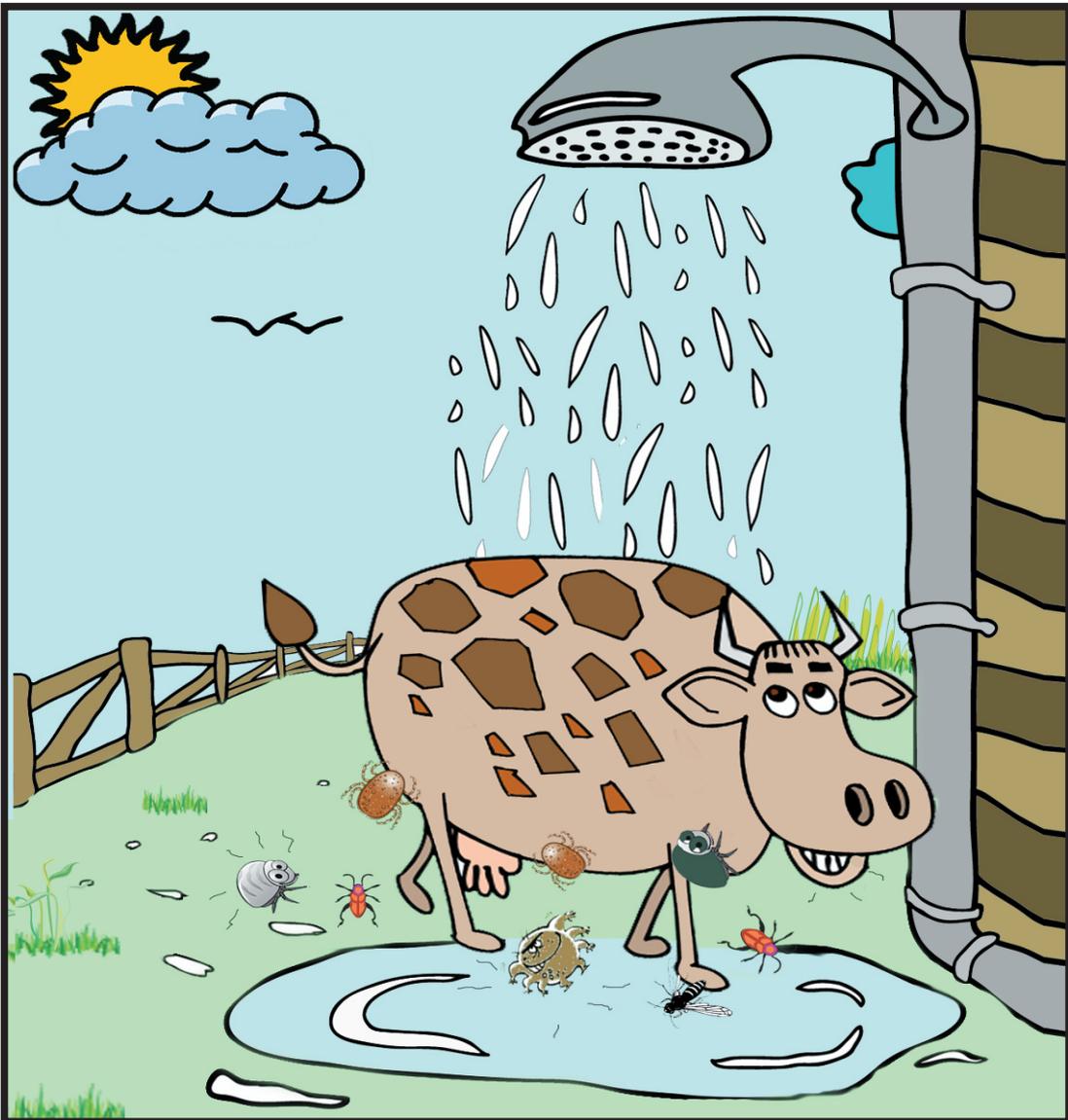


Tratamento Alternativo de Águas Residuais de Banhos Carrapaticidas de Aspersão



ISSN 1981-2078

Dezembro, 2009

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Pecuária Sudeste
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 21

Tratamento Alternativo de Águas Residuais de Banhos Carrapaticidas de Aspersão

Caio Fernando Gromboni
Ana Rita de Araujo Nogueira

Embrapa Pecuária Sudeste
São Carlos, SP
2009

Embrapa Pecuária Sudeste

Rod. Washington Luis, km 234

Caixa Postal 339

Fone: (16) 3411-5600

Fax: (16) 3361-5754

Home page: <http://www.cppse.embrapa.br>

Endereço eletrônico: sac@cppse.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Ana Rita de Araujo Nogueira

