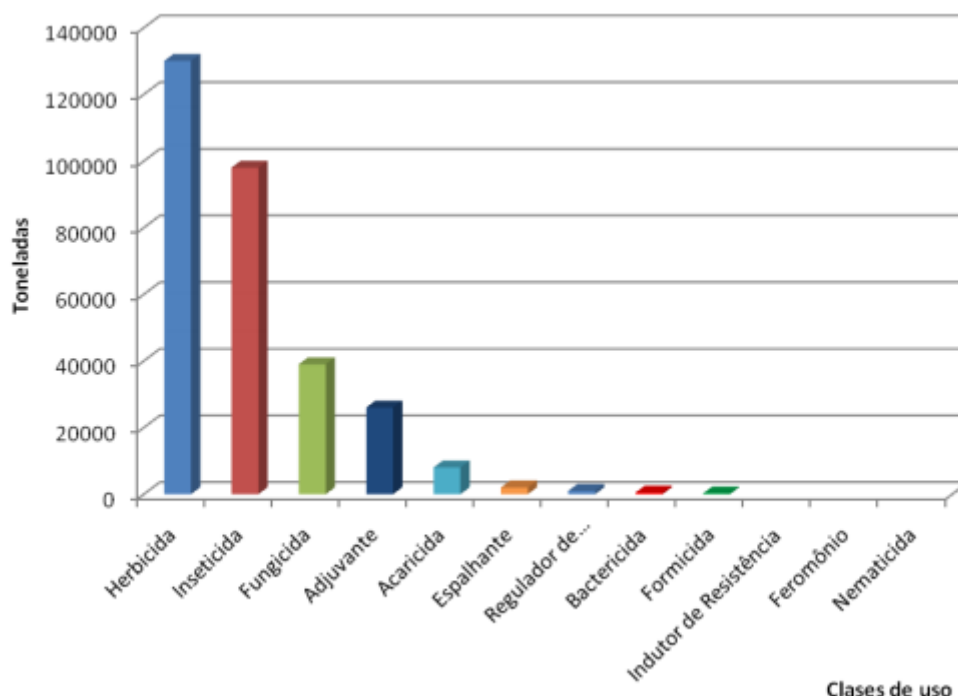
A utilização em massa de agrotóxicos, aliado ao seu potencial tóxico, persistente e acumulativo no ambiente e nas cadeias alimentares, demonstram necessidade de monitoramento e tratamento desses compostos. A grande preocupação dar-se-á poluição hídrica constituída por elementos que causam doenças já comprovadas como o câncer, além de danos ao sistema nervoso central. Estes problemas estão diretamente relacionados às quantidades ingeridas e à composição química dos mesmos. (CARLOS *et. al*, 2011).

3.4 Caracterização dos efluentes oriundos de herbicidas

Os herbicidas são comercializados no Brasil sob grande variedade de compostos químicos. Sua maioria possui toxicidade a mamíferos (TAVELLA *et. al*, 2011). De acordo com Edwards (1998), a principal toxicidade causada por esses compostos está relacionada aos micro-organismos presentes no solo e na água. Em relação ao total de agrotóxicos

comercializados no Brasil representam 135.000 toneladas, no ano de 2009, conforme visualizado na Figura 1.

Figura 1 – Dados de comercialização dos agrotóxicos distribuídos por classe de uso principal, no Brasil em 2009.



Fonte: Adaptado de Tavella *et. al*, (2011).

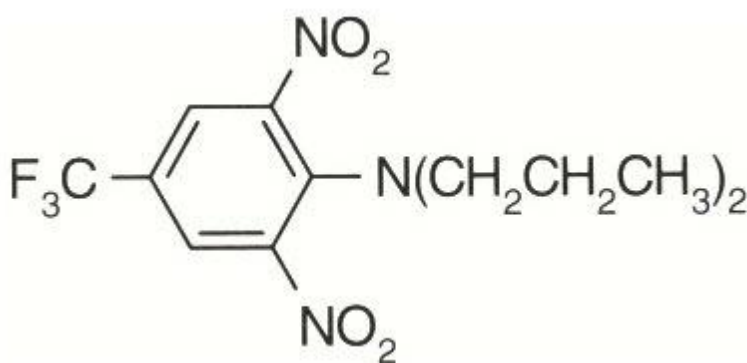
3.5 Caracterização do herbicida Trifluralina

Um dos herbicidas mais utilizados para controle de ervas daninha em culturas agrícolas é a Trifluralina (α, α, α -trifluorometil-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-toluidina). É um composto pertencente ao grupo das dinitroanilinas, e utiliza-se de forma pré-emergente de incorporação ao solo (MACHADO & MARTINS, 2004). De acordo com Klupinski (2003), o uso anual de Trifluralina no mundo é de cerca de 12 milhões de toneladas. Classifica-se em termos de toxicidade como sendo de moderada a altamente tóxica em organismos aquáticos (peixes e invertebrados). A partir da sua utilização, que resulta na contaminação de rios e lagos, bem como carreamento pelo lençol freático, a partir de sua liberação no solo, destaca-se

também a contaminação durante seu processo produtivo. No Brasil existem duas plantas de formulação/fabricação do composto (MACHADO & MARTINS, 2004).

Consiste em um composto manufaturado que provém do p-cloro-trifluoro-benzeno (PBCTF), em um processo que contempla cinco etapas de conversões químicas. Nesses processos de conversões são gerados águas de aminação e águas de neutralização (SHREVE & BRINK, 1980). Em ambos os efluentes, há frações orgânicas e elevados teores salinos, o que dificulta a sua biodegradabilidade. É formado por compostos aromáticos, secundários e isômeros de posição indesejada, conforme visualizado Figura 2 (WILDE, 2006).

Figura 2 – Fórmula estrutural da Trifluralina.



Fonte: Adaptado de ANVISA, 2014.

A ANVISA (2014) classifica a Trifluralina como índice monográfico T-24, conforme a Resolução nº 159 de 19/01/2010, vide Tabela 2.

Tabela 2 – Dados químicos da Trifluralina.

NOME DO COMPOSTO	TRIFLURALINA
ÍNDICE MONOGRÁFICO	T-24
INGREDIENTE ATIVO	TRIFLURALINA (trifluralin)
SINONIMIA	L 36 352; EL -152

Nº CAS	1582-09-8
NOME QUÍMICO	α , α , α , -trifluorometil-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-toluidina
GRUPO QUÍMICO	DINITROANILINA
FÓRMULA BRUTA	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄
CLASSE	HERBICIDA
CLASSIFICAÇÃO TOXICOLÓGICA	CLASSE III
USO AGRÍCOLA	AUTORIZADO CONFORME INDICADO

Fonte: Adaptado de ANVISA, 2014.

Para Guimarães (1987), o composto Trifluralina caracteriza-se por ser altamente volátil. Por isto, quando incorporado ao solo, este composto permanece por um tempo maior do que se fosse aplicado em superfície. Apresenta, também, média solubilidade em água (0,2 a 0,4 mg/L a 25 °C). Este parâmetro é de extrema importância, pois avalia o transporte e a distribuição do composto no meio: se possui maior solubilidade em água, tende a ser lixiviado mais facilmente; se for menor solúvel, permanece um maior período de tempo retido no solo.

Dentre outros parâmetros importantes de serem avaliados, destaca-se o coeficiente de partição, indicador do potencial de bioacumulação em organismos vivos. Se o valor do Fator de Bioacumulação (FB) for menor do que 10^3 , o produto tende a não se acumular. Entretanto, há compostos que possuem FB de aproximadamente 100.000 Dicloro-difenil-tricloroetano (DDT), e 50.000 (Dieldrin), onde são representados como compostos de significativa bioacumulação. Nesse contexto, a Trifluralina aparece com o valor de FB de 9.328, apresentando características moderadas de bioacumulação (GUIMARÃES, 1987).

Em relação à densidade, o composto Trifluralina apresenta o valor de 1,36 g/cm³ a 22 °C, é definido como alcalino e de longa persistência no meio ambiente. Esse composto possui alta afinidade com o solo e é relativamente imóvel. Possui valor de meia vida de 3 a 18 semanas, podendo variar de acordo com o tipo de solo e geografia do local (SANDERS & SEIBER, 1983).

Para a Organização Mundial da Saúde (OMS, 1992), o composto Trifluralina causa a oxidação da hemoglobina (consequente formação da metahemoglobina), destruição dos glóbulos vermelhos, além de ser tóxica para diversos órgãos do corpo e provocar a depressão do sistema nervoso central. Esse composto pode também causar diarreia, vômito, sudorese, perda de visão, de memória e concentração e podendo causar severas dermatites. Esse agrotóxico é considerado como irritante gastrointestinal e neurotóxico.

3.6 Processos convencionais no tratamento de efluentes

De acordo com Crespilho *et. al* (2004), os tratamentos de efluentes de forma convencional consistem em tratamentos físico-químicos, que caracterizam-se pela separação de fases, tais como filtração, decantação, sedimentação e flotação. Ressalta-se que esses processos não removem os constituintes, apenas o transformam para uma nova fase. Processos biológicos de tratamento, tanto aeróbios como anaeróbios, permitem a oxidação bioquímica dos poluentes. Dentre outros processos complementares destacam-se a troca iônica, carvão ativado, membranas de filtração, destilação e osmose reversa.

Os tratamentos baseados em coagulação, floculação e decantação apresentam baixa capacidade de remoção de cor, sendo eficientes na remoção de sólidos suspensos e coloidais. Para o tratamento complementar é possível a utilização de carvão ativado para a remoção de cor, porém aumentando os custos com insumos e a disposição do lodo (KAMMRADT, 2004).

Para Bento *et. al* (2005), o tratamento de efluente por lodos ativados é uma técnica utilizada mundialmente, pois caracteriza-se pela alta eficiência alcançada relacionada com a pequena quantidade de área utilizada. Consistem basicamente na oxidação bioquímica dos compostos orgânicos devido à presença de diversos tipos de micro-organismos, que agem na decomposição dos compostos presentes nos reatores. No entanto, os micro-organismos são

sensíveis aos choques de cargas e pela toxicidade causada por determinados constituintes presentes no efluente, dificultando, assim, a disposição do excesso de lodo provindo dos reatores em que há a contaminação, gera aumento de custos e problemas ambiental. O excesso de lodo que é formado naturalmente é retirado dos reatores e disposto em solos agrícolas dependendo de sua composição.

A digestão anaeróbia é caracterizada pela grande adaptabilidade do tratamento de resíduos ou efluentes de diversos processos produtivos. Este processo consiste basicamente na digestão de compostos orgânicos, produção de Metano (CH_4) e geração de um efluente estabilizado (METCALF & EDDY, 2003; CHERNICHARO, 2007).

3.7 Digestão Anaeróbia

De acordo com Chernicharo (2007), os reatores anaeróbios possuem como características a elevada tolerância a altas cargas orgânicas, baixa produção de sólidos, possibilidade de operação com elevados tempos de retenção de sólidos e de detenção hidráulico, além de poder ser de grande ou pequeno porte. Possuem baixa eficiência na remoção de nutrientes tais como N e P, e a cinética, e bioquímica microbiana dos micro-organismos anaeróbios são demasiadamente complexas (LETTINGA *et. al*, 1996).

Os processos anaeróbios englobam grupos de micro-organismos que convertem a matéria orgânica complexa em subprodutos, CH_4 , Dióxido de Carbono (CO_2), Água (H_2O), Sulfeto de Hidrogênio (H_2S), Amônia (NH_3) e a geração de novas células bacterianas. A digestão anaeróbia é totalmente balanceada e dependente de processos metabólicos complexos. Essas etapas são constituídas por três grupos fisiológicos de micro-organismos: bactérias fermentativas (acidogênicas), bactérias sintróficas (acetogênicas) e micro-organismos metanogênicos (CHERNICHARO, 2007).

Sistemas anaeróbios possuem capacidade em adaptar-se a concentrações inibidoras de uma gama de compostos, sendo que esses impactos podem ser estudados e projetados para uma minimização dos efeitos das toxinas desses compostos no sistema. Várias substâncias em concentrações baixas são necessárias para garantia da sobrevivência dos micro-organismos,

tais como concentrações elevadas podem causar efeito tóxico (sais, amônia, sulfetos e metais pesados) (McCARTY, 1964).

3.8 Processos Oxidativos Avançados (POA's)

Os Processos Oxidativos Avançados são utilizados para oxidar constituintes orgânicos complexos, que não são degradados biologicamente, assim gerando compostos mais simples. A oxidação pode ser completa, formando um composto final estável, ou então parcial. Destaca-se que, os produtos da oxidação parcial podem ser submetidos a procedimentos de menor custo, como processos biológicos, para sua completa degradação e redução de toxicidade. (METCALF & EDDY, 2003).

Conforme Hoffmann *et. al* (1995), o tratamento de efluentes a partir da adição de produtos químicos possui alta aplicabilidade principalmente para efluentes industriais. Com a crescente demanda por procedimentos que apresentam maiores eficiências, os POA's apresentam-se como alternativa para o tratamento de compostos recalcitrantes. Caracterizam-se pela produção de radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$), de alto poder oxidante, medido pelo potencial de oxidação eletroquímico (EOP), conforme visualizado na Tabela 3.

Segundo Moravia *et. al* (2011) os radicais hidroxila formados possuem alto poder de degradação, atacam os compostos orgânicos de forma não-seletiva, gerando sua completa ou parcial oxidação, produzem subprodutos como CO_2 e H_2O . Os POA's são utilizados em consórcios com sistemas biológicos, diminuindo o tempo necessário de tratamento, pois aumentam a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes. (DE MORAIS & PERALTA-ZAMORA, 2005). De acordo com Kunz *et. al* (2002), a utilização da combinação de processos no tratamento de efluentes pode suprir as deficiências verificadas na utilização dos processos em separados.

Tabela 3: Valores de oxidação dos principais agentes oxidantes.

Agente Oxidante	Potencial de oxidação eletroquímica (EOP), V	EOP em relação ao cloro
Flúor	3,06	2,25
Radical hidroxila	2,80	2,05
Oxigênio (atômico)	2,42	1,78
Ozônio	2,08	1,52
Peróxido de Hidrogênio	1,78	1,30
Hipoclorito	1,49	1,10
Cloro	1,36	1,00
Dióxido de Cloro	1,27	0,93
Oxigênio (molecular)	1,23	0,90

Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy, (2003).

Para Amorin *et. al* (2009), os POA's são constituídos de processos físico-químicos, que causam alterações profundas nas estruturas químicas dos compostos poluentes, que estão presentes nos efluentes dos diversos ramos industriais. De acordo com Nogueira *et. al* (2007), esse processo em alguns casos podem originar compostos intermediários ou subprodutos mais tóxicos que os compostos originais. O Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) é o composto mais utilizado na geração de $OH\cdot$, pela forma de decomposição catalítica relacionada com a presença de íon metálicos no caso o Sulfato Ferroso ($FeSO_4$) (GOGATE & PANDIT, 2004).

3.8.1 Classificação de POA's

A classificação dos tipos de Processos Oxidativos Avançados (POA's) estão representados conforme a Tabela 4, aonde há a caracterização e seleção dos processos com base na utilização ou não do Ozônio (O_3) (METCALF & EDDY, 2003).

Tabela 4: Caracterização dos POA's.

Processo baseados em Ozônio	Processos não baseados em Ozônio
Ozônio em pH elevado (8 para > 10)	H₂O₂ + UV
Ozônio + UV ₂₅₄ (também aplicável na fase gasosa)	H₂O₂ + UV + sais ferrosos (Reagente Fenton)
Ozônio + H ₂ O ₂	Irradiação por feixe de elétrons
Ozônio + UV ₂₅₄ + H ₂ O ₂	Cavitação eletro hidráulica
Ozônio + TiO ₂	Ultrassônico
Ozônio + TiO ₂ + H ₂ O ₂	Plasmas não térmico
Ozônio + irradiação por feixe de elétrons	Descargas coronas por impulsos
Ozônio + ultrassônico	Fotocatálise (UV + TiO₂)
	Radiólise Gama
	Oxidação catalítica
	Oxidação de água supercrítica

Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy, (2003).

3.8.1.1 Fenton/UV

De acordo com Oppenländer (2003), a adição da radiação ultravioleta (UV) ao processo Fenton, resulta em um grande incremento na produção de OH·, como consequente redução de poluentes. Com o considerável aumento de OH· e com a presença de luz UV ocorre a chamada foto redução do Fe³⁺ a Fe²⁺, que com isso libera uma molécula de Hidrogênio (H), no qual reage posteriormente com o H₂O₂ gerando mais um mol de OH· (OLIVEIRA, 2011).

3.8.1.2 H₂O₂/ UV

Em relação aos processos que utilizam a radiação UV, é necessária a transparência ótica do líquido ou efluente a ser tratado. Com o aumento da turvação do meio, a eficiência do

processo diminui em decorrência da absorção da radiação UV por outros constituintes que estão presentes no meio (KAMMARDT, 2004).

