

## Artigo

## Processos Fenton como Alternativa na Remoção de Interferentes Endócrinos e outros Micropoluentes Ambientais

Gama, M. R.

Rev. Virtual Quim., 2012, 4 (6), 777-787. Data de publicação na Web: 24 de novembro de 2012

<http://www.uff.br/rvq>

### Fenton Processes as an Alternative to the Removal of Endocrine Disruptors and other Environmental Pollutants

**Abstract:** Technological advances, combined to high levels of consumption by the population, led to an increase in the generation of waste, which compromise the availability of natural resources, especially water resources. Furthermore, sensitive analytical detections have increased the detection of environmental micropollutants, many highly toxic. Therefore, the search for alternatives to the removal of micropollutants from water is necessary to overcome the methods currently available. Advanced oxidative processes are efficient for the removal of micropollutants. This review summarizes the main aspects of environmental contamination by endocrine disruptors and the use of Fenton reactions as advanced oxidation processes in the removal of these micropollutants.

**Keywords:** Advance oxidation processes; water resource; endocrine disruptor.

### Resumo

O avanço tecnológico, associado aos altos níveis de consumo pela população, levou a um aumento na geração de resíduos ambientais que comprometem a disponibilidade de recursos naturais, principalmente de recursos hídricos. Associado a isto, o desenvolvimento de estratégias mais sensíveis de detecção analítica ocasionou um aumento na detecção de micropoluentes ambientais, muitos deles altamente tóxicos. Neste contexto, a busca por alternativas de remoção destes micropoluentes aquáticos se faz necessária, de maneira a ultrapassar a fronteira dos métodos de remoção atualmente disponíveis. Os processos oxidativos avançados são, reconhecidamente, alternativas eficientes para a remoção de micropoluentes ambientais. Este trabalho sumariza os principais aspectos da contaminação ambiental por interferentes endócrinos e o potencial de uso dos processos Fenton como processos oxidativos avançados na remoção destes micropoluentes.

**Palavras-chave:** Processos oxidativos avançados; recursos hídricos; interferentes endócrinos.

\* Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Caixa Postal 6154, CEP: 13084-971, Campinas-SP, Brasil.

✉ [marianaroberto@gmail.com](mailto:marianaroberto@gmail.com)

DOI: [10.5935/1984-6835.20120056](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20120056)

## Processos Fenton como Alternativa na Remoção de Interferentes Endócrinos e outros Micropoluentes Ambientais

Mariana Roberto Gama

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Caixa Postal 6154, CEP: 13084-971, Campinas-SP, Brasil.

\* [marianaroberto@gmail.com](mailto:marianaroberto@gmail.com)

*Recebido em 31 de julho de 2012. Aceito para publicação em 6 de setembro de 2012*

1. Introdução
2. Interferentes endócrinos
  - 2.1. Fontes dos interferentes endócrinos no ambiente
  - 2.2. Efeitos dos interferentes endócrinos observados em organismos
3. Alternativas na remoção de interferentes endócrinos e outros contaminantes ambientais
  - 3.1. Processos oxidativos avançados
  - 3.2. Os processos Fenton
  - 3.3. Vantagens e limitações dos processos Fenton
4. Processos Fenton na degradação de interferentes endócrinos
5. Conclusões

### 1. Introdução

Nas últimas décadas, com o aprimoramento de técnicas analíticas que permitiram a detecção e a quantificação de substâncias em nível traço, houve um aumento de substâncias identificadas em águas, bem como a descoberta de diversos micropoluentes em ambientes aquáticos. Esses micropoluentes, chamados de contaminantes emergentes, estão presentes em concentrações da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ .<sup>1,2</sup>

De maneira geral, os diversos

contaminantes emergentes são substâncias associadas à industrialização, à agricultura e ao consumo, diretamente relacionado ao aumento populacional.<sup>3</sup> A tabela 1 apresenta alguns dos contaminantes emergentes encontrados frequentemente no ambiente, geralmente em grandes centros urbanos.

Infelizmente, a legislação brasileira vigente não estabelece limites seguros para contaminantes emergentes, já que estes passaram a ser detectados no ambiente recentemente e a legislação se refere a contaminantes identificados há muitos anos atrás. Entretanto, esforços nos setores de pesquisa e governamentais estão sendo realizados no sentido da atualização das

normas ambientais atualmente disponíveis.

