



Universidade Federal
de São João del-Rei

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI – CAMPUS ALTO
PARAOPEBA**

ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS E BIOTECNOLOGIA

LORAYNE TAYNE DUTRA FELIX

**DEGRADAÇÃO DO INSETICIDA TIAMETOXAM PELO
MÉTODO SONO-FENTON UTILIZANDO COMO FONTE DE
FERRO A ESCÓRIA DE ACIARIA**

Ouro Branco

2021

LORAYNE TAYNE DUTRA FELIX

**DEGRADAÇÃO DO INSETICIDA TIAMETOXAM PELO
MÉTODO SONO-FENTON UTILIZANDO COMO FONTE DE
FERRO A ESCÓRIA DE ACIARIA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia da Universidade Federal de São João del-Rei, Campus Alto Paraopeba, como parte das exigências para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr^a. Ana Claudia Bernardes Silva

Coorientador: Prof. Dr. Edson Romano Nucci

Ouro Branco

2021

RESUMO

A agricultura convencional atual é extremamente dependente do uso de agrotóxicos, inseticidas e herbicidas em geral visto que estes otimizam a produção agrícola mediante a eliminação das pragas que podem, porventura, prejudicar o desenvolvimento da lavoura. Entretanto, o uso indiscriminado desses produtos químicos representa um risco potencial à saúde humana, ao meio ambiente e à toda biota presente nele, pois possuem boa persistência e baixa biodegradabilidade. Dentre os grupos químicos mais utilizados pelo sistema agrícola destaca-se o grupo dos neonicotinoides, o qual faz parte o inseticida tiametoxam. Apenas no Brasil, o tiametoxam é utilizado como ingrediente ativo em 25 formulações e mediante pesquisa sistêmica em bancos de dados como o *PubMed* e o *Web of Science* foi possível constatar a presença do mesmo em eventos que resultam em instabilidade genética, danos a diversos organismos como as abelhas, culminando em desestruturação de colmeias e morte da população, às minhocas, minimizando às taxas de reprodução, aos peixes do Nilo, causando toxicidade hepática, além de sua persistência no solo e águas superficiais ter se mostrado prejudicial aos organismos parte de tais ecossistemas. As pesquisas realizadas mostraram a necessidade de busca por mecanismos sustentáveis capazes de degradar o composto químico em questão. Os processos oxidativos avançados (POA) representam uma boa opção na degradação de diversos compostos orgânicos, tal como o tiametoxam, uma vez que diferentemente de outros métodos de degradação conseguem leva-los a completa mineralização. Destaca-se, entre os POA, o processo Sono Fenton que é uma variação do processo Fenton convencional combinado ao banho de ultrassom, este, por sua vez, cria o ambiente oxidativo responsável pela degradação das moléculas de interesse. No processo Sono Fenton os radicais hidroxila são gerados pela decomposição do H_2O_2 na presença de íons $Fe(II)$ e para deixar o processo de degradação de compostos orgânicos, tal como o tiametoxam, o mais sustentável possível é possível usar fontes de ferro das mais diversas origens, até mesmo subprodutos de indústrias dos mais diversos ramos que, muitas vezes, são descartados no meio ambiente de forma errônea. A escória de aciaria, por exemplo, é um dos subprodutos de maior volume gerados pelas siderúrgicas e apresenta por volta de 25 a 68% de ferro em sua composição. Como alternativa ao simples descarte, o uso da mesma em POAs é uma excelente alternativa no processo de degradação do tiametoxam. Para tanto, definiu-se no trabalho as melhores condições de degradação mediante um planejamento fatorial experimental, utilizando como

parâmetros o tempo de reação, concentração de H_2O_2 e massa de escória de aciaria. Além disso, avaliou-se a DQO e a ecotoxicidade dos compostos de degradação utilizando o microcrustáceo *Artemia salina*.