Secretário-Executivo: Simone Cristina Méo Niciura

Membros: Maria Cristina Campanelli Brito,

Milena Ambrósio Telles, Sônia Borges de Alencar

Revisão de texto: Simone Cristina Méo Niciura

Normalização bibliográfica: Sônia Borges de Alencar

Editoração eletrônica e ilustração: Maria Cristina Campanelli Brito

1ª edição on line (2009)

Todos os direitos reservados

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Pecuária Sudeste

Gromboni, Caio Fernando

Tratamento Alternativo de Águas Residuais de Banhos Carrapaticidas de Aspersão [Recurso eletrônico] / Caio Fernando Gromboni e Ana Rita de Araujo Nogueira – Dados eletrônicos. – São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2009.

Sistema requerido: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: Word Wide Web: <<http://www.cppse.embrapa.br/080servicos/070publicacaogratis/boletim-de-pesquisa-desenvolvimento/Boletim21.pdf/view.>>

Título da página na Web (acesso em de novembro de 2009).

22 p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento / Embrapa Pecuária Sudeste, 21; ISSN: 1980-6841).

1. Água - Resíduo agrícola - Carrapaticida I. Gromboni, Caio Fernando. II. Nogueira, Ana Rita de Araujo. III. Título. IV. Série.

CDD: 631.4

© Embrapa 2009

Sumário

Resumo	5
Abstract	6
Introdução	7
Material e Métodos	10
Resultados e Discussão	14
Conclusões	19
Referências	19

Tratamento Alternativo de Águas Residuais de Banhos Carrapaticidas de Aspersão

Caio Fernando Gromboni¹

Ana Rita de Araujo Nogueira²

Resumo

A aplicação de carrapaticidas na forma de banhos de aspersão em fazendas de criação de bovinos é comumente empregada para o controle dos carrapatos. Porém, como consequência, grandes quantidades de resíduos contendo carrapaticida são geradas. Neste trabalho foi avaliada uma metodologia alternativa empregando um dispositivo com potencial para a degradação desses resíduos. As águas residuais degradadas por meio desse dispositivo continham clorfenvinfós, cipermetrina, clorpirifós e citronelal como princípios ativos. A verificação da eficiência do sistema na decomposição dos resíduos foi realizada por meio de determinações dos teores totais de carbono antes e após a aplicação dos tratamentos. Foram usados reagentes alternativos para facilitar a utilização da metodologia proposta por produtores rurais. Os resultados indicaram taxas de degradação entre 60% e 90% para diferentes produtos comerciais. O sistema foi implementado na Embrapa Pecuária Sudeste para tratamento de águas residuais diretamente no local onde são geradas.

Termos para indexação: águas residuais; reação Fenton; resíduos agrícolas; banhos carrapaticidas.

¹ Químico, Mestre, Aluno de Doutorado do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235, São Carlos, SP. caioquimica@yahoo.com.br.

² Química, Doutora, Pesquisadora da Embrapa Pecuária Sudeste e membro do Grupo de Análise Instrumental Aplicada, Rod. Washington Luiz, km 234, 13560-970, São Carlos, SP. anarita@cppse.embrapa.br.

Treatment of Wastewater Containing Pesticides

Caio Fernando Gromboni

Ana Rita de Araujo Nogueira

Abstract

Due to great amounts of residues containing solutions of pesticides normally produced in cattle farms, in this study a chamber that is potentially applied for wastewater degradation was evaluated. The wastewater contained chlorfenvinphos, cypermethrin, chlorpyrifos, and citronelal as active principles. In order to evaluate the system efficiency of residue decomposition, levels of carbon before and after treatments were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. In order to facilitate the use of the proposed treatment in rural farms, alternative reagents were applied. Results indicated degradation rates between 60% and 90% for different commercial products. The system was implemented at the Embrapa Southeast Cattle for wastewater treatment directly where it was generated.

Indexing terms: wastewater; Fenton reaction; agrochemical residues; acaricide bath.

Introdução

Nas aplicações de carrapaticida em bovinos por meio de banhos de aspersão, são utilizados, em cada banho, cerca de 4 a 5 litros de solução para cada animal adulto (os tratamentos estratégicos são feitos em número variável, podendo chegar até 6 banhos/ano, a partir da primavera) e o volume de resíduos gerados é expressivo, devendo ser descartado em fossa séptica. Com o passar do tempo de aplicação dos banhos, são selecionados os carrapatos de maior resistência e com isso aplicam-se dosagens superiores em intervalos de tempo menores e, como consequência, maior volume de resíduo é gerado, colocando a bacia hidrográfica sob risco de possíveis contaminações. Na Embrapa Pecuária Sudeste, o controle de resistência parasitária é feito por meio de testes de laboratório e sempre que um carrapaticida perde sua eficácia, um novo princípio é escolhido para ser utilizado no rebanho. As soluções carrapaticidas são preparadas de acordo com as instruções dos fabricantes e após o uso devem ser descartadas. O descarte das soluções remanescentes constitui um grave problema ambiental. Na Fig. 1 são apresentadas as diferentes etapas de preparação do banho por aspersão.