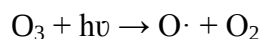
O H_2O_2 , por ser um oxidante enérgico, é utilizado para a combinação do processo oxidativo, tal como para a remoção da coloração persistente de efluentes pós-tratamento biológico. No entanto, a sua maior utilização é decorrente no processo de geração de $\text{OH}\cdot$, sendo que a reação de forma indireta é muito mais reativa pelo fato de o $\text{OH}\cdot$ ter maior poder de oxidação do que o próprio H_2O_2 (BRITO & SILVA, 2012), conforme mostrado na Tabela 3.

3.8.1.3 Fotocatálise Heterogênea TiO_2 /UV

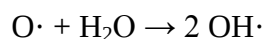
O sistema de fotocatálise possui grande potencialidade em sua aplicação como método de degradação de poluentes em águas residuárias. O processo de catálise heterogênea consiste em uma irradiação de uma espécie semicondutora Dióxido de Titânio (TiO_2) para sucessão a um elétron da banda de valência para a banda de condução. Nessa lacuna existente entre uma banda e outra ocorre uma zona de sítios oxidantes e redutores, que possuem a capacidade de catalisar as reações químicas, assim sendo utilizadas no tratamento de efluentes com a presença de compostos contaminantes (ZIOLLI & JARDIM, 1998). A degradação do efluente se dá pela oxidação dos compostos formados no processo com a matéria orgânica presente no efluente, sendo degradada a CO_2 e H_2O (BRITO *et. al*, 2007).

3.8.1.4 Ozônio/ UV

Segundo Tiburtius *et. al* (2004), com a associação da radiação UV e o O_3 , esse processo permite a formação de $\text{OH}\cdot$, conforme as equações 1 e 2.

Equação 1: Reação Ozônio/UV

(1)

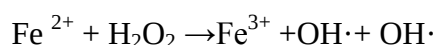
Equação 2: Reação Ozônio/UV

(2)

Esse sistema atualmente é utilizado para a degradação de compostos orgânicos voláteis na sua fase gasosa. Na forma líquida este processo é limitante pela liberação de moléculas voláteis da solução com a adição de O_3 (TIBURTIUS *et. al*, 2004).

3.9 Fenton

O processo denominado Fenton é constituído pela reação de H_2O_2 e íons ferrosos, que geram $\text{OH}\cdot$, em meio ácido conforme a equação 3 (OLIVEIRA, 2011). Os $\text{OH}\cdot$ gerados atacam indistintamente todas as espécies presentes no meio reacional, sendo que a alta reatividade resulta em reações muito rápidas, com velocidade na ordem de 1×10^{10} (AGUIAR *et. al*, 2007).

Equação 3: Reação Fenton.

(3)

Para Yang *et. al* (2009), a concentração de H_2O_2 e dos íons ferrosos devem ser adequadas para não afetar a formação dos $\text{OH}\cdot$. Para a remoção de triazofós em pesticidas, a condição ideal para dosagens dos reagentes em pH 4 e com agitação de 90 minutos foi de uma dosagem de 5,0 g/L Sulfato Ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) e 75mL/ L de solução de 30% H_2O_2 . Com estas dosagens, foi obtida eficiência de 85,4% de remoção de matéria orgânica, medida sob a forma de DQO (YANG *et. al*, 2009). Na dosagem de 5,5 g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ e 385g/ L de

H₂O₂, a 50 °C e pH 3, Dilek *et. al* (2006), obteve eficiência de 95% na remoção de DQO de um efluente a base de corantes de tingimentos de tapetes. Para Kang (2002) *apud* Rodrigues (2004), a reação Fenton torna-se eficiente pela correta dosagem de H₂O₂ para a determinação da eficiência da degradação dos compostos, e enquanto a cinética de reação é baseada na concentração de Ferro (Fe).

O H₂O₂ é um oxidante comercialmente barato e estável. Além disso, possui boa solubilidade em água, podendo ser facilmente empregado para o tratamento de efluentes (LEGRINI *et. al*, 1993). Segundo Amorin *et. al* (2009), a utilização de processos oxidativos avançados do tipo Fenton com concentração de H₂O₂ entre 40 mg/L e 80 mg/L, em efluentes de corantes de indústrias têxteis, possui eficiência de descoloração de 98%.

De acordo com Gama (2012), o processo Fenton possui uma estreita faixa de pH de maior eficiência de operação. Conforme o autor, o processo apresenta pH ótimo em valores de pH entre 2,5 e 3. Em valores de pH próximos de 5,0 pode haver a ocorrência da precipitação do íon Fe³⁺ em sua forma hidroxilada, Hidróxido de Ferro Fe(OH)₃, composto de menor solubilidade em água, diminuindo a interação e produção do OH[•]. Em caso contrário, a elevada concentração de íons H⁺ acarreta baixa eficiência do processo devido ao sequestro de OH[•] (SAFARZADEH-AMIRI *et. al*, 1996).

Para a realização do presente estudo, foi adotada a relação [DQO]: [H₂O₂]: [FeSO₄] [1]:[0,5]:[0,5] avaliado pela discrepância na adoção de relações utilizadas para a dosagens de reagentes (RODDY & CHOI, 1999; DENG & ENGLEHARDT, 2006; PALA & ERDEN, 2004; KIM & VOGELPOHL, 1998; LAU *et. al*, 2001).

3.10 Legislação Ambiental

Os parâmetros de lançamento de efluentes em caráter nacional são dispostos pela RESOLUÇÃO CONAMA 430/2011, que “dispõe sobre as condições e padrões de

lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357 de 17 de Março de 2005” (BRASIL, 2011).

Em relação à caracterização dos efluentes em seu lançamento, no território do Estado do Rio Grande do Sul, conforme os padrões definidos pela RESOLUÇÃO CONSEMA 128/2006, “Fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos”, sendo mais restritiva do que a Resolução Nacional (RIO GRANDE DO SUL, 2006).

A definição quanto aos critérios de toxicidade estão dispostos pela RESOLUÇÃO CONSEMA 129/2006, “Definição de critérios e Padrões de Emissões e Toxicidade de Efluentes Líquidos em águas superficiais” (RIO GRANDE DO SUL, 2006).

O País apresenta uma legislação ambiental que regula os índices máximos permitidos de agrotóxicos em água potável. Esses dados são ministrados pelo MINISTÉRIO DA SAÚDE pela PORTARIA Nº 1469, de 29 de dezembro de 2000. Essa legislação estabelece como quantidade máxima aceitável de Trifluralina na água para beber, que deve ser igual ou menor do que 20 µg/L. (BRASIL, 2000).

3.11 Bioensaios de toxicidade

Segundo Fernandes (2005), a partir da poluição e contaminação ambiental que podem ser causados por eventos naturais ou antrópicas, a utilização de bioindicadores pode avaliar a possível origem e ou causa desses efeitos. São utilizados para bioensaios em ambientes aquáticos vermes bênticos, anfíbios, peixes e moluscos. São os seres chamados de biomonitores de toxicidade de poluentes. No entanto, há também bioensaios relacionados ao ambiente externo e que são bioindicadores relacionados à qualidade do ar, solo e água, tais como plantas do tipo *Tradescantia pallida* cv. (bioindicador de contaminação atmosférica), *Vicia faba* (bioindica-

dor de contaminação no solo e água), *Oreochromis niloticus* (bioindicador de contaminação na água), e *Allium cepa* L. (bioindicador de contaminação no solo e águas) (FERNANDES, 2005).

A utilização de bioensaios é de grande eficiência na identificação da toxicidade, pois as diversas fontes poluidoras possuem a capacidade de redução em relação à sobrevivência de um organismo (WHITE *et. al*, 1996). Em ensaios de toxicidade aguda, Rank *et. al*, (2002) relata que a utilização de plantas quando comparados a animais possuem maior sensibilidade e sendo ensaios característicos de maior simplificação.

3.11.1 *Allium cepa* L.

A atividade mutagênica de compostos químicos pode ser analisada de diferentes formas de sistemas vegetais, sendo por organismos de diferentes funções e características, *Arabidopsis thaliana* (Erva-Estrelada), *Hordeum vulgare* (Cevada) e *Allium cepa* L. (Cebola) (FERNANDES, 2005). Os vegetais superiores possuem sistemas genéticos que são utilizados de forma frequente em monitoramento de poluição ambiental (SPACIE & HAMELINK, 1985). Os vegetais, entre eles a *Allium cepa* L., caracterizam-se por serem receptores biológicos diretos aos agrotóxicos, apresentando grande importância para teste de características genéticas e para o consequente acompanhamento desses compostos químicos (MENKE *et. al*, 2001).

A *Allium cepa* L. é frequentemente utilizada para a determinação dos efeitos citológicos, genotóxicos e mutagênicos de uma grande variabilidade de substâncias (MATSUMOTO, 2004). Também se caracteriza por apresentar boa correlação com sistemas teste em mamíferos, sendo um organismo de comportamento padrão em testes rápidos (SMAKA-KINCL *et. al*, 1996).

Para Ma *et. al* (1995), o teste com *Allium cepa* L. é considerado confiável para teste de cito e genotoxicidade de diferentes substâncias químicas. A partir de seus resultados, foi con-

cluído que a espécie se constitui de uma eficiente ferramenta de monitoramento ambiental (MA *et. al*, 1995). Segundo Fiskejö (1995), a *Allium cepa L.* possui algumas características relacionadas à cinética de proliferação, tais como o crescimento rápido de suas raízes, por possuir uma grande quantidade de células em divisão e pela alta adaptação e tolerância em diferentes condições de seu cultivo, além de sua grande disponibilidade em todas as estações do ano. Destaca-se pela presença de número reduzido de cromossomos ($2n=16$), porém de tamanho relativamente grande em comparado com outras espécies vegetais (QUINZANI-JORDÃO, 1987).

3.12 Justificativa

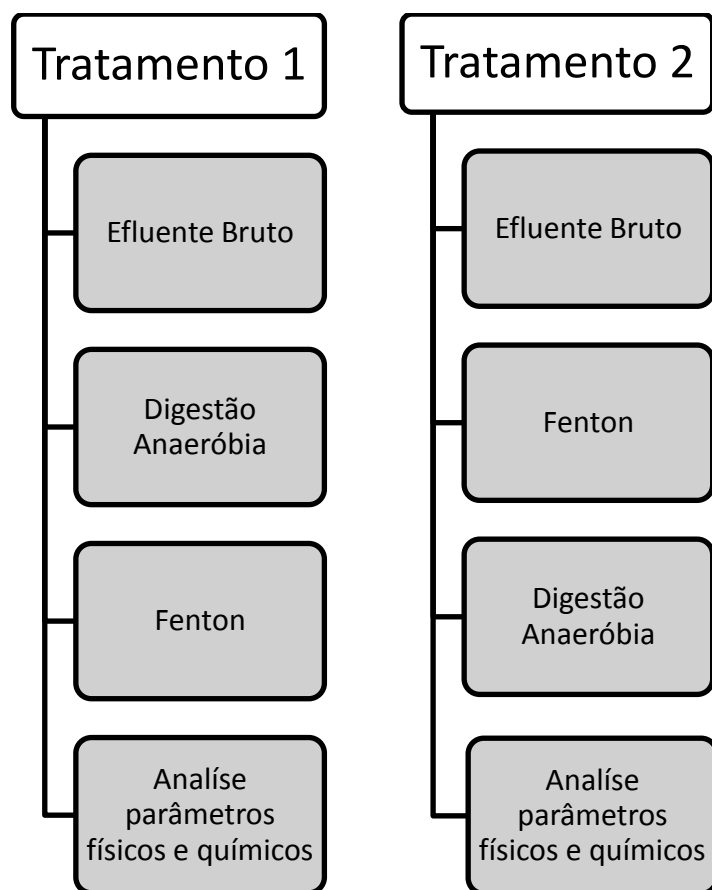
A importância pela realização do estudo se dá pela falta de dados e formas de tratamento do efluente resultante da produção de Trifluralina, sendo esse composto herbicida produzido por indústrias da área e que são utilizados amplamente na agricultura do País e do mundo. Visa a comparação dos parâmetros físicos e químicos nas etapas das propostas de tratamento, além da realização de ensaio simplificado de toxicidade do efluente usando o método com *Allium cepa L.*. A utilização desse ensaio com *Allium cepa L.*, ocorreu a partir dos altos custos das análises laboratoriais para ensaios de toxicidade.

Para os ensaios de digestão anaeróbia a serem realizados no presente estudo, foram adotados os mesmos utilizados por Silva *et. al* (2012), em que foram determinadas estas relações em um estudo com o fungicida Tebuconazole, pois não foram encontrados estudos de digestão anaeróbia para o efluente Trifluralina.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados para a proposta de tratamento do efluente resultante da produção de Trifluralina. Esse tratamento será dividido em duas propostas conforme Figura 3.

Figura 3: Fluxograma das propostas de tratamento ao efluente.



4.1 Materiais Utilizados

As análises de caracterização do efluente bruto e tratado foram realizadas em triplicata, para melhor avaliação e confiabilidade dos resultados pelos dois sistemas propostos. As análises foram realizadas no Laboratório de Biorreatores do Centro Universitário Univates. As análises foram determinadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Wastewater* (APHA, 2005).

Para a realização das análises físicas e químicas foi necessário a utilização de aparelhos e materiais para a mensuração dos parâmetros analisados, tais como: análise de pH, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5), DQO, Turbidez, Cor, Condutividade Elétrica.

4.1.1 pH

Para a análise de pH, foi utilizado PHMETRO DM 20 da marca DIGIMED. A análise consistiu na inserção das amostras em um becker, com posterior inserção dos eletrodos do aparelho na amostra, com aguardo até a estabilização do aparelho e leitura do valor do resultado no visor do aparelho.

4.1.2 DBO_5

A análise de DBO_5 (5 dias a 20 °C) representa a quantidade de matéria orgânica biodegradável presente na amostra. Para a determinação da DBO_5 foi utilizado aparelho OXITOP® da marca WTW, conforme Método Respirométrico 5210D (APHA, 2005). O ensaio consistiu na determinação da provável faixa de DBO_5 e a partir desse dado estipulado em relação à quantidade de amostra a ser utilizada (conforme tabela do fabricante). Inserção de três gotas de solução inibidora de nitrificação da amostra, anexo de bulbo de borracha e anexação de duas pastilhas de NaOH. Após este processo, destinar os recipientes a incubadora a 20° por cinco dias. Depois de decorridos os cinco dias, a leitura foi realizada no *display* do equipamento.

O parâmetro DBO_5 foi utilizado apenas para a caracterização do efluente bruto, pelo fato de apresentar baixo valor, e uma baixa biodegradabilidade do efluente.

4.1.3 DQO

A análise de DQO foi realizada pelo Método Titrimétrico de Refluxo Fechado 5220C (APHA, 2005). Consiste na inserção de 50 mL de água deionizada em cada um dos balões de DQO. Consequente adição da quantidade da amostra a ser analisada, (altas cargas orgânicas-DQO- 10,5 mL de amostra, para cargas orgânicas menores utiliza-se 50 mL sem a prévia adição da água deionizada). Adição de HgS (Sulfato de Mercúrio) juntamente com pérolas de vidro descontaminadas e posterior adição de 5 mL de H_2SO_4 para a dissociação do HgS . Após a completa dissociação do HgS , foi adicionado a cada balão 25 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Dicromato de Potássio). Posterior a adição de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, foram inseridos os balões no sistema de digestão e será adicionado 75 mL de H_2SO_4 e Ag_2SO_4 (Sulfato de Prata). Aciona-se a chapa de aquecimento e os balões ficam em digestão por duas horas. Posterior a digestão e o resfriamento das amostras foi inserido 150 mL de água deionizada em cada balão. Após o completo resfriamento das amostras, foi adicionado quatro gotas de indicador ferroin e titula-se com $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Sulfato Ferroso Amoniacal).

4.1.4 Turbidez

O ensaio de turbidez foi realizado a partir de aparelho TURBIDÍMETRO DM-TU da marca DIGIMED (Método Nefelométrico 2130B) (APHA, 2005). O ensaio consistiu em inserção da amostra na cubeta do equipamento, a realização do ensaio e leitura do resultado no *display* do aparelho. O parâmetro turbidez relaciona-se com a presença de sólidos suspensos e coloidais presentes na amostra.

4.1.5 Cor

A cor foi analisada conforme Método Colorimétrico 2120E (APHA, 2005). O ensaio de cor realizou-se a partir de aparelho COLORÍMETRO DM-COR da marca DIGIMED. O ensaio consiste em inserção da amostra na cubeta do equipamento, aguardar a realização do ensaio e sequente leitura do resultado no *display* do aparelho. O parâmetro relaciona-se na presença de sólidos dissolvidos presentes na amostra.

4.1.6 Sólidos Totais Voláteis

A metodologia adotada para o ensaio das análises de sólidos totais consiste no Método Gravimétrico 2540 B (APHA, 2005). O procedimento consistiu em identificação e pesagem das cápsulas (cadinhos), colocação das amostras nas cápsulas e repesagem. Posterior destinação das amostras nas cápsulas para a estufa em temperatura de 105 °C e por um período de 24 horas, com sequente pesagem após resfriamento. A quantidade (teor) de sólidos totais foi medida através da evaporação de um determinado percentual de efluente.