Recentemente, as áreas de estudo estão voltadas para a ocorrência destes contaminantes no ambiente, os efeitos

deletérios produzidos em organismos a eles expostos e seus métodos de remoção, frente às alternativas disponíveis.<sup>4</sup>

**Tabela 1.** Principais contaminantes aquáticos considerados emergentes<sup>5,6</sup>

CLASSES	COMPOSTOS MAJORITÁRIOS
<b>Produtos de desinfecção</b>	Bromatos, tri-halometanos, ácido tricloroacético
<b>Substâncias inorgânicas</b>	Arsênio, chumbo, cobre, selênio, tálio
<b>Compostos orgânicos</b>	Acrilamidas, benzopirenos, dioxinas, clorobenzenos, lindano, alquilfenóis
<b>Fármacos</b>	Diversas classes terapêuticas
<b>Produtos de higiene pessoal</b>	Fragrâncias, triclosan, agentes de proteção solar
<b>Hormônios</b>	Etinilestradiol, estrona, dietilestilbestrol, fitoestrógenos
<b>Agentes para tratamento de água</b>	Cloraminas, dióxido de cloro

## 2. Interferentes endócrinos

O termo interferente endócrino, do inglês *endocrine disruptor*, começou a ser empregado na década de 90, por Colborn, para denominar substâncias químicas presentes no ambiente, capazes de se acumular no solo e nos sedimentos dos rios, contaminar a cadeia alimentar, se ligar a receptores endócrinos e promover alterações na síntese, secreção, metabolismo ou ação hormonais de organismos.<sup>7</sup> Atualmente, o Programa Internacional de Segurança Química (*International Programme on Chemical Safety*, IPCS) define formalmente interferente endócrino como “substâncias ou misturas presentes no ambiente capazes de interferir no sistema endócrino, causando efeitos adversos em um organismo intacto ou em sua prole”.<sup>8</sup>

Muitas substâncias químicas, algumas naturais e outras sintéticas, foram identificadas como interferentes da atividade endócrina em organismos, inclusive em humanos.<sup>9</sup> São citados como interferentes endócrinos diversas classes de pesticidas, conservantes, alguns surfactantes, plastificantes, medicamentos, produtos de higiene e cuidado pessoal, hormônios naturais e sintéticos, entre outros.<sup>10</sup> A tabela

2 mostra os principais interferentes endócrinos conhecidos descritos na literatura.

### 2.1. Fontes dos interferentes endócrinos no ambiente

A origem de interferentes endócrinos no ambiente pode ser dividida em fontes pontuais e não-pontuais. As fontes pontuais incluem descarga de esgotos municipal e industrial, efluentes da pecuária, lixiviação de aterros e liberação de esgoto doméstico. Já as fontes não-pontuais incluem descarte da agricultura, lixiviação de asfalto em regiões urbanizadas e deposições atmosféricas. Independentemente da origem dos interferentes endócrinos, os compartimentos aquáticos são o destino final destes contaminantes no ambiente.<sup>4,12,13</sup>

A presença de interferentes endócrinos em alimentos e água potável já foi descrita.<sup>14,15</sup> Outras fontes conhecidas são produtos de higiene pessoal, cosméticos, brinquedos, embalagens plásticas e até mesmo em material particulado atmosférico. Estima-se que cerca de 90% dessas substâncias sejam absorvidas por via digestiva, embora também seja possível o contato por meio das vias respiratória e

cutânea.<sup>11</sup>

**Tabela 2.** Principais interferentes endócrinos conhecidos<sup>11</sup>

<b>Ftalatos</b>	<b>Pesticidas</b>	<b>Fitoestrógenos</b>
<b>Alquilfenóis</b>	DDT	Isoflavonas
Octilfenol	Atrazina	Lignanas
Nonilfenol	Lindano	<b>Estrógenos sintéticos</b>
<b>Organoclorados</b>	<b>Bifenilas policloradas</b>	Dietilestilbestrol
<b>Parabenos</b>	<b>Bisfenóis</b>	17 $\alpha$ -etinilestradiol
Metilparabeno	Bisfenol A	<b>Estrógenos naturais</b>
Etilparabeno	<b>Hidrocarbonetos policíclicos</b>	17 $\beta$ -estradiol
Benzilparabeno	<b>aromáticos</b>	Estrona