Tratamento de resíduos

Processos que utilizam grandes volumes de água contribuem significativamente para a contaminação dos lençóis freáticos e do meio-ambiente. Com a crescente conscientização desse fato, novas normas e legislações cada vez mais restritivas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental. No Brasil, esse controle ainda é insuficiente, e a ausência de processos de tratamento adequados, bem como de descarga de resíduos é uma realidade. Deste modo, torna-se necessário o desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam baixo nível de contaminantes. O estudo de novas alternativas para o tratamento de grandes volumes de efluentes contaminados com resíduos tóxicos continua sendo uma das principais armas de combate ao fenômeno de contaminação antropogênica (NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

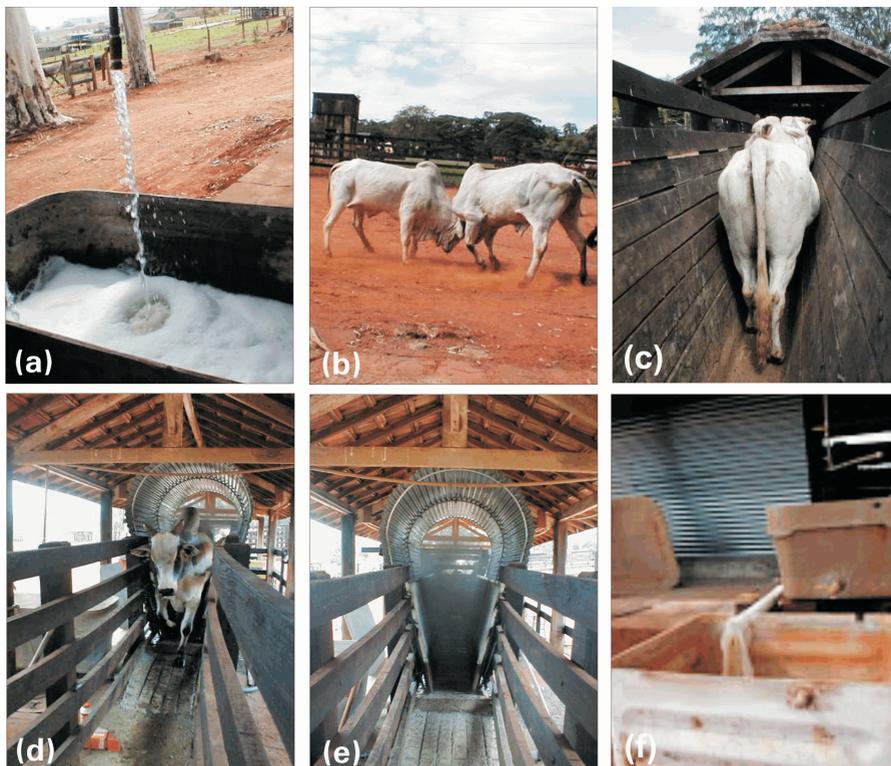


Fig. 1. Aplicação do banho carrapaticida: a) preparo da solução, b) manejo dos animais, c) entrada dos animais no sistema de aspersão, d) sistema de aspersão ligado, e) aplicação do banho e f) coleta do resíduo gerado.

Os processos oxidativos avançados (POA) surgem como alternativa para tratamento de resíduos que contenham poluentes orgânicos em fase aquosa. Os POA dividem-se em sistemas homogêneos (catalisador e substrato ou apenas substrato formando fase única) e heterogêneos (catalisador e substrato formando duas ou mais fases, sendo geralmente o catalisador em forma sólida), nos quais os radicais hidroxila podem ser gerados com ou sem irradiação ultravioleta (UV; Tabela 1). Muitos agentes oxidantes são aplicáveis a essas reações de oxidações assistidas pelas radiações UV, porém alguns se destacam, como TiO_2 , H_2O_2 , $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$, O_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e HNO_3 .

Tabela 1. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

Sistemas homogêneos		Sistemas heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /O ₂ /UV	Eletro-Fenton
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /OH ⁻	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	
Feixe de elétrons	Fenton		
US			
Foto-Fenton			
H ₂ O ₂ /US			
UV/US			

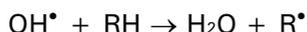
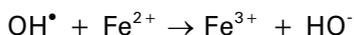
Os POA têm alta eficiência e versatilidade, uma vez que grande variedade de classes de compostos pode ser totalmente mineralizada. Isto é devido ao alto potencial de oxidação desses sistemas, o que os torna capazes de desencadear uma série de reações que levam muitas vezes à total degradação da matéria orgânica.