Palavras-chave: *Tiametoxam*, *Processos Oxidativos Avançados*, *Sono-Fenton*, *Inseticidas*, *Escória de aciaria*.

ABSTRACT

The current conventional agriculture is extremely dependent on the use of pesticides, insecticides and herbicides in general, as they optimize agricultural production by eliminating pests that may, perhaps, harm the development of the crop. However, the indiscriminate use of these chemicals represents a potential risk to human health, the environment and all biota present in it, as they have good persistence and low biodegradability. Among the chemical groups most used by the agricultural system, the neonicotinoids group stands out, which is part of the insecticide thiamethoxam. Only in Brazil, thiamethoxam is used as an active ingredient in 25 formulations and through systemic research in databases such as PubMed and Web of Science it was possible to verify its presence in events that result in genetic instability, damage to various organisms such as bees, culminating in the disruption of hives and population death, to earthworms, minimizing reproduction rates, to Nile fish, causing liver toxicity, in addition to their persistence in the soil and surface waters having been harmed to organisms that are part of such ecosystems. As researched necessary the need to search for sustainable mechanisms to degrade the chemical compound in question. Advanced oxidative processes (AOP) represent a good option for the degradation of several organic compounds, such as thiamethoxam, since, unlike other degradation methods, it manages to lead them to complete mineralization. Among the AOP, the Sono Fenton process stands out, which is a variation of the conventional Fenton process combined with the ultrasound bath, which, in turn, creates the oxidative environment responsible for the degradation of the molecules of interest. In the Sono Fenton process, hydroxyl radicals are generated by the decomposition of H_2O_2 in the presence of Fe (II) ions and to make the process of degradation of organic compounds, such as thiamethoxam, as sustainable as possible, it is possible to use different iron sources. origins, even by-products of industries from the most diverse branches that are often mistakenly discarded into the environment. Steel slag, for example, is one of the largest volume by-products generated by steel mills and contains around 25 to 68% of iron in its composition. As an alternative to simple disposal, its use in POAs is an excellent alternative in the thiamethoxam degradation process. Therefore, the best degradation conditions were defined in the work through an experimental factorial design, using as parameters the reaction time, H_2O_2 concentration and melting slag mass. Furthermore, a

COD and the ecotoxicity of the degradation compounds were evaluated using the microcrustacean *Artemia salina*.

Keywords: Thiamethoxam, Advanced Oxidative Processes, Sono-Fenton, Insecticides, steel slag.

NOMENCLATURA

Ag_2SO_4 – Sulfato de Prata

$\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ – Biftalato de Potássio

Cr – Crômio

DCCR - Delineamento Composto Central Rotacional

DOE - *Design of Experimentos*

DQO – Demanda Química de Oxigênio

H_2O - Água

H_2O_2 – Peróxido de Hidrogênio

H_2SO_4 - Ácido sulfúrico

HgSO_4 - Sulfato de mercúrio

$\text{HO}\bullet$ - Radicais Hidroxila

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - Dicromato de potássio

NaCl – Cloreto de sódio

O_2 – Oxigênio

pH – Potencial hidrogeniônico

POA – Processos Oxidativos Avançados

TiO_2 – Dióxido de titânio

US – Ultrassom

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	10
2.1 Objetivo Geral	10
2.2 Objetivos específicos	10
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3.1 Uso de Inseticidas no Brasil	11
3.3 Processos Oxidativos Avançados	16
3.3.1 Reação Fenton	17
3.3.2 Sono Fenton.....	18
3.3.2.1 O fenômeno da cavitação.....	19
3.4 Degradação do Tiametoxam por POA.....	20
3.5 Processos sonoquímicos na degradação de moléculas complexas	21
3.6 Escória de Aciaria.....	22
3.7 Planejamento Fatorial	23
4 METODOLOGIA	25
4.1 Amostras	25
4.1.1 Obtenção da escória de aciaria.....	25
4.1.2 Preparação do efluente simulado contendo o Tiametoxam	25
4.2 Determinação das melhores condições de degradação do Tiametoxam.....	25
4.3 Quantificação da demanda química de oxigênio (DQO).....	25
4.4 Testes de ecotoxicidade	27
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	28