## 2.2. Efeitos dos interferentes endócrinos observados em organismos

Os compostos interferentes endócrinos não apresentam uma estrutura química específica, mas são capazes de promover efeitos biológicos nos organismos expostos, principalmente sobre o sistema regulador endócrino.<sup>16,17</sup> Foi observado que, mesmo em concentrações da ordem de 1,0 ng L<sup>-1</sup>, os interferentes endócrinos já são capazes de promover efeitos biológicos em organismos. Entretanto, esse valor ainda é alvo de discussão por parte dos pesquisadores, tendo em vista que outros fatores individuais, fenotípicos e genotípicos, bem como o tempo de exposição, podem interferir no surgimento e intensidade dos efeitos biológicos.<sup>10</sup>

Entre os vários efeitos provocados em humanos descritos na literatura, os mais importantes incluem alterações na função reprodutiva, baixa contagem de células reprodutivas masculinas e infertilidade, crescimento celular desordenado e aumento da incidência de diferentes formas de câncer.<sup>18</sup> São também descritas alterações metabólicas como obesidade, diabetes e outros desvios de metabolismo.<sup>19</sup> Outros efeitos relatados incluem bioacumulação e toxicidade crônica.<sup>8</sup>

Em organismos aquáticos diretamente expostos a estas substâncias, foram descritos

efeitos como feminização de indivíduos machos, prejuízo em funções reprodutivas e embrionárias, e alterações nos ciclos de vida dos organismos expostos.<sup>20,21</sup>

## 3. Alternativas na remoção de interferentes endócrinos e outros contaminantes ambientais

A preocupação na manutenção dos recursos naturais é especialmente importante no caso da água. Dessa maneira, é necessária a aplicação de métodos viáveis do ponto de vista tecnológico e econômico no tratamento e reutilização deste recurso. Algumas das tecnologias atualmente disponíveis para o tratamento de água são mostradas na tabela 3.

De modo geral, os processos físicos envolvem transferência de fase, o que exige um posterior tratamento do contaminante. Já os processos biológicos, hoje amplamente utilizados por serem de baixo custo, requerem um longo tempo de tratamento do efluente e podem receber contaminantes que não são passíveis de degradação pelos micro-organismos envolvidos, fazendo com que permaneçam como contaminantes ativos nas lagoas de tratamento.

Os métodos convencionais disponíveis atualmente para o tratamento de água são incapazes de remover alguns contaminantes

orgânicos persistentes. A eficácia na remoção de interferentes endócrinos hormonais por processos convencionais em estações de tratamento é frequentemente questionada, pois sabe-se que alguns interferentes endócrinos retornam ao sistema de distribuição de água tratada em concentrações da ordem de  $\text{ng L}^{-1}$ , suficientes para promover os efeitos deletérios conhecidos.<sup>22</sup> Carballa e colaboradores<sup>23</sup> mostraram que a remoção de alguns

fármacos em tratamentos primários de esgoto chega a valores máximos de 60% para compostos altamente hidrofóbicos, sendo que a média de remoção não alcançou 35% para todos os outros fármacos testados.

Assim, são procuradas alternativas mais eficazes aplicadas em estações de tratamento de efluentes e de água, frente aos tratamentos convencionais atualmente utilizados.

**Tabela 3.** Métodos convencionais de tratamento de água

Tratamentos Físicos	Tratamentos Químicos
Adsorção por carvão ativado	Catálise
Centrifugação	Hidrólise
Destilação	Neutralização
Filtração	Oxidação
Floculação	Redução
Sedimentação	Precipitação
Ultrafiltração	Fotólise
Eletrodialise	Ozonólise
Troca iônica	Tratamentos Biológicos
Adsorção em material polimérico	Lodo ativado
Osmose reversa	Lagoa aerada
Arraste a ar	Tratamento enzimático
Extração líquido-líquido	Digestão anaeróbia

### 3.1. Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (tabela 4) são reconhecidos como uma importante possibilidade para o tratamento de efluentes contendo interferentes endócrinos

persistentes no ambiente.<sup>24-27</sup> Estes processos geralmente empregam radiação ultravioleta ou visível, catálise metálica, ozônio, peróxido de hidrogênio, ou combinações destes, e exploram a característica de produzir radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), espécies fortemente oxidativas.<sup>28</sup>

**Tabela 4.** Principais processos oxidativos avançados aplicados atualmente

<b>Ozonização</b>	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_3/\text{UV}$ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
<b>Fotólise de <math>\text{H}_2\text{O}_2</math></b>	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
<b>Reagente de Fenton</b>	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$
<b>Foto-Fenton</b>	$\text{Fe}^{2+}$ ou $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
<b>Fotocatálise</b>	$\text{TiO}_2/\text{UV}$ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

O radical hidroxila formado, uma espécie altamente reativa e não-seletiva, oxida uma

grande variedade de compostos orgânicos, levando-os à água, dióxido de carbono e íons

inorgânicos.<sup>29</sup> De modo geral, a oxidação dos alvos leva à redução da toxicidade dos mesmos, embora subprodutos de reação mais tóxicos que os parentais também possam ser gerados.