Há diferentes utilizações dos sistemas oxidativos para tratamento de resíduos. As aplicações mais relacionadas com a presente proposta são a de degradação de pesticidas (LAAT et al., 1999), de corantes (XU, 2001), de resíduos laboratoriais (NAFFRECHOUX et al., 2000; BANDALA et al., 2008), de fenóis, clorofenóis e nitrobenzeno, entre outros compostos (SEDLAK & ANDREN, 1991a, 1991b; BIGDA, 1995; LIPCZYNSKA-KOCHANY et al., 1995; TANG & CHEN, 1996; GROMBONI et al., 2007).

A maioria dos estudos que envolvem POA deu-se em escala de laboratório e poucos deles são voltados para escala industrial. Além disso, a comparação dos resultados entre os diferentes trabalhos da literatura é temerária, devido ao grande número de fatores envolvidos, o que gera grande variabilidade de um trabalho para outro (POLEZI, 2003).

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de implementar metodologia que emprega processo oxidativo conhecido como reação Fenton (FENTON, 1894) no campo, sem a necessidade de transportar o resíduo até o laboratório.

A reação do ferro com peróxido de hidrogênio pode ser citada como exemplo de processo oxidativo. Durante a reação, o radical hidroxila é gerado e oxida os compostos orgânicos em solução. Nessa reação ocorre a formação de muitos compostos intermediários: estados excitados da matéria orgânica dissolvida, peróxido de hidrogênio, oxigênio singlete, elétron hidratado, íons superóxidos, radicais organoperóxidos, radicais hidroxila e radicais halogênios. A formação desses radicais é o ponto-chave do procedimento de decomposição e da melhora da sua eficiência. As reações de Fenton são esquematizadas a seguir (R – refere-se ao radical orgânico):



O presente trabalho foi desenvolvido com objetivo de avaliar a degradação de resíduos provenientes de banhos carrapaticida de aspersão, na tentativa de implementar uma metodologia alternativa para o seu tratamento, tendo em vista o descarte desses resíduos.

Material e Métodos

Os experimentos foram realizados na área de campo e no Laboratório de Tratamento de Resíduos Químicos da Embrapa Pecuária Sudeste, em São Carlos, SP.

Para testar as metodologias alternativas para o tratamento dos resíduos foi desenvolvido um protótipo, que emprega um tanque de lavar roupas, conhecido popularmente como “tanquinho”, que possui

sistema de agitação com timer regulador de tempo, acoplado a uma caixa plástica de polipropileno com capacidade para 75 L. O “tanquinho” foi acoplado ao sistema de aplicação do banho carrapaticida, conforme ilustra a Fig. 2. Uma caixa de água intermediária de 300 L foi adicionada entre os dois sistemas para que não houvesse a necessidade de parar a aplicação do banho enquanto fosse realizado o tratamento da água residual.