1 INTRODUÇÃO

A agricultura convencional se mostra extremamente dependente do uso de agrotóxicos, uma vez que estes otimizam a produção agrícola mediante a eliminação das pragas que podem, porventura, prejudicar o desenvolvimento da lavoura (CARVALHO DE MARQUES et al., 2020). Entretanto, o uso indiscriminado desses produtos químicos representa um risco potencial à saúde humana, pois podem causar intoxicações graves, além de prejudicar o desenvolvimento ambiental já que possuem boa persistência e baixa biodegradabilidade e podem permanecer em águas de rios, nos solos e até mesmo se acumular com a aplicação contínua do agrotóxico em diferentes estágios de crescimento da planta e do fruto (SILVA, 2020).

Devido ao rápido mecanismo de ação e inibição do ataque de pragas e versatilidade de aplicação, um grupo químico de inseticidas que vem sendo amplamente utilizado é o dos neonicotinoides, dentre os quais se encontra o inseticida tiametoxam (SOUZA, 2019).

No Brasil, o tiametoxam é amplamente aplicado no controle de pragas em culturas de café, soja, cana-de-açúcar, citros e outros de pulverização sobre as folhas, incorporação ao solo e tratamento de sementes (SCORJA JUNIOR e RIGITANO, 2012). Além disso, é utilizado como ingrediente ativo em 25 produtos formulados de origem agrícola e dados confirmam a presença deste em casos que resultam em instabilidade genética, tais como eventos genotóxicos, mutagênicos, clastogênicos e aneugênicos (DE MORAIS, 2019).

A exposição do inseticida no ambiente se mostrou extremamente prejudicial a diversos organismos: abelhas: desestruturação das colmeias e morte da população (GRILLONE et al., 2017; GREGORC et al., 2016) minhocas: diminui a taxa de reprodução, (ALVES et al., 2013) peixes do Nilo: causa toxicidade hepática (ALBINATI, 2017), além de ter se mostrado muito prejudicial aos solos e águas superficiais (DE URZEDO et al, 2006). Sendo assim, é extremamente importante a busca por mecanismos sustentáveis capazes de degradar este composto químico.

Os processos oxidativos avançados (POA) têm ganhado destaque e seu uso vem se difundindo tanto na comunidade científica quanto no ramo industrial. O processo fundamenta-se na geração do radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$) fortemente oxidante, e permite a rápida e indiscriminada degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos,

levando-os, grande parte das vezes, à sua completa mineralização (TIBURTIUS et al., 2005). Destaca-se, entre os POA, o processo Fenton, o qual os radicais hidroxila são gerados pela decomposição do H_2O_2 na presença de íons $Fe(II)$ em meio ácido (SALGADO et al., 2009). O processo sono-Fenton é uma combinação do Fenton tradicional com ultrassom (US), o qual cria o ambiente oxidativo (AZZAPOUR et al., 2018).

Além da dificuldade no tratamento de efluentes, um outro problema observado nas indústrias é a destinação dos resíduos sólidos gerados. A escória de aciaria é um dos subprodutos de maior volume gerados pelas indústrias siderúrgicas e há inconvenientes que impedem o seu simples descarte, como: necessidade de grandes áreas para descarte, elevado custo de transporte e preparação dos sólidos, perda de materiais e agressão ao meio ambiente (COSTA et al., 2017; LOPES e LIMA, 2017; MACHADO e JOHN, 2000; GEYER, 2001). Sabendo-se que este rejeito é um potencial fonte de íon $Fe(II)$, a sua utilização em POAs é de grande valia, uma vez que pode contribuir com a resolução e/ou minimização dos dois grandes problemas citados.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Degradar o inseticida tiametoxam pelo processo sono-Fenton, utilizando a escória de aciaria, um resíduo da indústria siderúrgica, como fonte de ferro.