Após as cápsulas saírem da estufa, ocorreu a pesagem das mesmas, consequente a este processo ocorre à inserção das cápsulas ao forno mufla a temperatura de 550 ° C. O tempo de permanência das amostras no forno mufla foi de 8 horas. Após a remoção das cápsulas no forno mufla ocorreu novamente a pesagem das cápsulas. O teor de sólidos voláteis foi determinado através do percentual ou massa volatilizada no forno mufla, e o teor de sólidos fixos consistiram no residual ao sair da mufla. Os sólidos voláteis caracterizam-se como o material orgânico e os sólidos fixos (remanescentes) aos compostos inorgânicos.

4.1.7 Condutividade Elétrica

A determinação da condutividade elétrica foi realizada pelo Método Condutivimétrico 2510 B (APHA, 2005), a partir da medição com o aparelho ELETROCONDUTIVÍMETRO W 12-D da marca BEL ENGINEERING. O ensaio ocorre com a inserção da amostra em um

becker e inserção dos eletrodos do aparelho na amostra. Com consequente estabilização do aparelho, leitura e sequente resultado visualizado no *display* do aparelho.

4.2 Caracterização do efluente resultante da produção de Trifluralina e processo de tratamento de efluentes

O efluente proveniente de uma empresa de defensivos agrícolas é destinado à estação de tratamento de efluentes com características de DQO= 7015,38 mg/L.O₂ e pH de 11,2. O processo de tratamento na empresa contempla processos físico-químicos, biológicos e avançados. Em primeiro momento, o efluente passa por um sistema de redução por ferro metálico (sistema em que há colunas com a presença de esferas de ferro). O efluente que foi reduzido (passou pela redução metálica) é introduzido em um reator de foto oxidação. Nesse reator há a inserção de H₂O₂, UV e temperatura aproximada de 78 °C, assim permanecendo pelo período de uma hora. Após remoção do reator de foto oxidação, há a neutralização com cal, para a remoção do composto flúor. O efluente é destinado a um processo de adsorção do princípio ativo da Trifluralina, utilizando carvão ativado pulverizado. Por fim, o efluente é submetido a mais um tratamento, com nova inserção de carvão ativado, coagulação, floculação consequente sedimentação, e destinado ao corpo receptor.

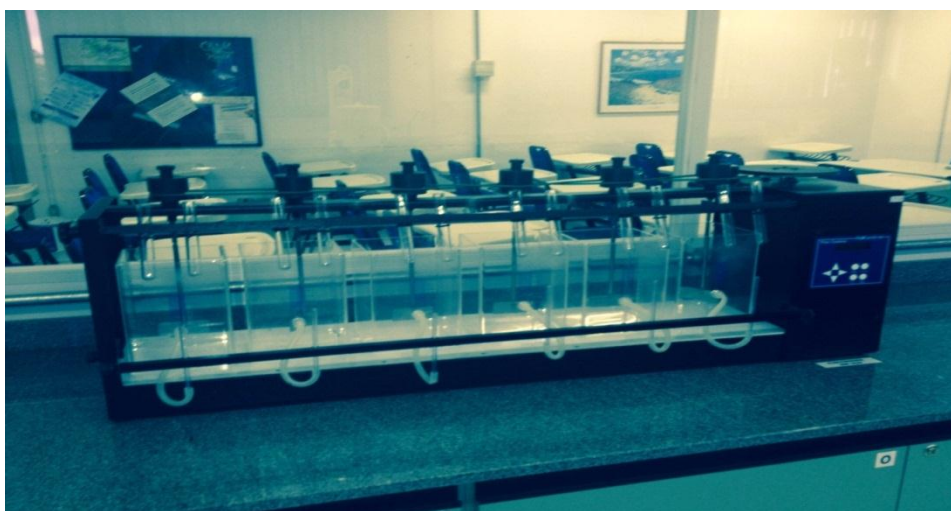
O efluente resultante da produção de Trifluralina possui diversos compostos, tais como: matéria orgânica, compostos salinos, lavagem de madeiras oriundos de processos, produtos químicos e nutrientes. Desta forma, é de grande valia a avaliação da tratabilidade de todos estes compostos. A análise isolada do composto Trifluralina seria de difícil realização, visto que não havia materiais e equipamentos disponíveis para a determinação do mesmo. As amostras deveriam ser encaminhadas para laboratório terceirizado, o que acarretaria custos para o presente trabalho. Para próximas pesquisas, propõe-se a realização da avaliação completa do composto.

4.3 Fenton

Os experimentos de Fenton foram conduzidos em agitadores JAR TEST (PoliControl, modelo Floc Control II) de seis posições, conforme representado na Figura 4, que possui a capacidade de agitação simultânea das amostras. Foram adicionados 1000 mL do efluente bruto na proposta de tratamento 1, com a inserção de H_2O_2 30 % e FeSO_4 , na relação determinado conforme citado no referencial teórico que foi de $[\text{DQO}]: [\text{H}_2\text{O}_2]: [\text{FeSO}_4]$ $[1]:[0,5]:[0,5]$, ou seja, esta relação é dependente da carga orgânica do efluente (DQO). A adoção dessa relação deu-se a partir da discrepância entre resultados abordados pela bibliografia (RODDY & CHOI, 1999; DENG & ENGLEHARDT, 2006; PALA & ERDEN, 2004; KIM & VOGELPOHL, 1998; LAU *et. al*, 2001). Para a completa avaliação dos resultados e pelas características concentradas do efluente, serão induzidas amostras com diluições de 50 % e 10 %, além da utilização do efluente concentrado (bruto).

Foram inseridos no equipamento para a realização do ensaio 1000 mL do efluente bruto. Conforme referencial teórico, o pH de trabalho no sistema de oxidação com Fenton, foi ajustado ao valor de 3,0 com H_2SO_4 (Ácido Sulfúrico). A velocidade de agitação do sistema foi ajustado para favorecer a mistura completa dos constituintes para a reação que foi de 150 rotações por minuto (rpm) e o tempo de duração do ensaio foi de 60 minutos (MITRE *et. al*, 2012). Após o tempo pré-determinado, o sistema de agitação foi desligado, permitindo a decantação dos sólidos. O efluente resultante desta reação teve pH ajustado para a faixa neutra com NaOH (Hidróxido de Sódio) e encaminhado para a caracterização física e química.

Figura 4: Equipamento Jar Test.



Fonte: O autor.

A definição das amostras fica representado nas Tabelas 5 e 6, em que apresenta a quantificação das amostras de oxidação avançada Fenton, tanto para o tratamento 1 como para o 2.

Tabela 5: Caracterização e quantidade de amostras nos ensaios de Fenton para o tratamento 1.

RELAÇÃO F/M	QUANTIDADE DE ENSAIOS
TRATAMENTO 1	
0,25	2
0,75	2
1,25	2

Fonte: O autor.

Tabela 6: Caracterização e quantidade de amostras nos ensaios de Fenton para o tratamento 2.

CONCENTRAÇÕES	QUANTIDADE DE ENSAIOS
TRATAMENTO 2	
100%	2
50%	2
10%	2

Fonte: O autor.

4.4 Ensaios de Digestão Anaeróbia

Os ensaios de digestão anaeróbia foram conduzidos em momentos distintos: anterior ao tratamento Fenton na proposta de tratamento 1, e em segundo momento, conforme tratamento 2, foram submetidos pós-tratamento com efluente resultante do tratamento Fenton. O ensaio foi baseado em relações F/M, conforme Tabela 7. O inóculo utilizado foi proveniente de um reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), de uma planta de uma estação de tratamento de efluentes, de uma empresa de produção de balas e doces, com

concentração de sólidos totais (ST) de 81.000 mg/L. A concentração de sólidos totais voláteis (STV) a ser utilizada no presente experimento foi de 2.000 mg/L.

Os reatores utilizados nos ensaios são de vidro, com volume total de 1000 mL e volume útil de 600 mL. Além da inserção do lodo e do efluente, foram inseridos uma solução nutricional, de igual volume a todos os reatores, e água, completando um volume útil de 600 mL. O equipamento de digestão anaeróbia está representado na Figura 5. Os frascos de reação foram mantidos à temperatura de 35 °C. Cada frasco foi acoplado a um tubo em formato U preenchido com fluido.

Durante os experimentos, foi utilizado um reator contendo solução de concentração conhecida de acetato de sódio (denominado branco), que é um composto de fácil biodegradabilidade para os micro-organismos presentes nos reatores, para determinação da atividade microbiana máxima, e posterior comparação com os dados obtidos utilizando efluente resultante da produção de Trifluralina.

Figura 5: Estufa de digestores anaeróbios.



A solução nutricional utilizada foi preparada para fornecimento de produtos necessários para a atividade metabólica dos micro-organismos. Esta formulação está descrita na Tabela 8.

Tabela 7: Definição das relações F/M nos ensaios de digestão anaeróbia.

AMOSTRAS	RELAÇÕES F/M
1	BRANCO
2	0,25
3	0,75
4	1,25

Fonte: O autor.

O acompanhamento da produção de biogás dos reatores foi realizado diariamente, a partir da análise do teor de CH₄ presente, conforme visualizado na Figura 6.

Tabela 8: Compostos utilizados na composição da solução nutricional.

REAGENTE	QUANTIDADE (g/L)
KH ₂ PO ₄	1,5
K ₂ HPO ₄	1,5
NH ₄ Cl	0,5
Extrato de levedura	0,2

Fonte: Adaptado de Monteggia, 1997.

O fim dos testes foi determinado pelo declínio da produção de CH₄, indicando o consumo da matéria orgânica presente no efluente. Terminados os testes, amostras foram coletadas e analisadas para determinação da eficiência dos sistemas.

Figura 6: Quantificador de CH₄ no biogás.



Fonte: O autor.

A definição das amostras foi representado na Tabela 9, em que apresenta a quantificação das amostras de digestão anaeróbia, tanto para o tratamento 1 como para o 2.

Tabela 9: Caracterização e quantidade de amostras nos ensaios de digestão anaeróbia.

RELAÇÕES F/M	TRATAMENTO 1	TRATAMENTO 2
0,25	2	2
0,75	2	2
1,25	2	2
BRANCO	1	1

Fonte: O autor.

4.5 Bioensaios de Toxicidade

Os bioensaios de toxicidade foram efetuados com a inserção do bioindicador utilizado no presente estudo, *Allium cepa L.* em diferentes dosagens de efluentes. O experimento ocorreu com a inserção da *Allium cepa L.* em copos plásticos, com volume de 100 mL de amostra, e o contato se deu entre o sistema radicular e o líquido de acordo com a Tabela 10. O vegetal foi fixado com auxílio de palitos de madeira. O tempo de detenção do ensaio foi de sete dias, de acordo com Palácio *et. al* (2013). Para o início do ensaio, foi analisado o parâmetro pH, e conforme resultados, foi realizado correção do mesmo para a faixa neutra. Os bioensaios foram induzidos em duplicata, para a confiabilidade dos resultados obtidos. A análise dos resultados foi realizada a partir da medição do sistema radicular do organismo teste e a partir da disposição dos dados em tabelas e gráficos explicativos. Para a completa avaliação dos resultados e pelas características concentradas do efluente, foram usados diversas amostras de características diferentes, conforme representado na Tabela 10.

Tabela 10: Caracterização e quantidade de bioensaios de toxicidade realizados.

AMOSTRAS	CONCENTRAÇÃO– DILUIÇÃO-F/M	QUANTIDADE DE ENSAIOS
EFLUENTE BRUTO	(100%, 75%, 50%, 25% e 10%)	5 X 2 (10)
FENTON	(100% e 50%)	2 X 2 (4)
TRATAMENTO 1	(0,25, 0,75 e 1,25)	3 X 4 (12)
TRATAMENTO 2	(0,25, 0,75 e 1,25)	3 X 4 (12)
BRANCO	-	1 X 2 (2)
TOTAL DE BIOENSAIOS		40

Fonte: O autor.

5 RESULTADOS

O presente trabalho teve como objetivo a caracterização do efluente resultante da produção de Trifluralina, bem como a avaliação de duas propostas de tratamento e definição de qual delas possui a melhor eficiência em relação aos parâmetros analisados, em relação à matéria orgânica DQO, Turbidez, Cor e concentração de sais (Condutividade Elétrica) a partir de gráficos e tabelas.

Comparar a eficiência das propostas de tratamento utilizadas no estudo, os percentuais de remoção de cada parâmetro, conforme citado anteriormente em relação às etapas de tratamento utilizado na empresa que produz o efluente, assim visualizando os pontos de eficiência em cada processo. Além disso, também se buscou comparar a eficiência de remoção em cada parte do tratamento, e em um segundo momento à remoção total. Os resultados obtidos a partir da análise dos parâmetros físicos e químicos foram comparados com a legislação vigente na área de lançamento de efluentes, no caso RESOLUÇÃO CONSEMA 128/2006.

Por fim, foi avaliada a toxicidade nas amostras dos ensaios realizados pré e pós-tratamento, fazendo comparações sobre os resultados obtidos. Em que foram amostradas várias etapas dos processos de tratamento, para a avaliação da toxicidade nas concentrações utilizadas. Contudo a comparação dos resultados foi descrita, porém, não poderá ser comparada a legislação que dispõe sobre os parâmetros toxicidade de lançamento em efluentes, no caso, RESOLUÇÃO CONSEMA 129/2006, pelo fato de os ensaios de toxicidade do referido trabalho ainda não serem validados.

5.1 Características do efluente bruto

O efluente resultante da produção de Trifluralina possui algumas características relevantes e que a partir delas, foram definidas as propostas de tratamento 1 e 2, conforme Tabela 11.

Tabela 11: Características do efluente bruto.

Parâmetro	Resultado
DQO	7015,38 mgO₂/L
DBO ₅	10 mgO₂/L
Cor	2498,15 Pt-Co
Turbidez	1,58 NTU
Condutividade Elétrica	72,06 mS.cm⁻¹

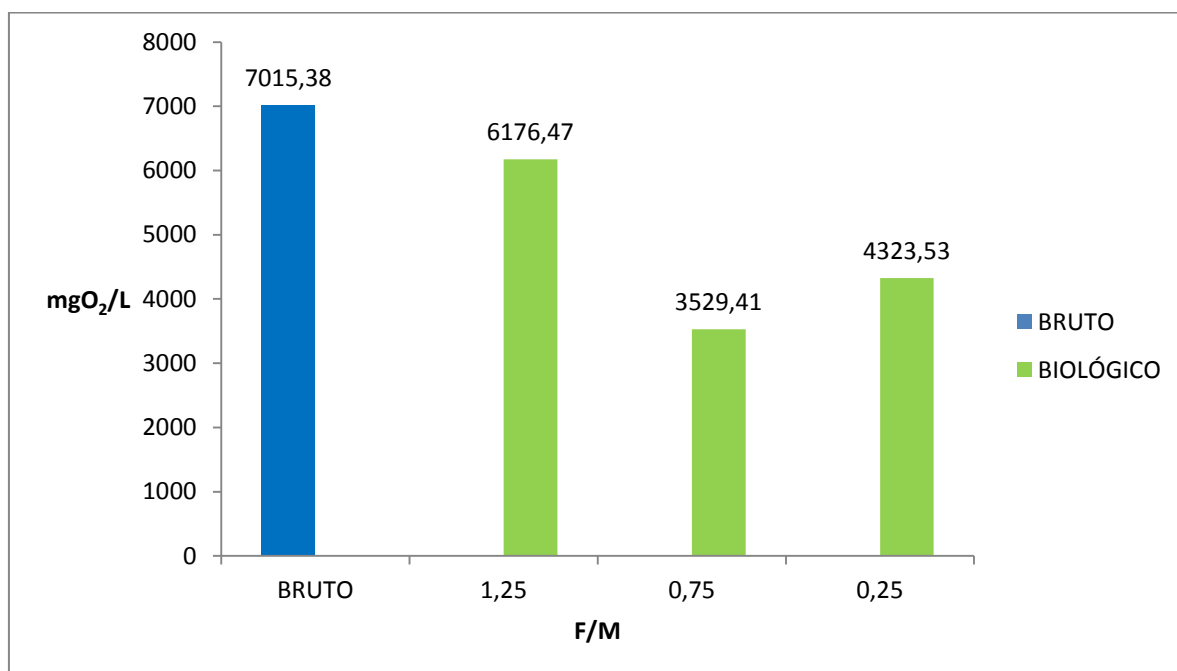
Fonte: O autor.

O valor obtido pela relação entre DBO₅/DQO define-se como a biodegradabilidade do efluente, pois quanto mais próximo o resultado for de 1, maior é a biodegradabilidade do efluente, e quanto mais próximo de zero tende a ser nula (KJELDSEN *et. al*, 2002). Sendo que para o efluente em estudo obteve-se o resultado de 0,00142. Os ensaios de DBO₅ foram realizados apenas para a caracterização do efluente bruto, e como foram obtidos resultados muito baixos, e também pela demanda de uso do equipamento, não se pode realizar os ensaios do parâmetro pós-tratamento.

5.2 DQO

O efluente bruto apresentou DQO de 7015,38 mgO₂/L. O gráfico 1 mostra os resultados de remoção deste parâmetro, em relação ao Tratamento 1, em que o efluente foi inicialmente submetido à digestão anaeróbia, em diferentes relações F/M propostas, tais como 0,25, 0,75 e 1,25.