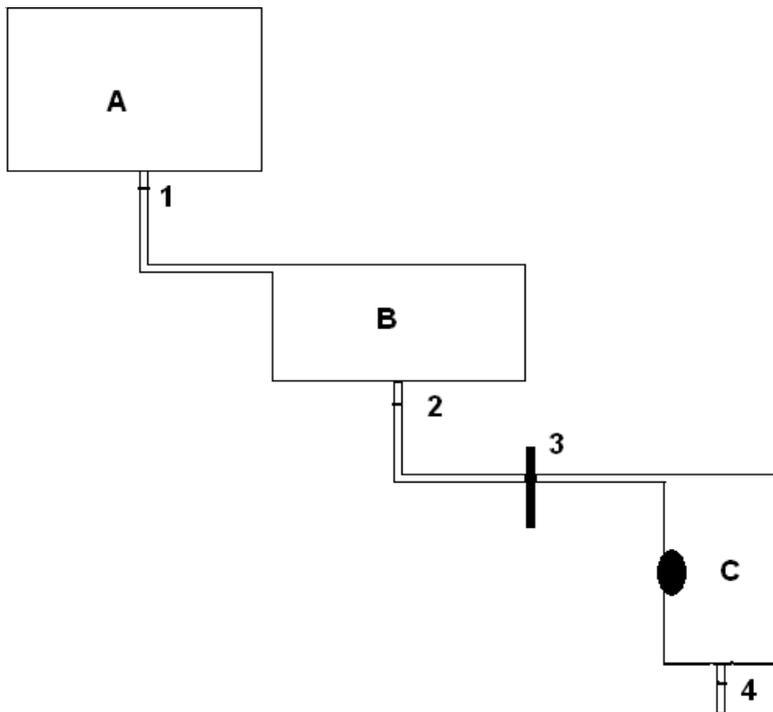


Fig. 2. Detalhes da montagem final do sistema de aplicação de banho carrapaticida acoplado ao sistema de tratamento em campo. A, caixa para preparo da solução carrapaticida para aplicação nos animais; B, caixa de armazenamento prévio da solução após aplicação no rebanho; C, caixa para tratamento da solução residual provinda do banho carrapaticida ou “tanquinho”; 1 e 2, torneiras para passagem das águas residuais; 3, filtro para reter partículas sólidas maiores que 30 mm; 4, saída para fossa séptica.

Foram realizados testes sistemáticos baseados nos resultados obtidos anteriormente em escala laboratorial para os carrapaticidas Supocade® e Colosso® (GROMBONI et al., 2007), fixando-se o volume de solução residual em 50 L e variando-se o tempo de tratamento. Para o carrapaticida Colosso® também foi realizado teste variando o volume de H₂O₂. Em escala laboratorial os testes foram executados empregando sulfato ferroso como fonte de íons Fe²⁺ e peróxido de hidrogênio P.A. No presente trabalho foram utilizados reagentes alternativos, substituindo-se a fonte de ferro, geralmente sulfato ferroso ou cloreto de ferro (CHIRON et al., 2000; PERA-TITUS et al., 2004) por lã de aço comercial, preparada em ácido muriático. Essa solução foi preparada da seguinte maneira: 1g de lã de aço + 10 mL de ácido muriático. Após dissolução, o volume final de 30 mL foi completado com água. A concentração final dessa solução apresentou 35 g L⁻¹ de ferro. O peróxido de hidrogênio foi substituído por água oxigenada comercial 130 volumes. Essas substituições foram feitas para permitir o acesso a produtores rurais que venham a utilizar tal alternativa de tratamento.

O concentrado comercial Supocade® foi diluído na proporção 1:400 em água para aplicação nos animais. Trata-se de concentrado emulsionável que contém em cada litro: 25 g de cipermetrina (alfa-ciano-3-fenoxibenzil-2-dimetil-3 (2,2-diclorovinil)-ciclopropano carboxilato) e como princípio ativo majoritário 138 g de clorfenvinfós (2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)-vinil-dietil-fosfato). O resíduo após aplicação foi coletado para o tratamento. A concentração de carbono inicial desse resíduo é de 4,25 g L⁻¹ e o pH = 3,1.

O Colosso® foi diluído na proporção 1:800, conforme especificações descritas pelo fabricante. Cada litro de concentrado emulsionável contém: 150 g de cipermetrina (alfa-ciano-3-fenoxibenzil-2-dimetil-3 (2,2-diclorovinil)-ciclopropano carboxilato), 10 g de citronelal (3,7-dimetil-6-octenal), e como princípio ativo majoritário, 250 g de clorpirifós (0,0-dietil 0-(3,5,6-tricloro-2-piridinil) éster). A concentração de carbono inicial desse resíduo é de 1,84 g L⁻¹ e o pH = 4,5. A Tabela 2 apresenta a toxicidade dos pesticidas estudados neste trabalho.

Tabela 2. Descrição dos pesticidas estudados (HARTLEY & KIDD, 1987; TOMLIN, 1994; PENA et al., 2003).

Princípio Ativo	Formulação comercial	Fórmula Molecular	Massa Molar	Classe Toxicológica
Clorfenvinfós	Supocade®	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₄ P	359,6	I
Cipermetrina	Colosso®	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃	416,3	II
	Supocade®			
Clorpirifós	Colosso®	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	350,5	II
Citronelal	Colosso®	C ₁₀ H ₁₈ O	154	IV

Classe toxicológica: I extremamente tóxica; II medianamente tóxica; III pouco tóxica; IV levemente tóxica.

Todos os experimentos do trabalho foram realizados coletando-se 3 sub-amostras no campo antes e após tratamento, analisadas em laboratório, avaliando-se a eficiência de decomposição em função do tempo, sendo analisados 8 tempos diferentes (60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 min). Durante o experimento foram separadas três alíquotas de 3 mL de solução para a determinação do teor de carbono original. Após o tratamento, 3 sub-amostras foram coletadas em diferentes pontos do tanque de tratamento dos resíduos e transferidas para frascos de 50 mL para imediata análise do teor de carbono residual. As determinações dos teores de carbono residual por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) seguiram metodologia descrita na literatura (GOUVEIA et al., 2001). Os resultados foram comparados com os teores de carbono originalmente presentes no resíduo, para obtenção da eficiência de decomposição (expressa em porcentagem).