A estrutura do contaminante orgânico rege o tipo de reação que ocorre com o radical hidroxila. Podem ocorrer reações como abstração de átomos de hidrogênio, adições eletrofílicas em moléculas insaturadas ou aromáticas, transferência eletrônica, quando as duas primeiras reações não são favorecidas, e finalmente, reações radical-radical, que são indesejadas pois podem consumir os radicais hidroxilas gerados durante a reação.<sup>30</sup>

### 3.2. Os processos Fenton

Dentre os processos oxidativos avançados conhecidos, destaca-se o processo Fenton. A história deste processo data de 1894, quando H. J. Fenton relatou que o peróxido de hidrogênio poderia ser ativado por íons ferro na oxidação do ácido tartárico.<sup>31</sup>

O fundamento do processo está baseado na formação de radicais hidroxila provenientes da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio, em meio ácido, segundo a eq. (1).<sup>32</sup>

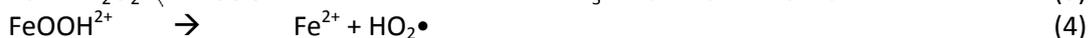
Na ausência de um substrato alvo, o radical hidroxila, formado na reação anterior, oxida outro íon  $\text{Fe}^{2+}$  e dá origem aos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e hidroxila, como mostra a eq. (2).

Os íons  $\text{Fe}^{3+}$  formados podem decompor  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$ , de acordo com as eq. (3) - (7). É importante ressaltar que estas reações são dependentes do baixo valor de pH do meio, tendo em vista a exigência de íons  $\text{H}^+$  no meio de reação.<sup>30</sup>

A formação do radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2\bullet$ ) é indesejada, pois o potencial de redução da espécie  $\text{HO}_2\bullet$  é menor que da espécie  $\bullet\text{OH}$ . Esse fato ocorre quando  $\text{H}_2\text{O}_2$  está em excesso no meio: a velocidade da reação entre  $\text{Fe}^{2+}$  e peróxido (eq. 1) é menor que a velocidade da reação de sequestro do radical hidroxila pela molécula de peróxido (eq. 7), sendo esta última, portanto, preferencial.<sup>33</sup> Qualquer reação concomitante a principal (eq. 1), que diminua a disponibilidade de radicais hidroxila no meio, reduz a degradação do substrato alvo, limitando a eficiência do processo Fenton.

O processo Fenton já foi utilizado na degradação de muitos contaminantes ambientais persistentes como clorofenóis, clorobenzenos, halometanos, aminas, entre outros. Entretanto, muitas moléculas ainda são resistentes ao tratamento oxidativo como cetonas, alguns álcoois, parafinas, etc.<sup>34,35</sup>

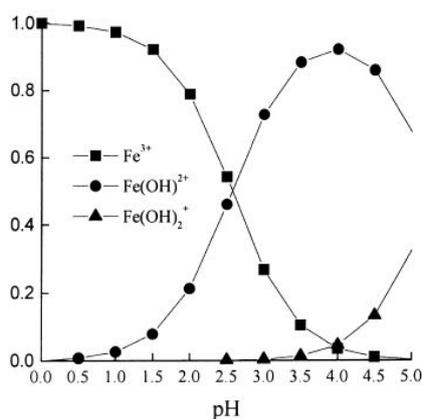
O uso de radiação nas regiões de UV ou visível potencializa o processo Fenton e, conseqüentemente, a degradação de compostos orgânicos.<sup>32</sup> O então denominado processo foto-Fenton promove formação adicional de radicais hidroxila e íons  $\text{Fe}^{2+}$  por meio da irradiação do aquocomplexo de ferro disponível no meio, como representado pelas eq. (8) e (9).



Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  produzidos na eq. (9) voltam a ser oxidados na reação de Fenton, formando um ciclo  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , o que aumenta a extensão do processo oxidativo avançado.