Gráfico 1: Avaliação da remoção da DQO do efluente Trifluralina bruto com tratamento biológico (Tratamento 1/Parte 1).



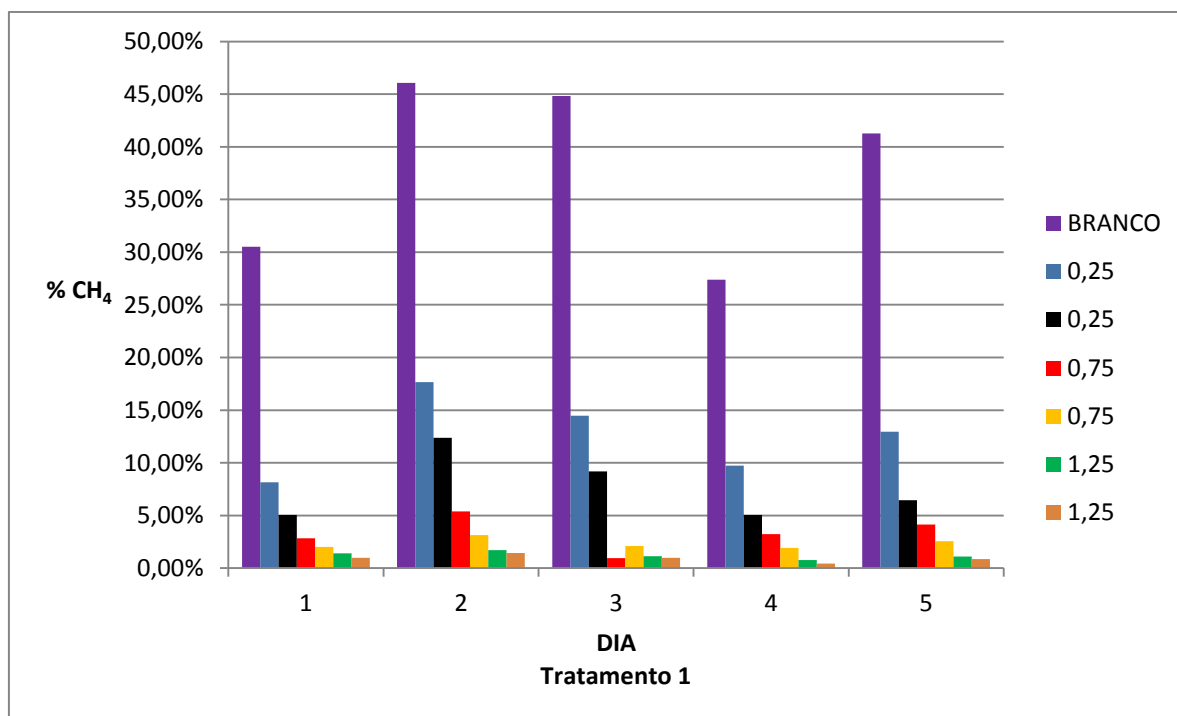
Fonte: O autor.

Contudo, avalia-se que os resultados obtidos tiveram uma larga amplitude, onde a relação F/M de 1,25 demonstrou uma baixa remoção da DQO (11,95%). Já a relação F/M de 0,25 apresentou resultados satisfatórios na faixa de 38,37% de remoção, mas, no entanto, a relação F/M de 0,75, obteve um maior percentual de remoção da DQO, em torno de 49,69%. Conforme estudos de Tunussi & Sobrinho (2003), para efluentes de indústrias têxteis e de corantes, com tratamento anaeróbio em reatores UASB, obtiveram-se remoção de DQO na faixa de 70%. Para Campos *et. al* (2004), em efluentes de laticínios, com tratamento anaeróbio em reatores do tipo UASB, obtiveram-se eficiência de remoção de DQO de 52%. Considerando os resultados obtidos pela bibliografia, os resultados do estudo em questão ficam próximos aos citados, sendo o único que fica fora de padrão, é o resultado obtido pela relação F/M 1,25. No entanto, caracteriza-se pelo fato de poder possuir elevadas concentrações de sais, sulfetos e amônia (McCARTY, 1964).

De acordo com o Gráfico 2, avalia-se o baixo percentual de gás CH₄ gerado, assim caracterizando-se com um percentual de inibição alto, sendo que para a relação que obteve melhores resultados (F/M 0,25), obteve-se um percentual de CH₄ de cerca de 1/3 do que foi

produzido pelo branco. Também percebe-se o decréscimo em percentual de CH_4 gerado para as relações F/M 0,75 e F/M1,25.

Gráfico 2: Atividade biológica de micro-organismos anaeróbios, em percentual de Metano (CH_4) produzido, no tratamento 1.



Fonte: O autor.

Esses resultados demonstram uma baixa adaptabilidade dos micro-organismos aos compostos tóxicos constituintes do efluente sem tratamento. A partir dos valores de percentuais de CH_4 , verifica-se que na relação F/M 1,25 há uma maior inibição do sistema, e que também foi percebido nas relações aonde foram utilizadas menores concentrações do efluente, nas relações de 0,25 e 0,75, mas em menores proporções. Na Figura 7 visualizam-se os reatores incubados durante a reação anaeróbia que teve tempo de detenção de sete dias.

Figura 7: Reatores anaeróbios incubados.

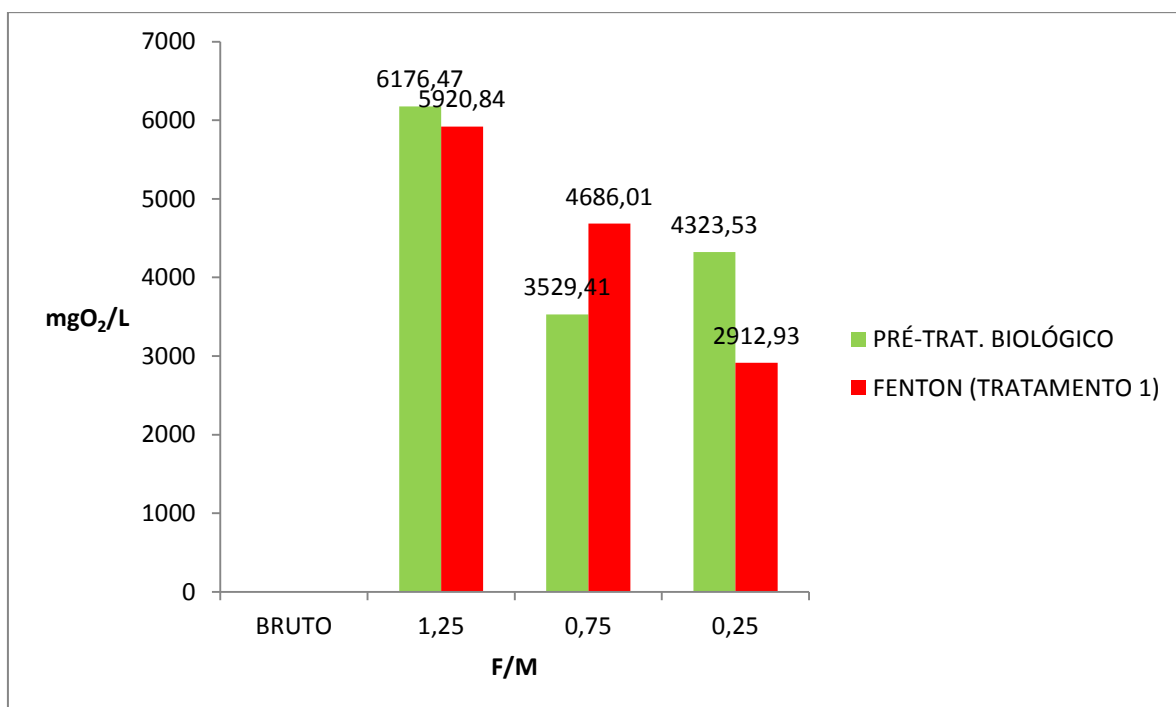


Fonte: O autor.

Porém pode-se avaliar como satisfatórios os resultados obtidos, pelo fato de que demonstram uma pequena adaptabilidade dos micro-organismos anaeróbios a compostos tóxicos e a um elevado teor de sais, como vistos por estudos de Susarla *et. al* (1996) *apud* Freire *et. al* (2000), em que obtiveram resultados de remoção da DQO, e adaptabilidade a compostos tóxicos como os de clorofórmio, clorofenóis, hexaclorobenzeno e tricloroetano.

Em complemento ao tratamento anaeróbio, adotou-se a utilização do tratamento oxidativo avançado Fenton, para a potencialização da remoção da DQO, sendo assim complementar à proposta do tratamento 1. Os resultados finais do tratamento 1 estão mostrados no Gráfico 3.

Gráfico 3: Avaliação da remoção da DQO do efluente Trifluralina com pré-tratamento biológico e tratamento Fenton (Tratamento 1/Parte 2).



Fonte: O autor.

Os resultados obtidos pelo tratamento 1 mostram que, para a relação F/M de 0,25, a remoção de DQO para o tratamento Fenton foi de 32,62%. Em relação ao tratamento completo, obteve a remoção de DQO de 58,47%. No entanto, considerando a degradação da DQO para a relação F/M 1,25, verificou-se um baixo índice de remoção, que para o tratamento Fenton obteve o valor de 4,13%, mas, para o tratamento completo da proposta de tratamento 1 para a relação F/M 1,25, obteve-se um percentual de remoção muito abaixo do esperado, sendo de 15,60%. De acordo com os resultados da remoção da DQO para a relação F/M de 0,75, observou-se um aumento do valor da DQO sendo ele posterior ao tratamento Fenton, conforme visualizado no Gráfico 3. Conforme avaliado esse resultado pode ser oriundo de um erro de análise, pois conforme visualizado nas outras relações não há condições de que haja um aumento de DQO no tratamento. Também a partir do resultado total do tratamento para a relação F/M 0,75, constituiu-se de um baixo percentual de remoção da DQO do efluente, sendo o resultado da DQO final de 33,20%. Os percentuais de eficiência de remoção para o tratamento 1 foram caracterizados da seguinte forma: os percentuais de remoção para o tratamento biológico do tratamento 1, foram calculados a partir dos valores do efluente bruto, já para os resultados do tratamento por oxidação avançada Fenton caracterizou-se os percentuais a partir da remoção obtida pelo tratamento biológico e para a

eficiência total, obteve-se o percentual a partir do efluente bruto até o valor final da DQO ao fim do tratamento 1, como podem ser visualizados na Tabela 12. Os resultados do parâmetro DQO, para a proposta de tratamento 1 ficaram aquém do esperado, conforme as bibliografias consultadas.

Tabela 12: Eficiência de remoção do parâmetro DQO no tratamento 1 .

Relação (F/M)	Biológico	Fenton	Tratamento 1
0,25	38,37%	32,62%	58,47%
0,75	49,69%	-	33,20%
1,25	11,95%	4,13%	15,60%

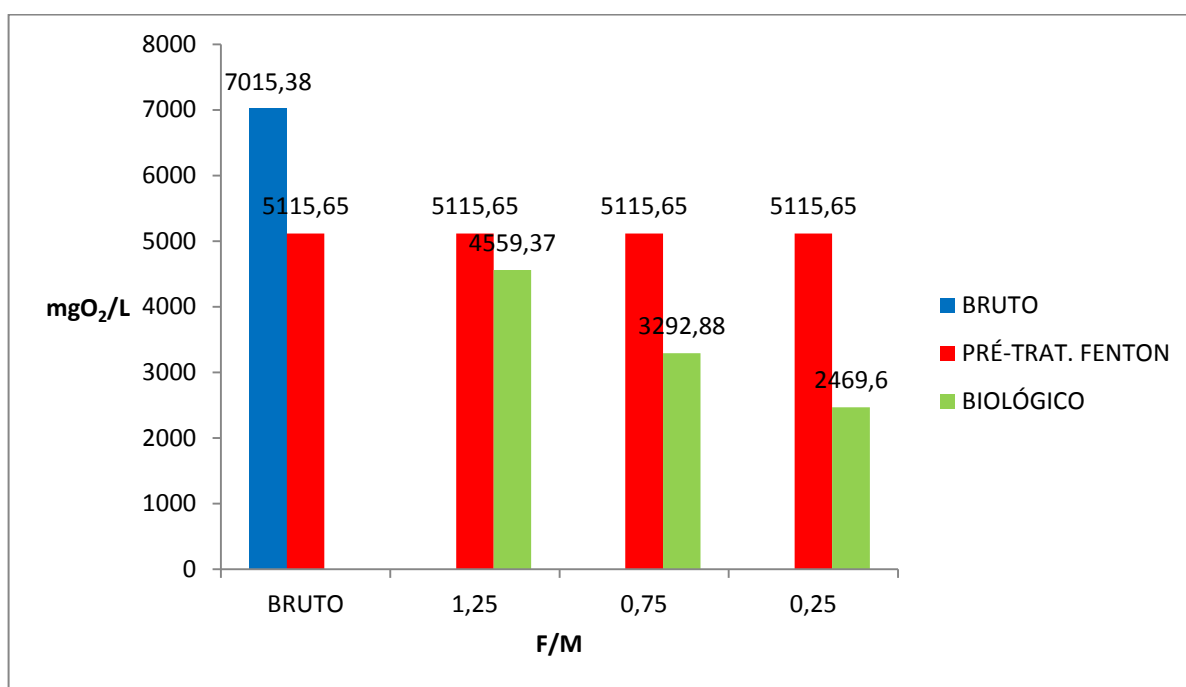
Fonte: O autor.

Em relação aos estudos descritos por Salgado *et. al* (2009), no tratamento de efluentes têxteis, foram obtidos resultados para o remoção de DQO com tratamento composto por oxidação avançada do tipo Fenton em 50 a 95% de remoção. Estudos com efluentes industriais, com pré-tratamento biológico, e com características de DQO inicial na faixa de 6.000 a 10.500 mgO₂/L, que são próximas ao valor do efluente em estudo, obtiveram faixas de remoção entre 70 a 85% da DQO, com sistema de tratamento oxidativo avançado Fenton (DENG & ENGLEHARDT, 2006).

De acordo com os resultados obtidos pelo tratamento 1, verifica-se que o parâmetro DQO ao final do tratamento apresenta resultados acima dos limites descritos pela RESOLUÇÃO CONSEMA 128/2006, que é de 400 mgO₂/L. No entanto define-se como sendo de suma importância uma forma complementar de tratamento, em conjunto com a proposta de tratamento 1, ou até mesmo testar outras condições de F/M, bem como diferentes concentrações dos reagentes Fenton, pelo fato de os resultados obtidos pela proposta ficarem aquém dos padrões de lançamento de efluentes, conforme a legislação vigente para o Estado do Rio Grande do Sul.

Os resultados para o parâmetro DQO, para o tratamento 2 (Fenton/Biológico) ocorreram em primeiro momento com o tratamento pelo sistema de oxidação avançada Fenton, em que as amostras foram diluídas em 50% e 10% de efluente bruto. A partir dessa reação obtiveram-se os seguintes resultados conforme Gráfico 4 (diluição de 50%) e Gráfico 6 (diluição de 10%).

Gráfico 4: Avaliação da remoção da DQO do efluente Trifluralina com pré-tratamento Fenton na diluição de 50% e posterior tratamento biológico (Tratamento 2/Parte 1 e 2).

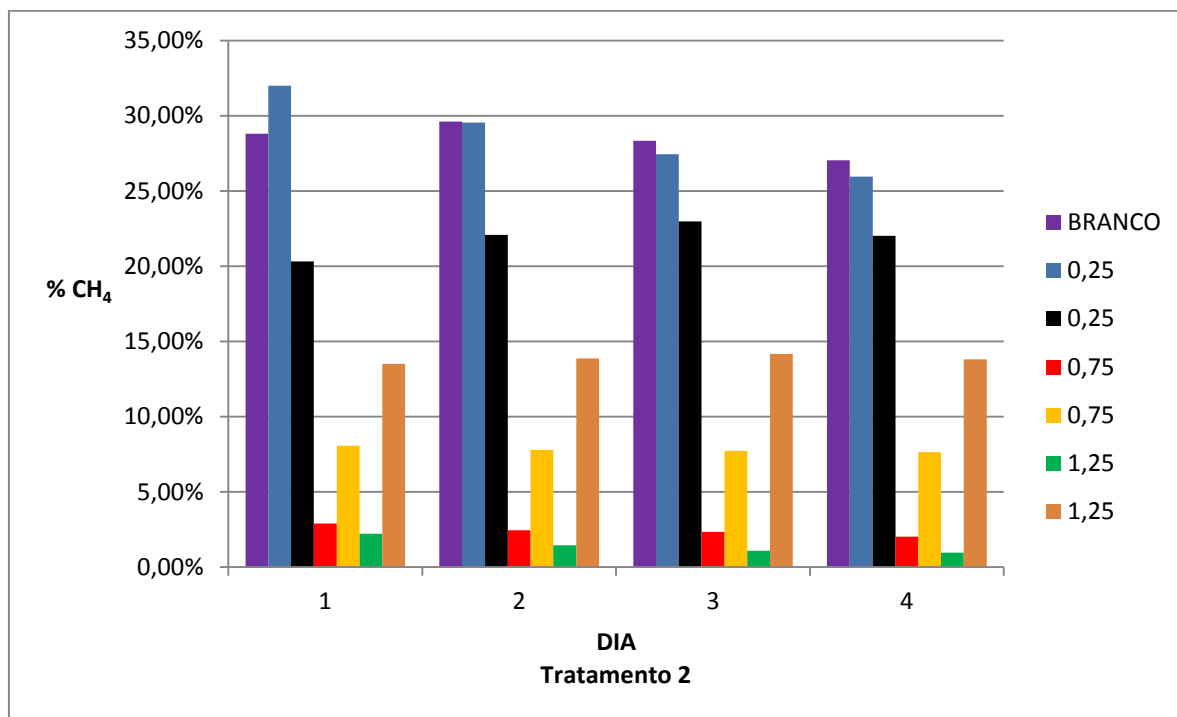


Fonte: O autor.