2.2 Objetivos específicos

- Utilizar a escória de aciaria como fonte de ferro em reações sonoquímicas tipo Fenton heterogêneo na degradação do inseticida tiametoxam e determinar as melhores condições em que isso ocorre via planejamento fatorial experimental;
- Determinar a toxicidade dos produtos da degradação do inseticida tiametoxam frente ao microcrustáceo *Artemia salina*;
- Determinar a diminuição da carga orgânica após a degradação do tiametoxam através da quantificação da demanda química de oxigênio (DQO);
- Aplicar a técnica de planejamento de experimentos;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Uso de Inseticidas no Brasil

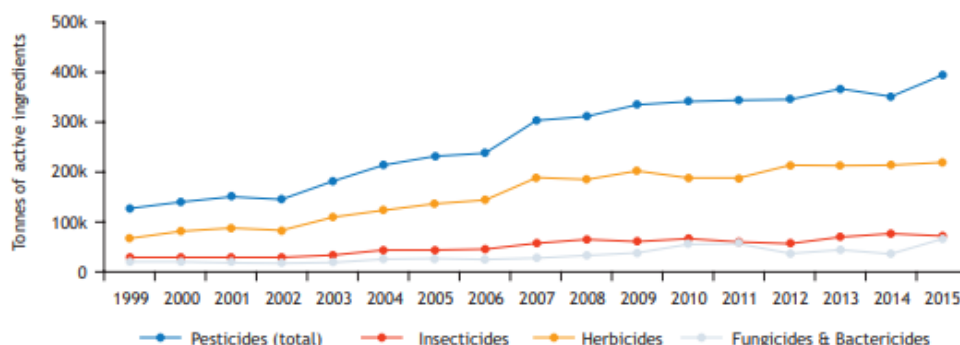
Durante grande parte do tempo, a espécie humana lutou para sobreviver como caçador e colhedor de plantas, tendo como maior dificuldade de sobrevivência a manutenção adequada de alimentos a todos. Foi somente quando a agricultura surgiu que se eliminou, definitivamente, o risco de extinção da espécie. A técnica possibilitou sucessivos e contínuos aumentos da população, o que ocorre até os dias atuais, libertou o homem da necessidade de ser nômade e permitiu o florescimento de comunidades que, com o tempo, se tornaram cidades (PATERNIANI, 2001).

Desde então, a prática da agricultura passou por sucessivas mudanças e inúmeros desenvolvimentos, visto que manter uma disponibilidade adequada de alimentos a todos ainda é um desafio e uma preocupação global. Dessa forma, a agricultura se mecanizou e a elevada demanda mundial induziu a necessidade do uso de pesticidas em geral.

O Brasil é classificado com um dos 10 países do mundo com maior economia mundial, cuja maior fonte de riqueza depende da elevada produção agrícola e agropecuária. Para manutenção desse patamar, o Brasil lidera a importação de agrotóxicos aplicados para o controle de doenças de plantas e “pragas” animais ou vegetais (DE LARA et al., 2019).

Dados da Organização para Agricultura e Alimentação das Nações Unidas (FAO) indicam um incremento no uso de pesticidas nas últimas duas décadas no Brasil (Figura 1) passando de um total de 0,13 milhão de ton/ano em 1999 para cerca de 0,4 milhão de ton/ano em 2015, que indicam compatibilidade ao crescimento de mercado na agricultura que vem ocorrendo nas últimas décadas (REMBISCHEVSKI E CALDAS, 2018).