Quando em solução aquosa, os íons ferro estão na forma de aquocomplexos, cujas proporções dependem da faixa de pH do meio e da presença de outros ligantes.

Variações no valor de pH promovem hidrólise dos aquocomplexos, formando diferentes espécies hidroxiladas (Figura 1). Por exemplo, em baixos valores de pH, os aquocomplexos  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  são predominantes e representados simplificadaamente por  $\text{Fe}^{3+}$ , enquanto que a espécie hidroxilada  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  é majoritária em pH 4,0.



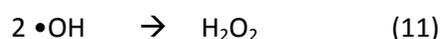
**Figura 1.** Distribuição de espécies de  $\text{Fe}^{3+}$  em meio aquoso, de acordo com o pH (adaptado da ref. 36)

Cada uma das espécies hidroxiladas de ferro possui um espectro de absorção diferente e a irradiação destas espécies resulta em diferentes rendimentos quânticos de formação de  $\bullet\text{OH}$ , ou seja, quando irradiadas, cada espécie gera uma quantidade diferente de radicais  $\bullet\text{OH}$ .<sup>36</sup> Em geral, a absorvidade das espécies hidroxiladas se estende até o comprimento de onda na região do visível, o que permite a utilização de irradiação solar na geração de radicais hidroxila.<sup>30,36</sup>

Concomitantemente ao processo foto-Fenton, a radiação pode promover a fotólise do peróxido de hidrogênio, gerando dois radicais hidroxila, mostrado pela eq. (10). Entretanto, a contribuição desta reação no processo foto-Fenton é limitada, visto que a absorvidade do peróxido de hidrogênio é muito baixa (cerca de  $20 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  em 254 nm e desaparece acima de 350 nm). Além disso, a contribuição da fotólise depende de fatores como alta concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,

baixa concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  no meio e fonte de irradiação.

A recombinação de radicais hidroxila formados regenerando o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ocorrer, segundo a eq. (11), embora esta reação seja pouco importante para a redução da disponibilidade de  $\bullet\text{OH}$ .<sup>29,30</sup>



Lofrano e colaboradores<sup>37</sup> compararam os processos Fenton, foto-Fenton e fotocatalise na oxidação do catecol, um contaminante ambiental orgânico. Os autores avaliaram a porcentagem de mineralização alcançada e a redução na aromaticidade, observada por meio da intensidade do sinal do espectro de absorção em 280 nm. A fotocatalise promoveu uma pequena redução na mineralização e na aromaticidade das

amostras do contaminante, enquanto que a aplicação do processo foto-Fenton levou à quase completa degradação do catecol, visualizada pela alta mineralização e pela significativa redução na aromaticidade da amostra.

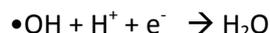
### 3.3. Vantagens e limitações dos processos Fenton

É possível salientar vantagens do processo Fenton, como reagentes de baixo custo e ambientalmente seguros – por exemplo o ferro, que é atóxico e abundante na natureza, e o peróxido, que é de fácil manuseio e se decompõe em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. O uso destes reagentes facilita a combinação dos processos Fenton a processos biológicos.<sup>38</sup> Não há limitações de transferência de massa devido à natureza homogênea da reação e a remoção de compostos recalcitrantes é fácil. Além disso, a oxidação é eficiente em condições brandas de reação, que incluem temperatura e pressão ambientais, simplificando a aplicação do processo.<sup>39,40</sup>

Por outro lado, a presença de alguns íons inorgânicos como cloreto, sulfato e fosfato, por exemplo, pode causar a complexação do íon ferro ou agir como sequestrante de radicais hidroxila.<sup>41</sup> A quantidade de matéria orgânica presente no meio também pode reduzir a eficiência do processo oxidativo,<sup>42</sup> assim como é geralmente observada a interferência da matriz onde estão os micropoluentes a serem degradados.<sup>43</sup>