Após a otimização das condições experimentais do sistema foram realizados experimentos sistemáticos com o carrapaticida Colosso® para avaliar a eficiência da foto-oxidação na ausência de Fe²⁺ e de agitação. Os experimentos foram realizados com o tempo fixado em 3 horas, avaliando-se as seguintes alternativas: Fe + H₂O₂ sem agitação do tanquinho, exposição só à radiação UV e exposição à radiação UV + H₂O₂. A radiação UV foi obtida a partir de luz solar no horário de maior incidência dessas radiações (entre 11 e 14 horas).

Resultados e Discussão

A lâ de aço comercial utilizada é uma liga de baixo teor de carbono, composta basicamente de Fe (>99% da constituição). Os teores de Fe foram determinados por ICP OES. Testes de decomposição da amostra indicaram a necessidade de utilização de 10 mL de ácido muriático (ácido clorídrico comercial concentrado) para a dissolução total de 1 g de lâ de aço comercial. O ácido muriático desempenha papel importante nesse tratamento, pois mantém os íons Fe no estado de oxidação +2 e reduz o pH da solução até os valores de máxima eficiência da oxidação pela reação Fenton, entre pH 2 e 3. Uma vez dissolvida a lâ de aço comercial, o volume foi ajustado até 30 mL e então foi obtida uma solução de concentração 35 g L^{-1} de Fe. Esse procedimento foi realizado para 10 g de lâ de aço comercial, sendo os volumes finais calculados proporcionalmente. Outro fato que deve ser destacado é que nesse protótipo não foi utilizada radiação UV, o que gera economia relacionada à energia e simplificação do sistema, sendo apenas a reação Fenton e a agitação responsáveis pela decomposição dos resíduos.

O carrapaticida Colosso® apresentou-se mais sensível à reação Fenton, sendo possível realizar o seu tratamento empregando apenas 0,5 L de água oxigenada, conforme ilustra a Fig. 3. Resultados similares haviam sido obtidos em escala laboratorial (GROMBONI & NOGUEIRA, 2008). O aumento do tempo de reação proporciona maior decomposição dos compostos orgânicos. Valor máximo de decomposição foi obtido com 150 min de reação, quando aproximadamente 90% do teor de carbono original da água residual foi degradado, não havendo necessidade de se aumentar o tempo de reação, pois a reação provavelmente já tenha atingido o máximo de eficiência nas condições experimentais. A água residual que foi tratada continha, além dos princípios ativos dos produtos comerciais, elevado teor de matéria orgânica provinda da terra, do pelo, dos carrapatos e das fezes dos animais, que são arrastados com a água do banho. Mesmo assim cerca de 90% do teor de matéria orgânica

foi removido da solução. Já para o carrapaticida Supocade®, os resultados empregando 0,5 L de água oxigenada foram próximos a 40% e ao utilizar-se 1 L desse reagente foi possível obter degradação de cerca de 60% do teor de carbono original do resíduo, com tempo de reação de 240 min. Cabe salientar que cada composto químico comporta-se de maneira diferente à reação Fenton e que as formulações comerciais testadas continham diferentes princípios ativos. Alguns são mais facilmente oxidados, enquanto que outros nem tanto. É necessário realizar otimização da concentração dos reagentes e do tempo sempre que forem trocados os princípios ativos.

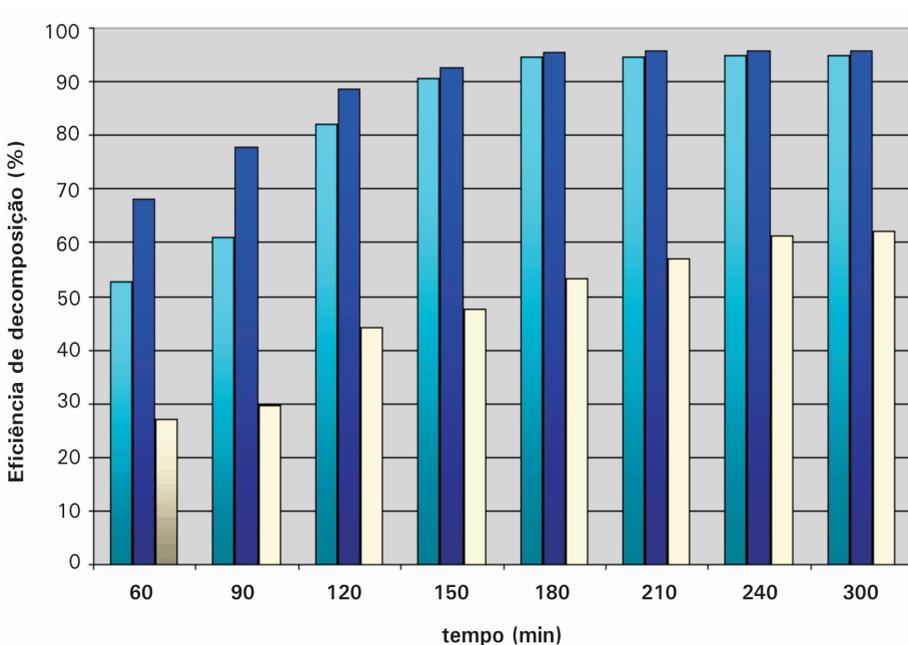
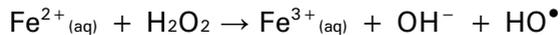