Figura 1 - Uso de pesticidas no Brasil entre 1999 e 2015, em mil toneladas de ingrediente ativo

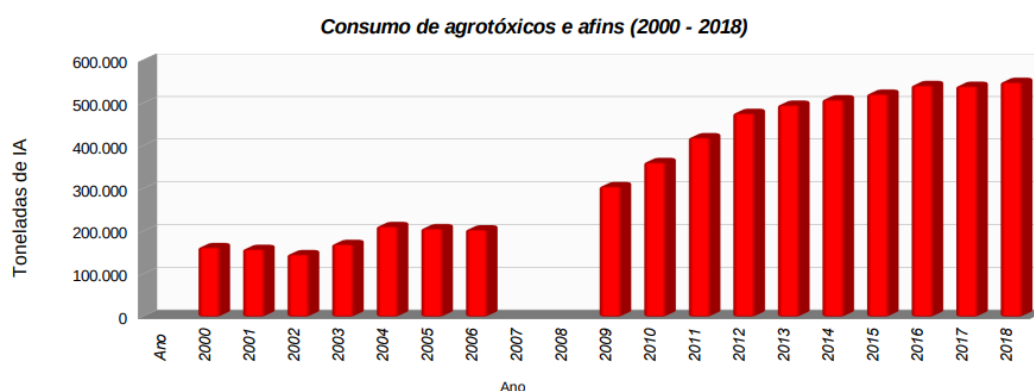


Fonte: REMBISCHEVSKI E CALDAS, 2018

Pesticidas: Pesticidas; Inseticidas: Inseticidas; Herbicidas: Herbicidas; Fungicidas e Bactericidas: Fungicidas e Bactericidas.

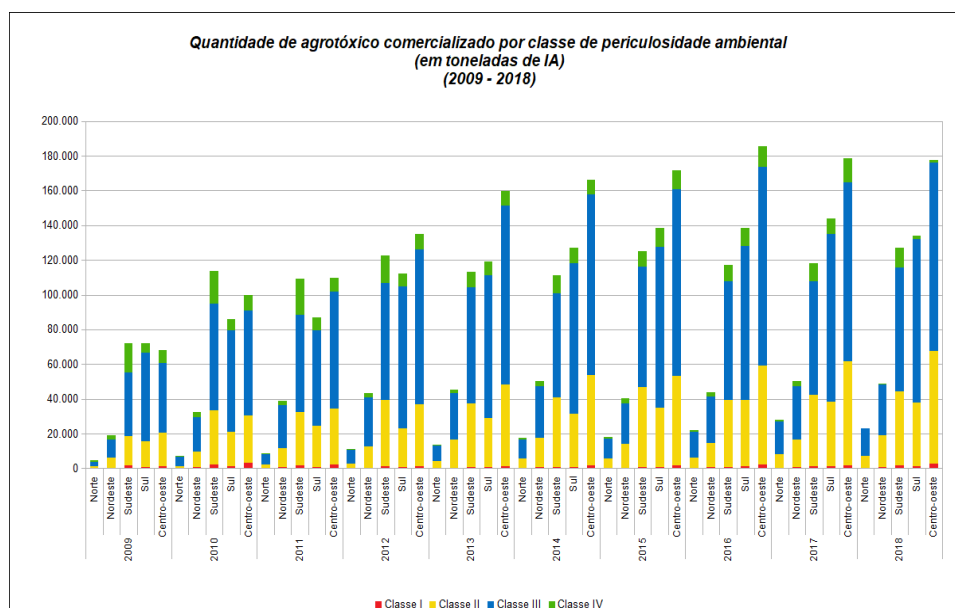
Além disso, de acordo com os dados publicados pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e recursos renováveis (IBAMA), em 2019, o consumo de agrotóxicos no Brasil cresceu substancialmente desde 2000 até 2018 (Figura 2). Ademais das quantidades totais, o crescimento do uso de ingredientes ativos utilizados e comercializados variou conforme o grau de periculosidade ambiental, nas seguintes classes: I, produto altamente perigoso; II, produto muito perigoso; III, produto perigoso; IV, produto pouco perigoso e mais de 1/23 dos ingredientes ativos são muito perigosos e/ou perigosos (Figura 3).