Uma das grandes limitações dos processos Fenton é a estreita faixa de pH de maior eficiência de reação. Embora os processos Fenton apresentem maior eficiência em valores de pH entre 2,5 e 3,0, a viabilidade da reação ainda pode ser observada em valores de pH próximos a 5,0 ou maiores.<sup>38</sup> Em valores altos de pH, o íon Fe<sup>3+</sup> pode precipitar na forma de sua espécie hidroxilada Fe(OH)<sub>3</sub>, que é pouco solúvel em água, levando à diminuir a interação do íon com peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, a produção

de radicais •OH.<sup>44</sup> Ao contrário, em valores muito baixos de pH, a alta concentração de íon H<sup>+</sup> pode promover o sequestro de radicais •OH e reduzir a eficiência da reação, de acordo com a eq. (12).<sup>45</sup> Além disso, o Fe<sup>3+</sup>, espécie predominante em pH próximo a 2,0, apresenta baixa absorvidade, não contribuindo para a geração de radicais •OH.



$$k_{12} = 7,0 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (12)$$

A limitação da faixa de pH tem sido contornada com a utilização de complexos orgânicos de ferro, como aqueles formados por oxalato e citrato. Tais complexos permitem a estabilização do ferro em uma faixa de pH mais ampla do que a conhecida e estendem a faixa de absorção de radiação para a região do visível.<sup>46</sup> Além disso, moléculas como ciclodextrinas, que são capazes de complexar o íon ferro, foram descritas como uma interessante alternativa na minimização dos efeitos de precipitação apresentados pelo íon ferro sob altos valores de pH.<sup>47</sup>

## 4. Processos Fenton na degradação de interferentes endócrinos

Os processos Fenton são atualmente empregados na degradação das mais diferentes classes de interferentes endócrinos, embora remoções em grandes escalas ainda sejam escassas.

Klamerth e colaboradores<sup>48</sup> demonstraram a eficiência dos processos Fenton na degradação de diferentes interferentes endócrinos, utilizando luz solar na degradação. Este procedimento mostrou a viabilidade do uso de recursos naturais e amplamente disponíveis, como a irradiação solar, na recuperação de outros recursos naturais, no caso, a água.

Li e colaboradores<sup>42</sup> mostraram que os processos Fenton são capazes de degradar diferentes classes de fármacos (anti-hipertensivos, antimicrobianos, estimulantes do sistema nervoso central), coletados em amostras de efluentes, chegando a 100% de remoção na maior parte dos casos. Anteriormente, a viabilidade dos processos Fenton na degradação de compostos farmacêuticos em efluentes já havia sido mostrada.<sup>49</sup>

Compostos altamente lipofílicos necessitam ser removidos, já que a (bio)acumulação ambiental em solos e compartimentos aquáticos é rapidamente alcançada. O inseticida piretroide esfenvalerato foi totalmente degradado após 120 minutos de reação sob irradiação por UV na presença de íons ferro em solução aquosa. Neste caso, o processo foto-Fenton levou à remoção total deste contaminante lipofílico, sob condições experimentais brandas, o que não havia sido alcançado por outros métodos anteriormente avaliados, como hidrólise e fotólise.<sup>50</sup>

A aplicação de processos Fenton na remoção de herbicidas e outras substâncias usadas no controle de pragas ambientais já foi amplamente relatada na literatura.<sup>51-54</sup> No caso dos herbicidas, a maior ocorrência e acumulação se dão em solos, pois estas substâncias são altamente lipofílicas. No entanto, a lixiviação do solo por água de chuva, marés, ou ainda, mudança no leito de rios, pode provocar o arraste dos herbicidas para os compartimentos aquáticos, o que levaria à contaminação dos mesmos e a necessidade de remoção dos herbicidas de ambientes aquáticos.

## 5. Conclusões

A aplicação dos processos Fenton como alternativa para a remoção de contaminantes ambientais deve ser mais bem avaliada em escalas maiores que as comumente testadas, avaliando-se a possibilidade de transferência para escalas reais de tratamento de efluentes

e água para consumo humano.

A disponibilidade de íons ferro e de peróxido de hidrogênio, bem como o aumento da eficiência sob irradiação, fazem dos processos Fenton excelentes métodos a serem usados para a remoção de contaminantes ambientais, especialmente em países ensolarados como o Brasil. No Brasil a energia solar, disponível na maior parte do ano, poderia ser aproveitada para aumentar as taxas de remoção de interferentes endócrinos e de outros micropoluentes.

A avaliação da toxicidade das substâncias geradas durante o processo deve ser verificada, a fim de não se produzir subprodutos mais tóxicos que os micropoluentes parentais.