Os resultados obtidos em relação à diluição com 50%, referente ao Gráfico 4, demonstram que com o pré-tratamento com a oxidação avançada Fenton, obteve-se uma redução do parâmetro DQO de 27,07%, assim alcançando o valor de 5115,65 mgO₂/L. Com o posterior tratamento biológico nas relações F/M, descritas anteriormente, os percentuais de remoção relativos aos 5115,65 mgO₂/L de DQO para a relação F/M 1,25, foram de 10,87%, sendo o total de degradação de 35,00%. Já em relação a F/M 0,75, obteve-se a remoção de DQO de 35,63%, tendo um total de degradação em 53,06%. Contudo, em relação a F/M 0,25, a remoção biológica atingiu 51,72% de eficiência de remoção, e o total ficou em 64,79%. Os resultados obtidos na degradação da DQO de forma biológica caracterizam-se de forma relativa à concentração de sais presentes no efluente, em que na relação de maior

concentração (F/M 1,25), a atividade microbiana apresentou maior inibição. Em que se caracteriza pelo fato do efluente possuir algum composto nocivo aos micro-organismos em maiores quantidades, comparado aos resultados de menores concentrações de sais presentes, tais como, F/M 0,75 e F/M 0,25, conforme representado pelo Gráfico 5, que avalia os percentuais de produção de CH_4 nos reatores. Conforme citado anteriormente os valores de CH_4 , na concentração de F/M 0,25, obtiveram resultados muito próximos ao branco, assim caracterizando uma maior adaptação ao meio obtida pelos micro-organismos, e consequentemente melhor atividade dos micro-organismos anaeróbios, que com isso obtiveram um maior percentual de remoção de matéria orgânica na forma de DQO. No entanto, nas outras relações, os percentuais de CH_4 medidos foram menores, devido à possível presença de algum composto no efluente que possa ter inibido o crescimento e metabolismo dos micro-organismos.

Gráfico 5: Atividade biológica de micro-organismos anaeróbios, em percentual de Metano (CH_4) produzido, no tratamento 2.



Fonte: O autor.

De acordo com os percentuais de CH_4 obtidos, avalia-se em condições de altas concentrações do efluente, maior é a inibição aos micro-organismos, pela possível presença de alguns compostos tóxicos, conforme o Gráfico 5. No entanto, em casos com menor concentração desses compostos tóxicos, a adaptação ocorre de forma mais facilitada pelos

micro-organismos. A origem destes compostos tóxicos pode ser resultante da oxidação avançada Fenton, pois nela pode ocorrer a geração de subprodutos indesejados (NOGUEIRA *et. al*, 2007).

Com os resultados obtidos pela bibliografia, a relação F/M 0,25, apresentou resultados satisfatórios em torno de 51,72% na remoção de DQO, e os demais resultados estão apresentados na Tabela 13.

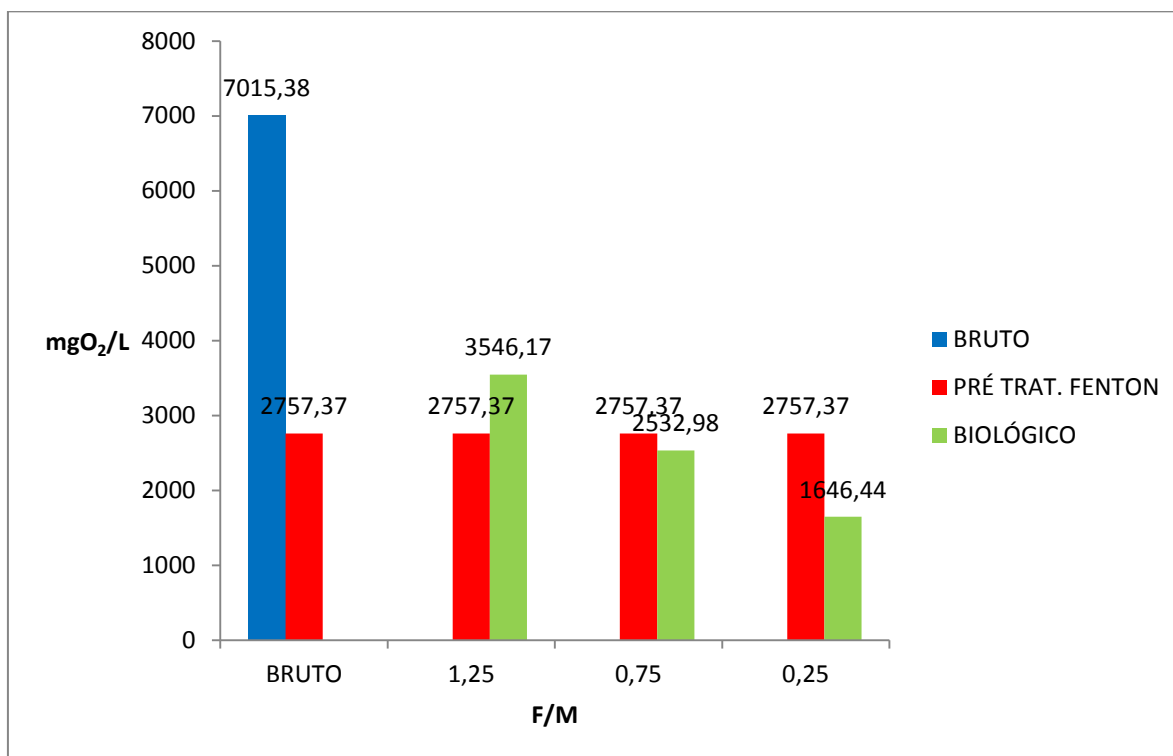
Tabela 13: Eficiência de remoção do parâmetro DQO no tratamento 2, em diluição de 50% .

Relação (F/M)	Fenton	Biológico	Tratamento 2
0,25	27,07%	51,72%	64,79%
0,75	27,07%	35,63%	53,06%
1,25	27,07%	10,87%	35,00%

Fonte: O autor.

Já em relação aos resultados obtidos à diluição com 10%, referente ao Gráfico 6, demonstram que com o pré-tratamento com a oxidação avançada Fenton, obteve-se uma redução do parâmetro DQO de 60,69%, assim alcançando o valor de 2757,37 mgO₂/L. O resultado obtido pela oxidação avançada Fenton, para a diluição de 10%, foi considerado satisfatório, pois se enquadra nos resultados encontrados na bibliografia consultada, que relata sobre a remoção para efluentes oriundos de indústrias têxteis, com tratamento Fenton para a remoção da DQO, com índices de remoção entre 50% a 95% (SALGADO *et. al*, 2009). Ressalta-se, novamente, que não havia parâmetros comparativos para o efluente utilizado no presente estudo. De acordo com Oliveira & Leão (2009), para efluentes têxteis, a utilização da oxidação avançada Fenton, tende a aumentar a biodegradabilidade do efluente, para posteriores tratamentos de forma biológica.

Gráfico 6: Avaliação da remoção da DQO do efluente Trifluralina com pré tratamento Fenton na diluição de 10% e posterior tratamento biológico (Tratamento 2/Parte 1 e 2).



Fonte: O autor.

De acordo com os resultados para o tratamento biológico, para a diluição de 10%, os resultados finais ao tratamento apresentaram uma maior degradação da DQO do efluente. Em todas as relações F/M, os resultados finais resultaram em menores concentrações, caracterizando-se, assim, na maior eficiência do conjunto dos processos. Em relação a F/M 0,75, obteve-se remoção no tratamento biológico de 8,13%, e uma remoção total no tratamento de 63,89%. Contudo a relação F/M 0,25 apresentou resultados de remoção superiores aos da relação anterior, sendo elas de 40,28% de remoção biológica e totalizando uma remoção da DQO de 76,53%, sendo esse o resultado mais eficiente das relações e das propostas de tratamento adotados, apresentando concentração final, pós-tratamento de 1.646,44 mgO₂/L, conforme representado na Tabela 14. No entanto, a relação F/M 1,25 apresentou um resultado fora dos padrões, tendo o tratamento biológico ter aumentado o resultado da DQO. Esse resultado pode ser oriundo de erro de análise, pois conforme visualizado nas outras relações não há condições de que haja um aumento de DQO no tratamento.

Tabela 14: Eficiência de remoção do parâmetro DQO no tratamento 2, em diluição de 10% .

Relação (F/M)	Fenton	Biológico	Tratamento 2
0,25	60,69%	40,28%	76,53%
0,75	60,69%	8,13%	63,89%
1,25	60,69%	-	49,51%

Fonte: O autor.

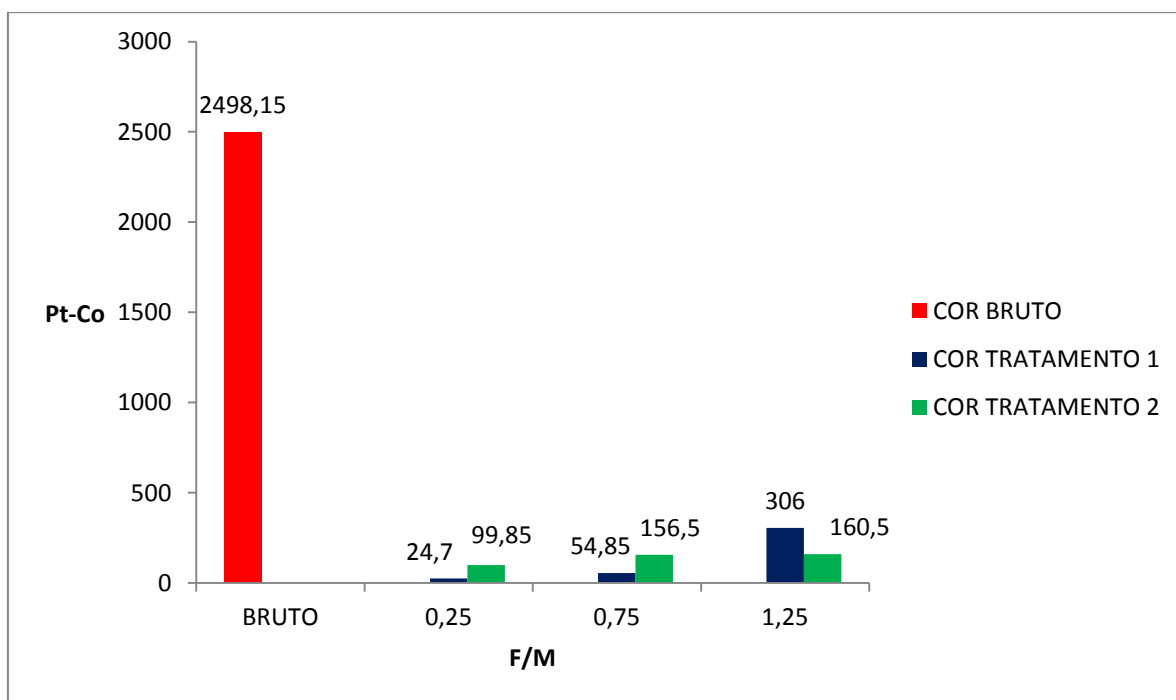
Em relação aos percentuais de CH₄ produzidos no tratamento 2, percebe-se um elevado aumento no percentual de CH₄ comparado aos percentuais gerados no tratamento 1. Esses resultados caracterizam-se pelo aumento da biodegradabilidade ocasionado pelo pré-tratamento (Fenton), da proposta 2 (DE MORAIS & PERALTA-ZAMORA, 2005). Sendo que essa possível diminuição de compostos tóxicos, acarretada pela oxidação avançada Fenton, tenha tido um efeito positivo, assim havendo uma redução na presença de produtos passíveis de inibição aos micro-organismos anaeróbios, assim obtendo maiores percentuais de atividade metanogênica, conforme representado no Gráfico 5.

No entanto os resultados obtidos pelo tratamento 2, avaliam-se que o parâmetro DQO ao final do tratamento apresenta resultados acima dos limites descritos pela RESOLUÇÃO CONSEMA 128/2006. Contudo define-se como sendo de suma importância uma forma complementar de tratamento, em conjunto com a proposta de tratamento 2, pelo fato de os resultados obtidos pela proposta, ficarem aquém dos padrões de lançamento de efluentes, conforme a legislação vigente, para o estado do Rio Grande do Sul.

5.3 Cor

Os resultados obtidos em relação ao parâmetro cor, tanto no tratamento 1 como no tratamento 2 estão dispostos no Gráfico 7.

Gráfico 7: Comparação da degradação da Cor do efluente Trifluralina com tratamento 1 e tratamento 2.

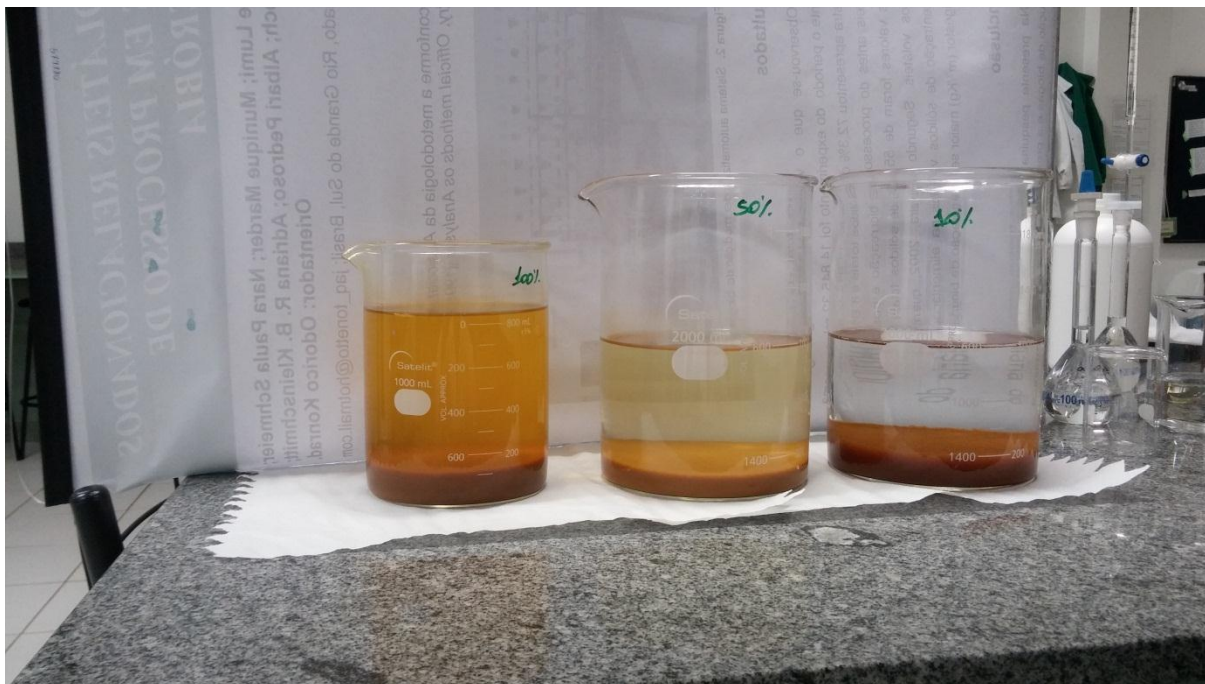


Fonte: O autor.

De acordo com os resultados obtidos no parâmetro avaliado, percebe-se uma elevada eficiência das técnicas de tratamento utilizadas em conjunto na obtenção do tratamento proposto. No entanto obteve-se resultados de remoção de cor para o tratamento 1 de respectivamente F/M 0,25 (99,01%), F/M 0,75 (97,80%) e F/M 1,25 (87,75%). Já em relação ao tratamento 2, a eficiência na remoção da cor deu-se de forma elevada, porém em percentuais levemente abaixo do tratamento 1, F/M 0,25 (96,00%), F/M 0,75 (93,73%) e F/M 1,25 (93,57%).

A eficiência da remoção do parâmetro caracterizou-se também por resultados obtidos por Amorin *et. al* (2009), onde para o tratamento de Fenton em corantes de indústrias têxteis obteve-se remoção de cor de 95%. No entanto os resultados obtidos por Salgado *et. al* (2009), na remoção de cor para efluentes sintéticos (índigo carmim e vermelho congo) por processo Fenton, caracterizam-se de eficiência de 99,9%, e para efluentes têxteis valores de 98%. A Figura 8 demonstra a remoção da cor no tratamento.