Fig. 3. Eficiência de decomposição de 50 L de água residuária em função do tempo: barras azuis correspondem ao carrapaticida Colosso® (as azuis claras correspondem aos testes realizados com 0,5 L de água oxigenada e as azuis escuras empregando-se 1 L desse reagente); barras brancas correspondem ao teste com o carrapaticida Supocade®, após adição de 1 L de água oxigenada.

Na ausência da radiação UV (reação Fenton), o mecanismo mais aceito para a decomposição do H_2O_2 por Fe^{2+} envolve a produção dos radicais livres, principalmente HO^\bullet de acordo com a equação a seguir:

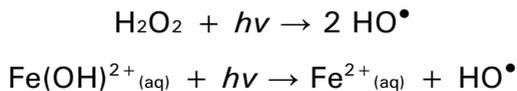


Sendo que os íons Fe^{2+} são regenerados na solução de diferentes formas:



Experimentos sistemáticos para o carrapaticida Colosso® foram realizados na ausência de Fe, na ausência de agitação e na presença de radiação UV, fixando o tempo de reação em 180 min. A importância de se realizar testes na presença da radiação UV deve-se ao fato de que essa radiação apresenta efeito sinérgico quando em presença dos reagentes de Fenton e já é conhecida na literatura como reação foto-Fenton (PERA-TITUS et al., 2004). Além disso, quando não associada ao reagente é capaz de fornecer energia suficiente para a remoção de elétrons da camada de valência de algumas moléculas e, conseqüentemente, quebrar algumas ligações químicas (SCHRÖDER, 1998). Ao analisar os resultados ficou demonstrado que apenas 5% do teor de carbono original foi degradado quando o resíduo foi exposto apenas à radiação UV. A condição experimental envolvendo radiação UV + 0,5 L de H_2O_2 possibilitou a decomposição de 15% do teor de carbono original, mostrando a importância da adição do H_2O_2 como agente oxidante. Já para o teste realizado sem agitação do tanque em presença de Fe + 0,5 L de H_2O_2 , a eficiência de decomposição foi de 53%, ou seja, a agitação contribui significativamente para o aumento da eficiência, uma vez que o mesmo experimento com agitação apresentou resultados superiores a 90%. Muito provavelmente a agitação possibilita maior ocorrência de

choques efetivos entre radicais livres gerados e a matéria orgânica dissolvida na solução. Diante disso, as melhores condições experimentais são obtidas com a agitação do tanque empregando Fe e H₂O₂. Para maior efetividade, a utilização da radiação UV deverá ser empregada (GOGATE & PANDIT, 2004). A radiação possibilita a decomposição direta do H₂O₂ em radicais livres HO• e a foto-reação dos íons Fe, de acordo com a reação:



Os novos íons Fe²⁺ podem assim reiniciar o ciclo, sendo novamente oxidados na presença de H₂O₂ gerando Fe³⁺ e mais radicais livres (AUGUGLIARO et al., 2006). Uma alternativa bastante eficiente e de fácil implementação é o emprego da luz solar.

Apesar dos testes serem em escala de campo, os experimentos foram realizados no laboratório de tratamento de resíduos da Embrapa Pecuária Sudeste, com o objetivo de se fixar as proporções mais adequadas entre solução residuais e reagentes. A versão final do protótipo, que integra o sistema de aplicação de banho carrapaticida ao sistema de tratamento do resíduo está montada (Fig. 4) e ficará disponível na unidade de pesquisa para tratamento desses resíduos sem a necessidade de transportá-lo até o laboratório.



Figura 4. Protótipo final para tratamento do resíduo carrapaticida: “a” o sistema de aspersão onde o animal é banhado para combater a infestação dos carrapatos; “b” a caixa 1 onde a solução carrapaticida é preparada para a aplicação nos animais; “c” a caixa 2 onde o resíduo após a aplicação é coletado, podendo ser reaproveitado algumas vezes para novas aplicações; “d” o tanque onde é realizado o tratamento proposto.