## Agradecimentos

À Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira, do Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, campus Araraquara, pela orientação e valiosas sugestões. À Capes, pelo auxílio financeiro concedido.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Kvanli, D. M.; Marisetty, S.; Anderson, T. A.; Jackson, W. A.; Morse, A. N. *Water, Air, Soil Pollut.* **2008**, *188*, 31. [[CrossRef](#)]
- <sup>2</sup> Wells, M. J. M.; Morse, A.; Bell, K. Y.; Pellegrin, M. L.; Fono, L. J. *Water Environ. Res.* **2009**, *81*, 2211. [[CrossRef](#)]
- <sup>3</sup> Blasto, C.; Picó, Y. *Trends Anal. Chem.* **2009**, *28*, 745. [[CrossRef](#)]
- <sup>4</sup> Bolong, N.; Ismail, A. F.; Salim, M. R.; Matsuura, T. *Desalination* **2009**, *239*, 229. [[CrossRef](#)]
- <sup>5</sup> Eljarrat, E.; Barceló, D. *Trends Anal. Chem.* **2003**, *22*, 655. [[CrossRef](#)]
- <sup>6</sup> Sítio da United States Environmental Protection Agency, Drinking water contaminants. Disponível em:

- <<http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html>>. Acesso em: 07 julho 2012.
- <sup>7</sup> Colborn, T.; Saal, S. V.; Soto, A. M. *Environ. Health Perspect.* **1993**, *101*, 378. [[PubMed](#)]
- <sup>8</sup> Fontenelle, E. G. P.; Martins, M. R. A.; Quidute, A. R. P.; Montenegro Junior, R. M. *Arq. Bras. Endocrinol.* **2010**, *54*, 6. [[CrossRef](#)]
- <sup>9</sup> Kuster, M.; Azevedo, D. A.; López de Alda, M. J.; Aquino Neto, F. R.; Barceló, D. *Environ. Int.* **2009**, *35*, 997. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>10</sup> Richardson, S. D.; Ternes, T. A. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 3807. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>11</sup> Bila, D. M.; Dezotti, M. *Quím. Nova* **2007**, *30*, 651. [[CrossRef](#)]
- <sup>12</sup> Ternes, T. A.; Stumpf, M.; Mueller, J.; Haberer, K.; Wilken, R. D.; Servos, M. *Sci. Total Environ.* **1999**, *225*, 81. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>13</sup> Ghiselli, G.; Jardim, W. F. *Quím. Nova* **2007**, *30*, 695. [[CrossRef](#)]
- <sup>14</sup> Bedding, N. D.; McIntyre, A. E.; Perry, R.; Lester, J. N. *Sci. Total Environ.* **1982**, *25*, 143. [[CrossRef](#)]
- <sup>15</sup> Hartmann, S.; Lacorn, M.; Steinhart, H. *Food Chem.* **1998**, *62*, 7. [[CrossRef](#)]
- <sup>16</sup> Bledzka, D.; Gryglik, D.; Miller, J. S. *J. Photochem. Photobiol. A* **2009**, *203*, 131. [[CrossRef](#)]
- <sup>17</sup> Li, C.; Li, X. Z.; Gahan, N.; Gao, N. Y. *Water Res.* **2008**, *42*, 109. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>18</sup> Caliman, F. A.; Gavrilescu, M. *Clean-Soil Air Water* **2009**, *37*, 277. [[CrossRef](#)]
- <sup>19</sup> Newbold, R. R.; Padilla-Banks, E.; Jefferson, W. N. *Mol. Cell. Endocrinol.* **2009**, *304*, 84. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>20</sup> Harmon, S. M. *Water Environ. Res.* **2009**, *81*, 2030. [[CrossRef](#)]
- <sup>21</sup> Jukowsky, J. A.; Watzin, M. C.; Leiter, J. C. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2008**, *81*, 230. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>22</sup> Janex-Habibi, M.; Huyard, A.; Esperanza, M.; Bruchet, A. *Water Res.* **2009**, *43*, 1565. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>23</sup> Carballa, M.; Omil, F.; Lema, J. M. *Water Res.* **2005**, *39*, 4790. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>24</sup> Klavarioti, M.; Mantzavinos, D.; Kassinis, D. *Environ. Int.* **2009**, *35*, 402. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>25</sup> Liu, Z. H.; Kanjo, Y.; Mizutani, S. *Sci. Total Environ.* **2009**, *407*, 731. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>26</sup> Melo, S. A. S.; Trovó, A. G.; Bautitz, I. R.; Nogueira, R. F. P. *Quím. Nova* **2009**, *32*, 188. [[CrossRef](#)]
- <sup>27</sup> Zhao, Y.; Hu, J.; Jin, W. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 5277. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>28</sup> Haber, F.; Weiss, J. *Proc. Roy. Soc. London A* **1934**, *147*, 332.
- <sup>29</sup> Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 671. [[CrossRef](#)]
- <sup>30</sup> Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; Silva, M. R. A.; Villa, R. D.; Oliveira, M. C. *Quím. Nova* **2007**, *30*, 400. [[CrossRef](#)]
- <sup>31</sup> Fenton, H. J. H. *J. Chem. Soc.* **1894**, *65*, 899. [[CrossRef](#)]
- <sup>32</sup> Pignatello, J. J. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 944. [[CrossRef](#)]
- <sup>33</sup> Jiang, C.; Pang, S.; Ouyang, F.; Ma, J.; Jiang, J. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *174*, 813. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>34</sup> Bautista, F.; Mohedano, A. F.; Casas, J. A.; Zazo, J. A.; Rodriguez, J. J. *J. Chem. Technol. Biot.* **2008**, *83*, 1323. [[CrossRef](#)]
- <sup>35</sup> Pera-Titus, M.; Garcia-Molina, V.; Baños, M. A.; Gimenez, J.; Esplugas, S. *Appl. Catal. B* **2004**, *47*, 219. [[CrossRef](#)]
- <sup>36</sup> Feng, W.; Nansheng, D. *Chemosphere* **2000**, *41*, 1137. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>37</sup> Lofrano, G.; Rizzo, L.; Grassi, M.; Belgiorno, V. *Desalination* **2009**, *249*, 878. [[CrossRef](#)]
- <sup>38</sup> Abdul, J. M.; *Doctoral Philosophy Thesis*, University of Technology, Sidney, Australia, 2010. [[Link](#)]
- <sup>39</sup> Bigda, R. J. *Chem. Eng. Prog.* **1995**, *91*, 62.
- <sup>40</sup> Pignatello, J. J.; Oliveros, E.; MacKay, A. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2006**, *36*, 1. [[CrossRef](#)]
- <sup>41</sup> De Laat, J.; Le, G. T.; Legube, B. *Chemosphere* **2004**, *55*, 715. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>42</sup> Li, W.; Nanaboina, V.; Zhou, Q.; Korshin, G. V. *Water Res.* **2012**, *46*, 403. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>43</sup> Trovó, A. G.; Melo, S. A. S.; Nogueira, R. F. P. *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, *198*, 215. [[CrossRef](#)]
- <sup>44</sup> Safarzadeh-Amiri, A.; Bolton, J. R.; Cater, S. R. *J. Adv. Oxid. Technol.* **1996**, *1*, 18.
- <sup>45</sup> Spinks, J. W. T.; Woods, R. J.; *An introduction to radiation chemistry*, 3a. ed., John Wiley: New York, 1990. [[Link](#)]