Figura 8: Remoção da Cor no tratamento Fenton.



Fonte: O autor.

Assim comparados à bibliografia, percebe-se que o tratamento obteve a remoção de cor esperado para o efluente. No entanto avalia-se que o tratamento 2, obteve um percentual de remoção um pouco mais baixo, devido ao final do tratamento ser composto pela digestão anaeróbia, sendo que esta pode deixar algum resquício de cor ao efluente final, conforme representado na Tabela 15.

Tabela 15: Eficiência de remoção do parâmetro Cor, no tratamento 1 e 2.

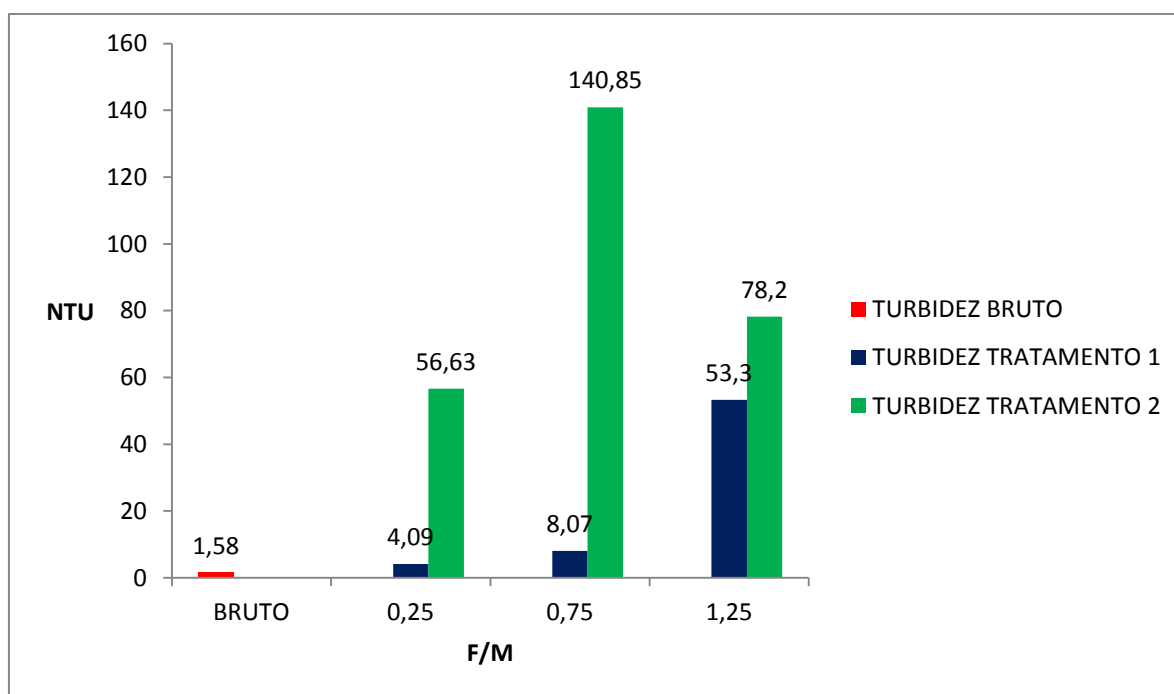
Relação (F/M)	Tratamento 1	Tratamento 2
0,25	99,01%	96,00%
0,75	97,80%	93,73%
1,25	87,75%	93,57%

Fonte: O autor.

5.4 Turbidez

Os resultados obtidos pelo tratamento para ao parâmetro turbidez estão representados pelo Gráfico 8. De acordo com os resultados obtidos, percebe-se um grande aumento no valor da turbidez para o tratamento 2, em comparação com os resultados do tratamento 1 e do efluente bruto. Para a relação F/M 0,25, avaliou-se um crescimento de 1,58 NTU do efluente bruto para 4,09 NTU do tratamento 1, e o valor de 56,63 NTU para a proposta 2. Os resultados da relação F/M 0,75 foram de 8,07 NTU, para o tratamento 1 e de 140,85 NTU, para o tratamento 2. Para os resultados da relação F/M 1,25 os valores ficaram mais próximos, sendo que para o tratamento 1, o resultado foi de 53,3 NTU e o tratamento 2 obteve resultado de 78,2 NTU. Sendo que esses resultados para o tratamento 2, demonstram um grande aumento da turbidez, que caracteriza-se por fragmentos do lodo anaeróbico resultante da última etapa do tratamento.

Gráfico 8: Avaliação do parâmetro Turbidez do efluente Trifluralina com tratamento 1 e tratamento 2.



Fonte: O autor.

Contudo, para efluentes oriundos de indústrias têxteis, com tratamento constituído de oxidação Fenton, Santos *et. al* (2012) obtiveram resultados de remoção de turbidez em torno de 93%. Assim, fica evidente que o tratamento biológico acarreta um elevado aumento da

turbidez. Quando utilizado em consórcio, posterior ao tratamento anaeróbio, alguns autores ressaltam a importância da utilização de técnicas auxiliares para maximizar a eficiência de remoção, como a coagulação. Estes são importantes, visto que este parâmetro não é totalmente removido apenas pela digestão anaeróbia (SILVA *et. al*, 2007; OLIVEIRA & REALI, 2012).

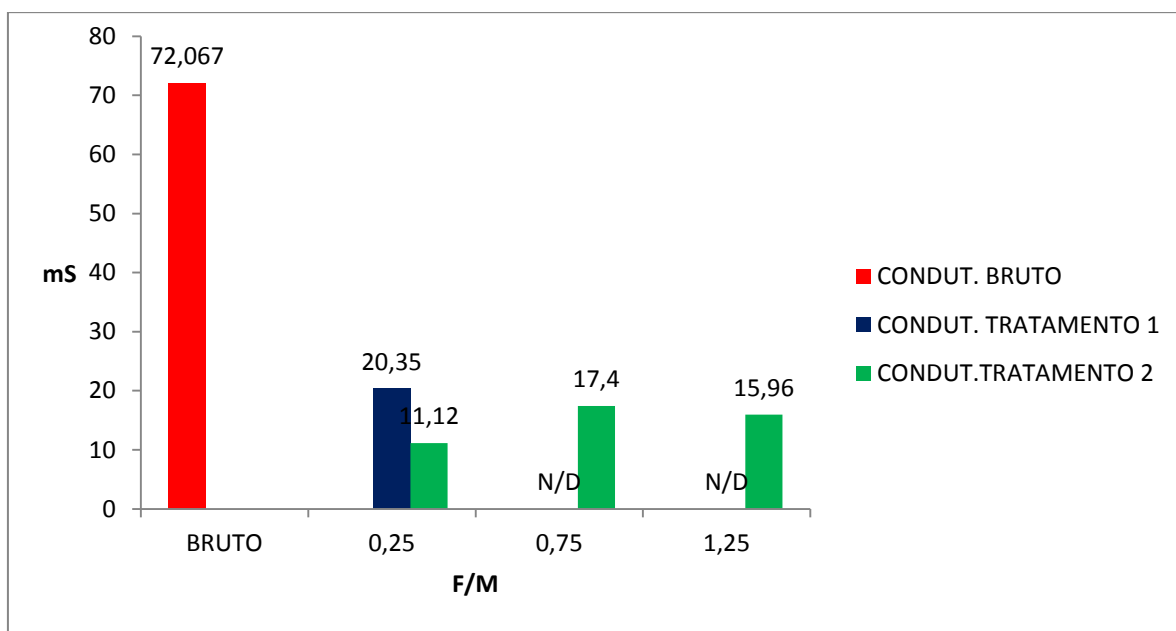
Conforme comparação dos resultados obtidos com a RESOLUÇÃO CONAMA 430/2011, onde ela dispõe dos parâmetros de lançamento de efluentes para turbidez de Classe I: 40 NTU, Classe II e III: 100 NTU (BRASIL, 2011). Com esses parâmetros definidos avalia-se que apenas as relações F/M 0,25 e F/M 0,75 do tratamento 1 consistem em classe I. E que os outros resultados obtidos pelas outras relações enquadram-se nas classes II e III.

5.5 Condutividade Elétrica

O efluente em estudo possui uma elevada concentração de sais, a partir dos valores de condutividade elétrica obtidos na análise do efluente bruto que foi de $74,067 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. No entanto em amostras de água destilada, podem-se encontrar valores de condutividade elétrica na faixa de $0,5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a $3,0 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

De acordo com os tratamentos realizados pelo estudo em questão obteve-se um elevado percentual de remoção, conforme visualizado no Gráfico 9. Sendo que no comparativo os resultados do tratamento 2 foram mais eficientes, em relação ao tratamento 1. A relação F/M 1,25, apresentou percentuais de remoção da condutividade elétrica para o tratamento 2 de cerca de 77,85% . No entanto para a mesma relação F/M 1,25 para o tratamento 1, o aparelho que efetuou a medição, não mensurou a concentração da amostra, que estava acima do limite de detecção do aparelho.

Gráfico 9: Comparação da degradação da Condutividade Elétrica do efluente Trifluralina com tratamento 1 e tratamento 2.



Fonte: O autor.

Para a relação F/M 0,75 os percentuais de remoção para o tratamento 2 foram de 75,85%, sendo que para a mesma relação F/M 0,75 no tratamento 1, novamente, o aparelho não realizou a medição pois o valor estava acima da faixa de detecção do aparelho. E em relação a F/M 0,25, os resultados podem ser comparados, sendo que para o tratamento 2 a eficiência de remoção atingiu valores de 84,56%, e para o tratamento 1, foram de 71,76%, conforme representado na Tabela 16.

Tabela 16: Eficiência de remoção do parâmetro Condutividade Elétrica, no tratamento 1 e tratamento 2.

Relação (F/M)	Tratamento 1	Tratamento 2
0,25	71,76%	84,56%
0,75	-	75,85%
1,25	-	77,85%

Fonte: O autor.

Os resultados obtidos são discrepantes, em relação aos resultados obtidos pela literatura, em que os processos de oxidação avançados tendem a elevar a concentração de sais,

e conseqüentemente acarretam um aumento dos valores do parâmetro condutividade elétrica. (DOS SANTOS, 2012; MACHADO & STULP, 2010; NAGEL-HASSEMER *et. al*, 2012).

5.6 Bioensaios de Toxicidade

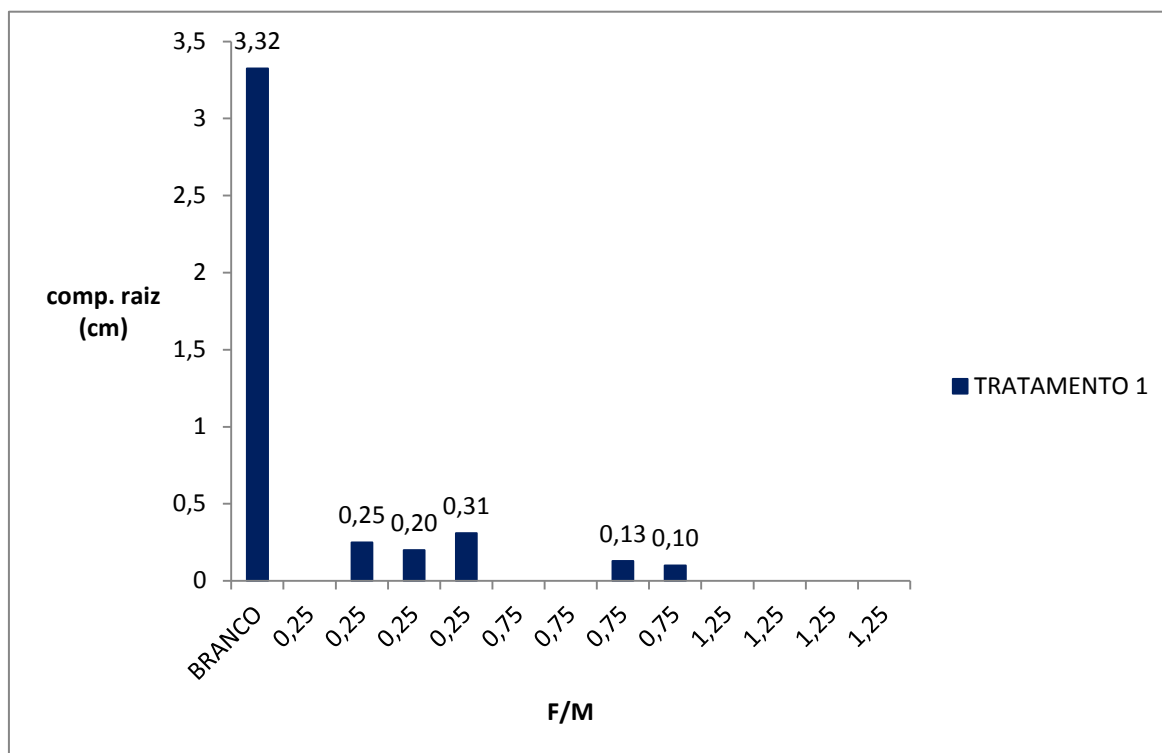
Os resultados dos bioensaios para o efluente bruto e suas respectivas diluições (100%, 75%, 50%, 25% e 10%), bem como para o efluente com tratamento consistido apenas por oxidação Fenton, não apresentaram crescimento no sistema radicular dos organismos.

Avalia-se o não crescimento das raízes dos organismos teste, quando este em contato com o efluente bruto e suas respectivas diluições, caracterizando-se, assim, a presença de compostos e ou produtos que gerem toxicidade aos organismos. Ressalta-se que alguns dos organismos apodreceram na presença do efluente. Já no teste com água (branco), verificou-se o crescimento em média de 3,325cm. Verifica-se, desta forma, que há o crescimento radicular no organismo na ausência de compostos tóxicos.

Os resultados para o efluente com tratamento consistido apenas em oxidação avançada Fenton, também gerou resultados negativos. Neste ensaio, também não foi verificado o crescimento do sistema radicular dos organismos teste, que pode ser devido à presença de compostos tóxicos, ou também, de subprodutos tóxicos oriundos do processo oxidativo (GOGATE & PANDIT, 2004). Estes subprodutos tóxicos formados podem causar a inibição completa do sistema radicular da *Allium cepa L.*

Os resultados dos bioensaios de toxicidade realizados com o efluente do tratamento 1 podem ser visualizados no Gráfico 10. Verifica-se o crescimento do sistema radicular dos organismos teste não apenas na amostra em água (Branco), mas também nas cinco amostras analisadas das respectivas relações F/M 0,25 e F/M 0,75. Com isso, percebe-se que houve redução dos compostos e/ou produtos tóxicos. Além disso, os resultados também mostram a eficiência do tratamento utilizado, bem como a utilização de sistemas anaeróbios, que são mais adaptáveis, menos sensíveis a compostos tóxicos e sendo que possuem maior tolerância a uma gama de compostos tóxicos (McCARTY, 1964).

Gráfico 10: Avaliação do crescimento do sistema radicular do organismo teste, com presença do efluente Trifluralina com tratamento pela proposta 1 (Biológico/Fenton).

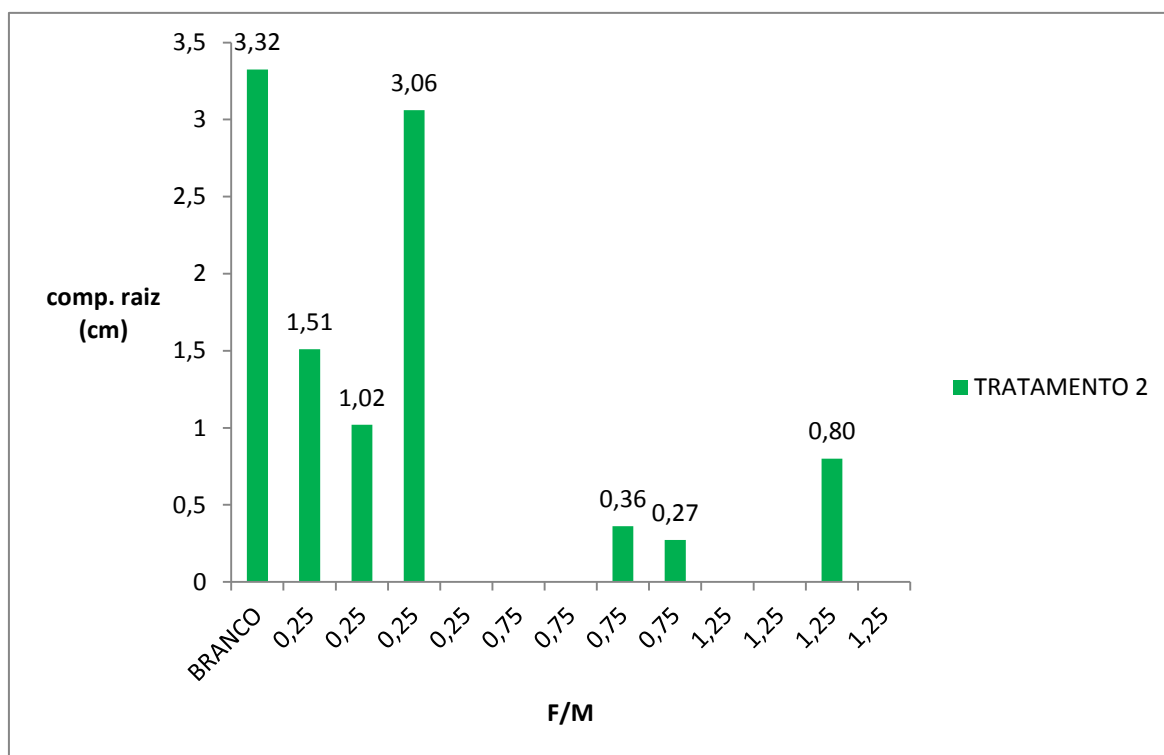


Fonte: O autor.