A solução após ser tratada no tanque é descartada em fossa séptica existente no centro de pesquisa.

Conclusões

O procedimento de degradação mostrou-se eficiente na decomposição dos resíduos estudados, sendo a agitação um fator importante no tratamento dos resíduos. A utilização de reagentes alternativos também apresentou bons resultados, viabilizando o tratamento empregando lã de aço comercial, água oxigenada e agitação. Os conhecimentos e as condições estabelecidas em escala laboratorial serviram de base para o tratamento de maiores volumes de resíduos de carrapaticidas diretamente no campo.

Agradecimentos

Ao PAC Embrapa, pelo auxílio à pesquisa e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela bolsa de mestrado concedida a Caio Fernando Gromboni.

Referências

AUGUGLIARO, V.; LITTER, M.; PALMISANO, L.; SORIA, J. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: a tool for improving the photoprocess performance. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 7, n. 4, p. 127–144, 2006.

BANDALA, E. R.; PELÁEZ, M. A.; GARCÍA-LÓPEZ, A. J.; SALGADO, M. J.; MOELLER, G. Photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 2, p. 169-176, 2008.

BIGDA, R. J. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. **Chemical Engineering Progress**, v. 91, n. 12, p. 62-66, 1995.

CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CALVO, E. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. **Water Research**, v. 34, n. 2, p. 366-377, 2000.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, p. 899-910, 1894.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 553-597, 2004.

GOUVEIA, S. T.; SILVA, F. V.; COSTA, L. M.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations. **Analytica Chimica Acta**, v. 445, n. 2, p. 269-275, 2001.

GROMBONI, C. F.; FERREIRA, A. G.; KAMOGAWA, M. Y.; NOGUEIRA, A. R. A. Avaliação da reação foto-Fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 264-267, 2007.

GROMBONI, C. F.; NOGUEIRA, A. R. A. **Avaliação de processos oxidativos avançados para o tratamento de águas residuais de banhos carrapaticidas**. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2008. 20 p. (Embrapa Pecuária Sudeste. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 18).

HARTLEY, D.; KIDD, H. **The agrochemicals handbook**. 2. ed. Port Washington: Scholium International, 1987. 1200 p.

LAAT, J. D.; GALLARD, H.; ANCELIN, S.; LEGUBE, B. Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H_2O_2/UV , $Fe(III)/UV$, $Fe(III)/H_2O_2/UV$ and $Fe(II)$ or $Fe(III)/H_2O_2$. **Chemosphere**, v. 39, n. 15, p. 2693-2706, 1999.

LIPCZYNSKA-KOCHANY, E.; SPRAH, G.; HARMS, S. Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction. **Chemosphere**, v. 30, n. 1, p. 9-20, 1995.

NAFFRECHOUX, E.; CHANOUS, S.; PETRIER, C.; SUPTIL, J. Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 7, n. 4, p. 255-259, 2000.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

PENA, M. F.; AMARAL, E. H.; SPERLING, E. V.; CRUZ, I. Método para determinação de Clorpirifós em alface por cromatografia a líquido de alta eficiência. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v.13, p. 37-44, 2003.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BANÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 4, p. 219-256, 2004.

POLEZI, M. **Aplicação de processo oxidativo avançado (H_2O_2/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso**. 2003. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Campinas, Campinas.

SCHRÖDER, H. F. Characterization and monitoring of persistent toxic organics in the aquatic environment. **Water Science and Technology**, v. 38, p. 151-158, 1998.

SEDLAK, D. L.; ANDREN, A. W. Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals. **Environmental Science and Technology**, v. 25, n. 8, p. 1419-1427, 1991a.

SEDLAK, D. L.; ANDREN, A. W. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. **Environmental Science and Technology**, v. 25, n. 4, p. 777-782, 1991b.

TANG, W. Z.; CHEN, R. Z. Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H_2O_2 /iron powder system. **Chemosphere**, v. 32, n. 5, p. 947-958, 1996.

TOMLIN, C. (Ed.). **The pesticide manual: incorporating the agrochemical handbook**. 10. ed. Cambridge: British Crop Protection Council & The Royal Society of Chemistry, 1994. 1341 p.

XU, Y. Comparative studies of the $Fe^{3+}/^{2+}$ - UV, H_2O_2 -UV, TiO_2 -UV/vis systems for the decolorization of a textile dye X-3B in water. **Chemosphere**, v. 43, n. 8, p. 1103-1107, 2001.

Embrapa

Pecuária Sudeste

Apoio:



**Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento**