- <sup>46</sup> Zuo, Y.; Hoigné, J. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 1014. [[CrossRef](#)]
- <sup>47</sup> Lindsey, M. E., Xu, G., Lu, J., Tarr, M. A. *Sci. Total Environ.* **2003**, *307*, 215. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>48</sup> Klamerth, N.; Miranda, N.; Malato, S.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A. R.; Maldonado, M. I.; Coronado, J. M. *Catal. Today* **2009**, *144*, 124. [[CrossRef](#)]
- <sup>49</sup> Tekin, H.; Bilkay, O.; Ataberk, S. S.; Balta, T. H.; Ceribasi, I. H.; Sanin, F. D.; Dilek, F. B.; Yetis, U. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *136*, 258. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>50</sup> Colombo, R.; Ferreira, T. C. R.; Alves, S. A.; Lanzas, M. R. V. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *198*, 370. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>51</sup> Garcia-Segura, S.; Almeida, L. C.; Bocchi, N.; Brillas, E. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *194*, 109. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>52</sup> Mackulak, T.; Prousek, J.; Svorc, L. *Monatsh. Chem.* **2011**, *142*, 561. [[CrossRef](#)]
- <sup>53</sup> Santos, M. S. F.; Alves, A.; Madeira, L. M. *Chem. Eng. J.* **2011**, *175*, 279. [[CrossRef](#)]
- <sup>54</sup> Conte, L. O.; Farias, J.; Albizzi, E. D.; Alfano, O. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 4181. [[CrossRef](#)]