No comparativo entre os resultados obtidos no crescimento, percebe-se, que conforme há um aumento na concentração do efluente, ou seja, utilizando-se as relações F/M mais elevadas, a inibição ocorre de forma mais acentuada. Sendo que em números, o crescimento das raízes em média para a relação F/M 0,25 fica em 0,2533cm, em que significa ainda um valor de inibição de 92,38%. Já de acordo com os resultados obtidos pelas relações F/M 0,75, caracterizam-se de um resultado de inibição ainda maior, o crescimento médio das raízes foi de 0,115cm. Resultado que significa em um percentual de inibição de 96,54%.

Já na relação F/M 1,25, não se verificou crescimento das amostras, o que caracterizou uma inibição completa. Caracterizando-se assim um valor total de inibição, representado pelo crescimento zero. Conforme Palácio *et. al*, (2013), em estudos relativos a concentração de Cobre (Cu) em águas residuárias, quanto maior for a concentração de compostos tóxicos maior foi a inibição ao sistema radicular nos organismos teste, assim acarretando com a diminuição do crescimento do sistema radicular do mesmo.

Gráfico 11: Avaliação do crescimento do sistema radicular do organismo teste, com presença do efluente Trifluralina com tratamento pela proposta 2 (Fenton/Biológico).

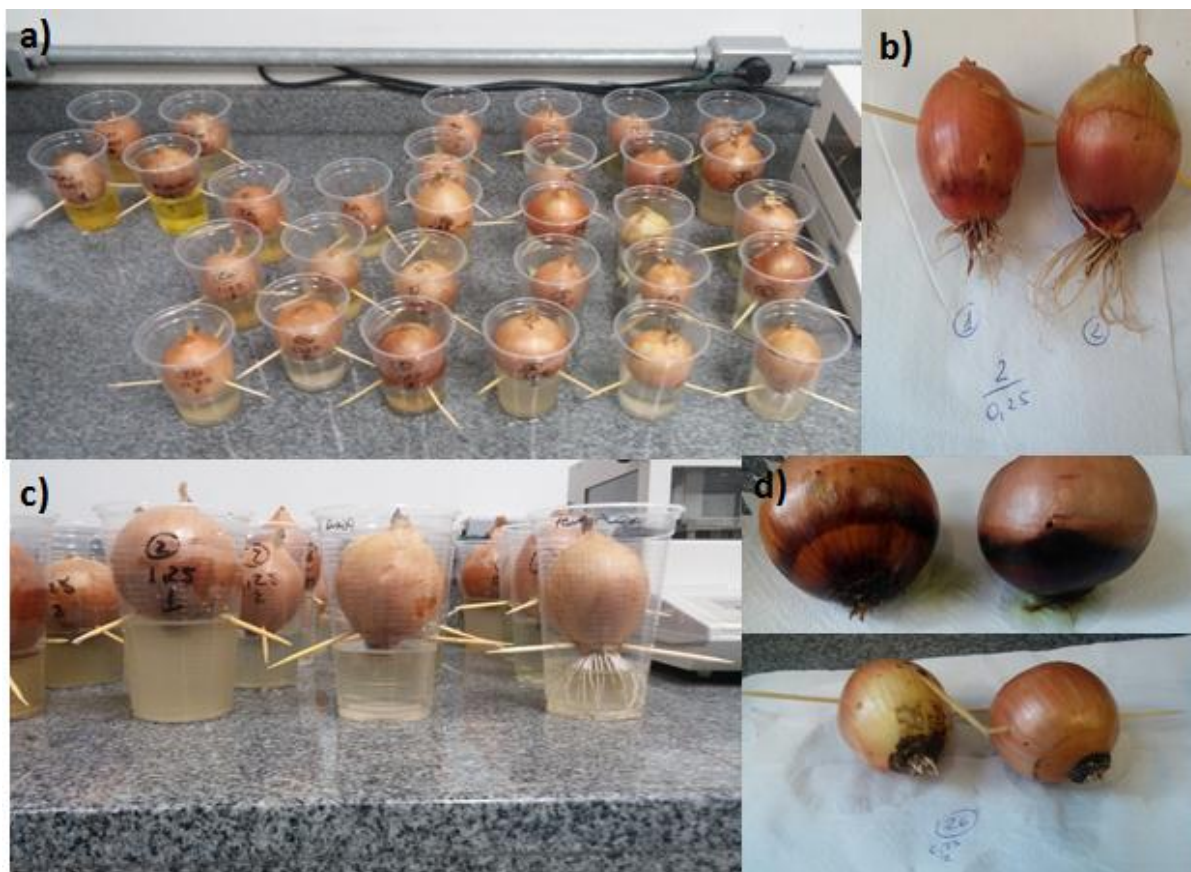


Fonte: O autor.

Os resultados obtidos de acordo com o Gráfico 11, refere-se aos bioensaios de toxicidade realizados com o efluente submetido ao tratamento 2, em que se avaliou o crescimento do sistema radicular dos organismos teste não apenas na amostra em água (Branco), mas sim, o crescimento em seis amostras, sendo elas de todas as relações F/M 0,25, F/M 0,75 e F/M 1,25.

A partir do crescimento do sistema radicular no teste com o efluente resultante do tratamento 2, pode ser verificar uma maior diminuição da toxicidade do mesmo. Desta forma, comparando os efluentes dos tratamentos 1 e 2, conclui-se que, o processo Fenton seguido de digestão anaeróbia, garante melhoria deste parâmetro. Na Figura 9, visualiza-se a montagem dos bioensaios, o crescimento e a inibição do crescimento das raízes dos organismos teste.

Figura 9: Resultados dos bioensaios de toxicidade.



a) Montagem dos bioensaios; b) crescimento das raízes no efluente final do tratamento 2; c) diferenças entre o crescimento das amostras; d) inibição e apodrecimento em altas concentrações.

Fonte: O autor.

Para a relação F/M 0,25, o crescimento médio das raízes dos organismos teste ficou em 1,8633cm, e com percentual de 43,95% de inibição, esse valor foi caracterizado com o melhor dos resultados obtido pelo estudo em questão, em que uma das amostras houve um crescimento de 3,06cm, sendo um valor muito baixo de inibição de somente 7,96%. Em contrapartida os resultados para a relação F/M 0,75 foram de um crescimento médio de 0,3169cm, com um percentual de inibição de 90,46%. Para a relação citada, apenas houve o crescimento das raízes de duas amostras.

Para a relação F/M 1,25, ao contrário do que ocorreu para o tratamento 1, que não houve o crescimento das raízes de nenhuma das amostras, para o tratamento 2, houve o crescimento de uma das amostras que teve o valor médio de 0,8cm, caracterizando-se por uma inibição de cerca de 75,93%.

No entanto, os resultados caracterizam-se pelo um melhor rendimento em relação aos bioensaios de toxicidade representados pela forma de tratamento 2, em que foi verificada a inibição por parte do efluente, e também por parte do sistema de tratamento oxidativo avançado Fenton, porém com o pós-tratamento em reatores anaeróbios, acarretou um diminuição na concentração desses compostos, assim diminuindo a toxicidade do efluente tratado.

6 CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos pelas análises durante o estudo, juntamente com os dados adquiridos na literatura, o estudo em questão demonstrou grande validade, pelo fato de possuírem poucos relatos relacionados ao tratamento do efluente em questão. Acredita-se que o estudo possa agregar valor na área, principalmente nesse momento em que está em pauta os problemas ambientais ocasionados nos dias de hoje.

Conforme foram visualizados, pode-se concluir que o estudo em questão demonstrou eficiência na remoção dos parâmetros analíticos fixados (DQO, cor, condutividade elétrica e toxicidade) e que apesar de alguns resultados não estarem nos padrões de lançamento de efluentes, conforme comparado com as legislações vigentes, avalia-se como uma boa base de estudos na área. Fica evidente que as consultas bibliográficas verificadas avaliavam de forma individual características positivas e negativas tanto para o tratamento Fenton, bem como para o tratamento anaeróbio, onde elas foram consorciadas e o tratamento 2 tornou-se mais eficiente e apresentou menor toxicidade.

No comparativo entre os tratamentos realizados no efluente em relação ao parâmetro DQO, obtiveram-se melhor eficiência de remoção de DQO para o tratamento 2 em diluição de 10% na relação F/M 0,25, alcançando eficiência total de remoção de 76,53%. Em comparação com o tratamento 1 em que os percentuais de remoção ficaram para a mesma relação F/M 0,25 em 58,47%. Contudo, após o tratamento Fenton, houve um aumento da biodegradabilidade do efluente, assim facilitando a digestão anaeróbia. No entanto, os resultados obtidos pós-tratamento, tanto para o tratamento 1 (2912,93 mg O₂/L), como para o tratamento 2 (1646,44 mg O₂/L), não atingiram o parâmetro estabelecido pela legislação para

o lançamento de efluentes, que conforme a RESOLUÇÃO CONSEMA 128/2006 é de 400 mg O₂/L.

Em relação ao parâmetro Cor, os resultados obtidos são próximos, tanto para o tratamento 1 como para o tratamento 2, sendo um pouco mais eficiente a proposta do tratamento 1. Em que para a relação F/M 0,25 a eficiência para a remoção de cor do tratamento 1 alcança 99,01% (24,7 Pt-Co) e a do tratamento 96,00% (99,85 Pt-Co).

Contudo em relação ao parâmetro turbidez há um acréscimo nos valores, sendo que o tratamento 1 (4,09 NTU) aumenta os valores de turbidez numa proporção bem menor do que comparado ao tratamento 2 (56,63 NTU) para a relação F/M 0,25. No entanto demonstrando que as propostas de tratamento utilizadas aumentam os valores iniciais do efluente bruto, e que com isso avalia-se que outras formas complementares de tratamento são necessárias para a remoção dessas partículas, que acarretaram o aumento nos valores do parâmetro pós-tratamento.

Visto o comparativo dos tratamentos adotados, em relação ao parâmetro condutividade elétrica, avalia-se que o tratamento 2 foi mais eficiente, comparado ao tratamento 1, na remoção da condutividade em todas as relações F/M definidas.

Para os bioensaios de toxicidade, no comparativo entre os tratamentos, obteve-se melhores resultados para o tratamento 2, onde houveram crescimento nas raízes dos organismos teste em todas as relações F/M, e o crescimento das raízes ocorreu em maior quantidade em comparado ao tratamento 1, em que o crescimento ocorreu apenas nas relações F/M 0,25 e F/M 0,75. Com isso, demonstrando a menor toxicidade causada pelo tratamento 2 em relação ao tratamento 1.

Também o estudo caracteriza-se como uma proposta de tratamento, que a partir desses resultados, sirvam como base, para próximos estudos, em que possam ser testadas outras técnicas de tratamento, que venham a complementar o tratamento visto pelo estudo, para a obtenção de todos os resultados dentro dos limites estabelecidos pela legislação.

Fica evidenciado a grande complexibilidade da área em questão que é o tratamento de efluentes. Observa-se que cada efluente deve ser avaliado em separado, caso a caso, conforme suas características. E que a cada dia que passa se torna mais importante a adoção de técnicas que possam minimizar os impactos ambientais causados pelas ações antrópicas. Assim

conclui-se que é de suma importância a demanda de estudos relacionados a essa área de efluentes que é de grande valor, muito ampla e complexa.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A principal sugestão para trabalhos futuros é a análise do princípio ativo Trifluralina presente no efluente, pré e pós-tratamento. Neste estudo, o mesmo não pôde ser avaliado devido à falta de equipamentos específicos para sua determinação. Desta forma, seria necessário o encaminhamento de amostras para laboratórios terceirizados, o que acarretaria custos.

Visto também a determinação de vários testes para definição de relações ideais de concentração entre os reagentes utilizados na reação de oxidação avançada Fenton (H_2O_2 e FeSO_4), para a definição da relação mais eficiente na degradação do efluente em estudo, bem como diferentes relações F/M, para a avaliação da relação mais eficiente e que possua a melhor adaptação ao efluente em estudo. Também avalia-se como sugestão, a análise do teor de H_2O_2 residual após o tratamento Fenton.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D.; RODRIGUEZ, J.; **Mecanismos e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro.** *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 3, P.623-628, 2007.

AMORIN, C.C; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M.; **Comparação entre os diferentes processos oxidativos avançados para a degradação do corante azo.** Artigo Técnico. *Revista Eng. Sanitária Ambiental* v.14 n.4. 543-550, 2009.

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Índice Monográfico T-24. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/>. Acesso em: 20 de Setembro de 2014.

APHA; AWWA; WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. Washington DC.: American Public Health Association, 1998.

APHA; AWWA; WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22th ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

BENTO, A.P.; SEZERINO, P.H.; PHILIPPI, L.S.; REGINATTO, V.; LAPOLLI, F.R.; **Caracterização da microfauna em estação de tratamento de esgotos do tipo lodos ativados: um instrumento de avaliação e controle do processo.** *Rev Engenharia Ambiental e Sanitária*. Vol.10 - Nº 4. 329-338, 2005.

BRASIL.; Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. **Sistema AGROFIT– base de dados na Internet.** Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 5 Agosto de 2014.

BRASIL.; CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005.** Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente, Brasil, 2005. Brasília. 27 p. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama357/>>. Acesso em: 02 de junho 2015.

BRASIL.; CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011.** Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente, Brasil, 2011. Brasília. 69 p. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/>>. Acesso em: 28 de setembro 2014.

BRASIL.; **Portaria N.º 1469, de 29 de Dezembro de 2000.** Ministério da Saúde- MS, Brasil, 2000. Brasília. 18 p. Disponível em:<http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria_MS_1469-00.pdf/>. Acesso em: 02 de setembro 2014.

BRITO, N.N.; SALES, P.T.F.; PELEGRINI, R.T.; **Photochemical Treatment of Industrial Textile Effluent Containing Reactives Dyes.** *Environmental Technology*, v. 28, n. 3, p. 321-328, 2007.

BRITO, N.N.; SILVA, V.B.M.; **Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental.** *Revista eletrônica de Engenharia Civil*. Vol.1 - Nº 3. 36-47, 2012.

CAMPANHOLA, C.; BROMILOW, R.H.; LORD, K.A.; RUEGG, E.F.; **Comportamento de metribuzin e Trifluralina no solo e sua absorção por soja.** *Pesquisa Agropecuária*. Brasília 17(4). 565-571, 1982.

CAMPOS, C.M.M.; DE LUIZ, F.A.R.; BOTELHO, C.G.; DAMASCENO, L.H.S.; **Avaliação da eficiência do reator UASB tratando efluente de laticínio sob diferentes cargas orgânicas.** *Ciência agrotécnica*. Vol. 28. No. 6. P. 1376-1384. 2004.

CARLOS, E.A.; NEVES, A.A.; REIS, C.; QUAEIROZ, M.E.L.R.; **Determinação simultânea de trialomitanos e agrotóxicos em água por cromatografia gasosa.** *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 2, 272-278, 2011.

CHERNICHARO, C.A.L.; *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios.* Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, v.5, 379 p. 2007.

CONTE, L.; FILHO, J.B.S.F.; **Substituição de fatores produtivos na produção de soja no Brasil.** Artigo Técnico. *Revista RER*, Vol. 45, No. 02, 475-495, 2007.

COOPER, C.M.; **Biological effects of agriculturally derived surfasse-water pollutants on aquatic systems: a review.** *Journal of Environmental Quality*, 22: p.402-408, 1993.

CRESPILHO, F.N.; SANTANA, C.G.; REZENDE, M.O.O.; **Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação.** *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 3, 387-392, 2004.

DE MORAIS, J. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; **Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 123, n. 1-3, p. 181-186, 2005.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J.D.; **Treatment of landfill leachate by the Fenton process.** *Water Research*. Vo. 40. No. 20 p. 3683 – 3694, 2006

DILEK, F.B.; GULKAYA, I.; SURUCU, G.A.; **Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater.** *Journal of Hazardous Materials*, B136, 763-769, 2006.

DOS SANTOS, L.C.M.; **Integração do processo oxidativo avançado–UV/H₂O₂ e eletrodiálise no tratamento de efluentes oriundos do processo de tingimento de ágatas.** *Monografia*. Centro Universitário UNIVATES. Lajeado, 2012.

EDWARDS, C.A.; **Pollution Issues – Pesticides.** 1998, Disponível em: <http://www.pollutionissues.com/Na-Ph/Pesticides.html>. Acesso em: 20 de Setembro de 2014.

EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA.; **Meio Ambiente e Agricultura.** Jaguariúna- São Paulo. *Informativo da Embrapa Meio Ambiente*. Ano XIII, No. 56. 2006.

FAO.; **Statistical databases.** Disponível em: <http://www.fao.org/>. Acesso em: 02 de Setembro de 2014.

FEE – FUNDAÇÃO DE ECONOMIA E ESTATÍSTICA DO RIO GRANDE DO SUL. Disponível em <<http://www.fee.rs.gov.br>>. Acesso em: 30 de Agosto. 2014.

FERNANDES, T.C.C.; **Investigação dos efeitos tóxicos, mutagênicos e genotóxico do herbicida Trifluralina, utilizando *Allium cepa* e *Oreochromis niloticus* como sistemas teste.** Programa de Pós-Graduação. Universidade Estadual Paulista, Instituto de biociências- Rio Claro/SP, 2005.

FISKEJÖ, G.; *Allium* test. **Meth Mol Biol.**, v. 43, p. 119-127. 1995.

FONTANA, D.C.; BERLATO, M.A.; LAUSCHNER, M.H.; MELLO, R.W.; **Modelo de estimativa de rendimento de soja no Estado do Rio Grande do Sul.** *Pesquisa Agropecuária*. Brasília. Vol. 36, No. 03, 399-403, 2001.

FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DÚRAN, N.; **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas.** *Rev. Química Nova*. Vol. 23, No. 04, P. 504-511, 2000.

GAMA, M.R.; **Processo Fenton como alternativa na remoção de interferentes endócrinos e outros micropoluentes ambientais.** *Rev. Virtual Química*. n. 4. v. 6. p. 777-787. 2012.

GAVARILESCU, M.; **Fate of pesticides in the environment and its bioremediation.** *Engineering in Life Sciences*, v.5, n.6, p.497-526, 2005. Disponível em:<<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/elsc.200520098/pdf>>. Acesso em: 08 de Setembro de 2014.

GIBSON, G.; KOIFMAN, S.; **Consumo de agrotóxicos e distribuição temporal da proporção de nascimentos masculinos no Estado do Paraná, Brasil.** *Rev. Panam Salud Publica*; 24(4):240–7, 2008.

GOGATE, R.; PANDIT, B.; **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions.** *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 501-551, 2004.

GOMES, M.A.F.; SPADOTTO, C.A.; **Impacto de defensivos agrícolas na qualidade da água.** In: XXV Congresso Paulista de Fitopatologia. Anais, p.30. 2002.

GUIMARÃES, G.L.; **Impactos ecológicos do uso de herbicidas ao meio ambiente**. Série Técnica IPEF, Piracicaba, v.4, n.12, p.159 – 180, 1987. Disponível em:< <http://www.ipef.br/publicacoes/tecnica/nr12/cap12.pdf>>. Acesso em: 01 de Outubro de 2014.

HARPER, S.; **Sorption-desorption and herbicide behavior in soil**. *Weed Science*, v.6, p.207-225, 1994.

HOFFMANN, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69.

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Contas Regionais do Brasil**. Rio de Janeiro, 2013. Disponível em:< <http://biblioteca.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 05 de Setembro de 2014.

KAMMARDT, P. B; **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processos oxidação avançada**, Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental da Universidade Federal do Paraná, 2004.

KANG, S. F., LIAO, C. H. e CHEN, M. C., **“Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process”**. *Chemosphere*, 26, pp. 923-928, 2002.

KIM, S.M.; VOGELPOHL, A.; **Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton-process**. *Chem. Eng. Technol.* Vol. 21 No. 2, P. 187–191, 1998.

KJELDSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. **Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review**. *Environmental Science and Technology*. V. 32, (4), p. 297 - 336, 2002.

KLUPINSKI, T. P.; **Abiotic Degradation of Trifluralin by Fe(II): Kinetics and Transformations Pathways**. *Environmental Science Technology*, v.37, n. 7, p. 1311-1318, 2003.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. e DURÁN, N.; **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. *Química Nova*, v.25, n. 1, p.78-82, 2002.

LAU, I.W.C.; WANG, P.; FANG, H.H.P.; **Organic removal of anaerobically treated leachate by Fenton coagulation**. *J. Environ. Eng.* Vol. 27 No.7, P. 666–669, 2001.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M.; **Photochemical processes for water treatment**. *Chemical Reviews*, 93, p. 671-698, 1993.

LETTINGA, G.; HULSHOF POL L.W. & ZEEMAN, G.; **Biological wastewater Treatment. Part I. Anaerobic wastewater treatment**. Lectures notes. Wageningen Agricultural University, ed. January 1996.

MA, T. H.; XU, Z.; XU, C.; MCCONELL, H.; RABAGO, E. V.; ARREOLA, H.; ZHANG, H.; **An improved *Allium/Vicia* root tip micronucleus assay for clastogenicity of environmental pollutants**. *Mutation Research*, Amsterdam, v. 334, p. 185-195. 1995.

MACHADO, E.L.; MARTINS, A.F.; **Ozonização no pré-tratamento de efluentes da produção do herbicida Trifluralina.** Artigo Técnico. *Revista Engenharia sanitária e Ambiental*. Vol. 9 - Nº 2 - abr/jun, 117-123, 2004.

MACHADO, V.R.; STULP, S.; **Avaliação do processo de oxidação em fluxo de efluente sintético proveniente do tingimento de gemas contendo o corante Rodamina B.** *Revista Destaque Acadêmicos.CETEC/UNIVATES*. Ano. 2, N. 04, 2010.

MARTINI, L.F.D; CALDAS, S.S.; BOLZAN, C.M.; BUNDT, A.C.; PRIMEL, E.G.; AVILA, L.A.; **Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado.** *Revista Ciência Rural*, v.42, n.10, p.1715-1721, 2012.

MATSUMOTO, S. T.; **Estudo sobre a influência de efluentes potencialmente genotóxicos, derivados de curtume, na contaminação de recursos hídricos da região de Franca/SP.** Tese de doutorado Universidade Estadual Paulista. São José do Rio Preto-SP, 2004.

MATZENAUER, R.; BERGAMASCHI, H.; BERLATO, M. A.; RIBOLDI, J.; **Modelos agrometeorológicos para estimativa do rendimento de milho, em função da disponibilidade hídrica no Estado do Rio Grande do Sul.** *Pesquisa Agropecuária Gaúcha*, Porto Alegre, v. 1, n. 2, p. 225-241, 1995.

MCCARTY, P.L.; **Anaerobic waste treatment fundamentals.** *Public Works – Parts 1,2,3 and 4*. 95. No. 9, 107-112; No. 10, 123-126; No. 11, 91-94; No. 12, 95-99; 1964.

MENKE, M.; CHEN, I. P.; ANGELIS, K. J.; SCHUBERT, I.; **DNA damage and repair in *Arabodopsi thaliana* as measured by the comet assay after treatment with different classes of genotoxins,** *Mutat. Res.*, Amsterdam, v. 493, p. 87-93. 2001.

METCALF & EDDY; **Wastewater Engineering.** Treatment and Reuse. Fourth Edition. McGrawHill, 2003.

MITRE, T.K.; LEÃO, M.M.D.; ALVARENGA, M.C.N.; **Tratamento de águas contaminadas por diesel/biodiesel utilizando processo Fenton.** *Eng. Sanitária Ambiental*. v.17 n.2 p. 129-136, 2012.

MONTEGGIA, L.; **Proposta de metodologia para avaliação do parâmetro ‘Atividade Metanogênica Específica.** In: *19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL*, ABES, Foz do Iguaçu, 1997.

MORAVIA, W.G; LANGE, L.C; AMARAL, M.C.S.; **Avaliação da microfiltração para a remoção do lodo gerado no processo oxidativo avançado empregando o reagente de Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.** Artigo Técnico. *Revista Eng. Sanitária Ambiental* v.16 n.4. 379-386, 2011.

NAGEL-HASSEMER, M.E.; CORAL, L.A.; LAPOLLI, F.R.; **Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis.** *Quim. Nova*. Vol. 35, No. 5, P. 900-904, 2012.

NOGUEIRA, R.F.P. et al. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton.** *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, A.G.; **Remoção do agrotóxico organofosforado clorpirifós usando processo oxidativo avançado.** Dissertação de Pós-Graduação. Fortaleza. 2011.

OLIVEIRA, A.L.; REALI, M.A.P.; **Automação da dosagem de coagulantes para sistemas de flotação utilizados como unidades de pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios.** *Revista Ciência & Engenharia*. Vo. 21, n. 2, P. 11-18, 2012.

OLIVEIRA, E.A.; JONSSON, C.M.; CLEMENTE, Z.; CASTRO, V.L.; **Toxicidade subcrônica de dois fungicidas e sua mistura na atividade de algumas enzimas de pacu.** *VII Congresso Interinstitucional de iniciação científica, CIIC*. Campinas – SP, 2013.

OLIVEIRA, D.M.; LEÃO, M.M.D.; **Avaliação da biodegradabilidade de efluentes têxteis no beneficiamento secundário de malhas de poliéster tratados com reagente Fenton.** *Quim. Nova*. Vol.32, No. 9, P. 2282-2286, 2009.

O.M.S. ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD: **Consecuencias sanitarias del empleo de plaguicidas en la agricultura.** Ginebra, 1992.

OPPENLÄNDER, T.; **Photochemical Purification of Water and Air.** Weinheim: Wiley-Vch Verlag, 2003.

PALÁCIO, S.M.; CUNHA, M.B.; ESPINOZA-QUINONES, F.R.; NOGUEIRA, D.A.; **Toxicidade de metais em soluções aquosas: um bioensaio para a sala de aula.** *Química Nova na Escola*. Vol. 35, Nº 2, p. 79-83, 2013.

PALA, A.; ERDEN, G.; **Chemical pretreatment of landfill leachate discharged into municipal biological treatment systems.** *Environ. Eng. Sci.* Vol. 21. No. 5 P. 549-557, 2004.

QUINZANI - JORDÃO, B.; **Ciclo celular em meristemas. La formación de intercâmbios entre cromátidas hermanas.** 1987. 276 f. Tese (Doutorado em Genética) – Universidade de Complutense, Madrid. 1987.

RANK, J.; LOPEZ, L. C.; NIELSEN, M. H.; MORETTON, J.; **Genotoxicity of maleic hydrazide, acridine and DEHP in *Allium cepa* root cells performed by two diferente laboratories.** *Hereditas, Lund*, v.136, p. 13-18. 2002.

REZENDE, G.C.; **Estado, Macroeconomia e Agricultura no Brasil.** Porto Alegre: Editora da UFRGS/Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – IPEA, 2003.

RHEINHEIMER, D.S.; GONÇALVES, C.S.; PELLEGRINI, J.B.R.; **Impactos das atividades agropecuárias na qualidade da água.** *Ciência & Ambiente*, Santa Maria, v.27, n.2, p.85-96, 2003.

RIO GRANDE DO SUL.; CONSEMA (Conselho Estadual do Meio Ambiente). **Resolução CONSEMA nº 128**, Secretaria do Meio Ambiente, Estado do Rio Grande do Sul, 2006, 9p. Disponível em:

<http://www.sema.rs.gov.br/conteudo.asp?cod_menu=216&cod_conteudo=7206>. Acesso em: 28 de setembro 2014.

RIO GRANDE DO SUL.; CONSEMA (Conselho Estadual do Meio Ambiente). **Resolução CONSEMA nº 129**, Secretaria do Meio Ambiente, Estado do Rio Grande do Sul, 2006, 6p. Disponível em: <http://www.sema.rs.gov.br/conteudo.asp?cod_menu=216&cod_conteudo=7207>. Acesso em: 28 de setembro 2014.

RODDY, R.M., CHOI, H.J.; **Research project using the Fenton process to treat landfill leachate: problems encountered during scale up from laboratory to pilot plant**. Proceedings of the International Conference on Solid Waste Technology and Management, Philadelphia, PA, USA, pp. 654–657. 1999.

RODRIGUES, F.S.F.; **Aplicação da ozonização e do reativo de fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico**. Tese de Mestrado. Rio de Janeiro. Brasil, 2004.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. J.; **Advanced. Oxidation. Technology.**, 1, 18. 1996.

SALGADO, B.C.B.; NOGUEIRA, M.I.C.; RODRIGUES, K.A.; SAMPAIO, G.M.M.S.; BUARQUE, H.L.B.; ARAÚJO, R.S.; **Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂)**. *Revista Engenharia Sanitária Ambiental*. Vol. 14, No. 1. p. 1-8, 2009.

SANDERS, P.F., SEIBER, J.N.; **A chamber for measuring volatilization of pesticides for model soil and water disposal system**. *Chemosphere. Oxford* v.12, p. 999-1012, 1983.

SANTOS, V.L.; SILVA, P.T.S.; SILVA, R.F.; ALBUQUERQUE, E.C.; **Avaliação do processo Fenton solar no tratamento de efluente gerado por lavanderia jeans de Pernambuco**. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Búzios, Rio de Janeiro. 2012.

SEGANFREDO, M.A.; **Os dejetos de suínos são um fertilizante ou um poluente do solo**. *Cadernos de Ciência & Tecnologia*. Brasília, Vol. 16, No 3. P. 129-141. 1999.

SHREVE, R. N., BRINK. JR, J. A.; **Indústria de Processos Químicos**; Guanabara Dois, 4^a ed., Rio de Janeiro, Capítulo 26, 383-386, 1980.

SILVA, J.M.; ZINI, C.A.; CARAMÃO, E.B.; **Aplicação da cromatografia gasosa bidimensional abrangente com micro detector de captura de elétrons para determinação de agrotóxicos em sedimentos**. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 6. p. 962-967, 2011.

SILVA, M. C. A. ; MONTEGGIA L. O. ; LEAL F. K. ; DELABARY H. S.; **Evaluation of anaerobic biodegradability of wastewater from tebuconazole manufacturing**. *IWA Water Science & Technology*. 66.11. 2012.

SILVA, M.E.R.; DE AQUINO, M.D.; DOS SANTOS, A.B.; **Pós-tratamento de efluentes provenientes de reatores anaeróbios tratando esgotos sanitários por coagulantes naturais e não-naturais**. *Rev Tecnol. Fortaleza*, V. 28, n.2, P. 178-190, 2007.

SIQUEIRA, S.L.; KRUSE, M.H.L.; **Agrotóxicos e saúde humana: contribuição de profissionais do campo da saúde.** Artigo de revisão. *Revista Esc Enferm USP*. Vol. 43, No. 3, p. 584-590. 2008.

SMAKA-KINCL, V.; STEGNAR, P.; LOVKA, M.; TOMAN, M.J.; **The evaluation of waste, surface and ground water quality using the Allium test producere.** *Mutation Research*. 368: p. 171-179. 1996

SPACIE, A.; HAMELINK, J.L. **Bioaccumulation.** *Fundamentals of aquatic toxicology: methods and applications*, New York: Hemisphere. P.495-525, 1985

SPADOTTO, C.A.; **Abordagem interdisciplinar na avaliação ambiental de agrotóxicos.** *Revista Núcleo de Pesquisas Interdisciplinar São Manuel*. 2006.

SUSARLA, S.; MASUNAGA, S.; YONEZAWA, Y.; **Hazard assessment and control of environmental contaminants in water.** *Water science technological*. Vol 34. P. 489. 1996.

TAVELLA, L.B.; SILVA, I.N.; FONTES, L.O.; DIAS, J.R.M.; SILVA, M.I.L.; **O uso de agrotóxicos na agricultura e suas consequências toxicológicas e ambientais.** *ACSA. Agropecuária Científica no Semi-Árido*. v.07, n.02 . p. 06 – 12. 2011.

TELLES, D.D.; COSTA, R.H.P.G.; **Reúso da água:** conceitos, teorias e práticas. São Paulo: Blucher, 2007.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E.S.; **Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados.** *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 3, 441-446, 2004.

TUNUSSI, J.L.; SOBRINHO, P.A.; **Remoção de cor e nitrificação em efluentes de tinturaria têxtil através de processos biológicos, anaeróbio-aeróbio.** *Revista Água Latinoamérica*. 2003.

VICARI, M.C. **Determinação de Bispiribaque-Sódico, Quincloraque e Tebuconazole em água de lavoura de arroz irrigado empregando SPE e HPLC-DAD.** Santa Maria-RS. Tese de Mestrado. 2009.

WHITE, P. A.; RASMUSSEN, J. B.; BLAISE, C.; **Comparing the presence, potency, and potential hazard of genotoxins extracted from a broad range of industrial effluents.** *Environmental and Molecular Mutagenesis*, New York, v. 27, p. 116-39. 1996.

WILDE, M.L.; **Tratamento de efluente da produção de Trifluralina por oxidação-coagulação com ferrato de potássio e processos Fenton combinados.** Dissertação de Mestrado. Santa Maria-RS. Brasil. 2006.

YANG, C.; LI, R.; CHEN, H.; ZENG, G.; YU, G.; GUO, J.; **Removal of triazophos pesticides from wastewater with Fenton reagent.** *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1028-1032, 2009.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F.; **Mechanism reactions of photodegradation of organic compounds catalyzed by TiO_2** . *Química Nova*. v. 21, n.3, p.319-325, 1998.