Figura 2 - Consumo de agrotóxicos e afins (2000 - 2018)



FONTE: IBAMA/ Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto 4.074/2002. (Dados atualizados: 03/10/2019)

Figura 3 – Quantidade de agrotóxico comercializado por classe de periculosidade ambiental (2009-2018) em todas as regiões do Brasil por tonelada de ingrediente ativo (IA)



Fonte: Relatório de Comercialização de Agrotóxicos - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA).

O uso exacerbado de pesticidas tem gerado consequências negativas em diversos âmbitos: no meio ambiente, na saúde dos trabalhadores rurais e na saúde humana além de contaminar a água, o ar, a chuva e solo dos locais de pulverização e seu entorno, por exemplo (PIGNATI et al., 2017). Os impactos vão desde alterações na composição do solo, contaminação da água e do ar e podem interferir, até mesmo, na morfologia, função e saúde dos organismos vivos terrestres e aquáticos (LOPES e ALBUQUERQUE, 2018).

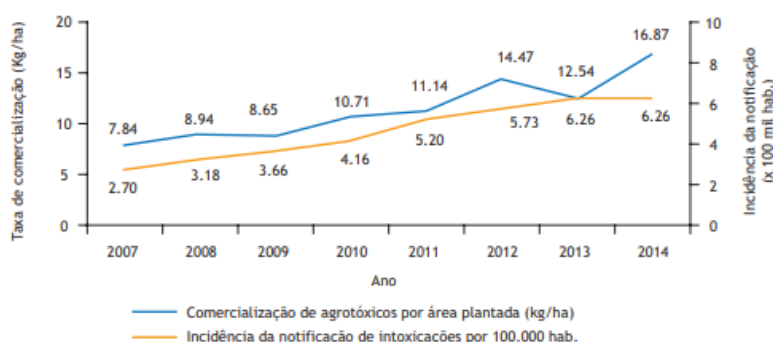
Além dos potenciais impactos ao meio ambiente, são constatados inúmeros casos de contaminação humana por agrotóxicos. Os dados mais recentes obtidos pelo Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas (SINITOX) indicam que apenas no ano de 2017 foram notificados mais de 2500 casos de intoxicação por agrotóxicos devido as mais diversas circunstâncias. Esses dados, entretanto, são relativos apenas a dados dispostos em centros de coletas de informações o que leva a crer que o número real é muito maior.

Uma pesquisa realizada pelo Departamento de Vigilância em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador, entre os anos de 2007 e 2014, mostrou que o aumento do número

de intoxicações, incluindo tentativas de suicídios, mediante o uso de agrotóxicos e pesticidas em geral teve relação direta com o aumento da taxa de comercialização desses produtos no período em estudo.

A figura 4 ilustra uma correlação dos resultados observados deste estudo.

Figura 4- Correlação entre aumento na comercialização de agrotóxicos (incluindo produtos técnicos) e número de intoxicações



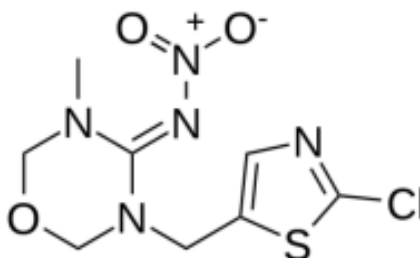
Fonte: REMBISCHEVSKI E CALDAS, 2018

Departamento de Vigilância em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador, Ministério da saúde

3.2 Tiametoxam

O tiametoxam é um inseticida neonicotinóide de segunda geração com potencial extremamente tóxico ao meio ambiente, de acordo com a NBR 6118 este pertence a classe III de agressividade ambiental (forte) (ALBINATI et al., 2017). O inseticida apresenta nome químico (3-(2-cloro-1,3-tiazol-5-ilmetil) -5-metil- [1,3,5] oxadiazinan-4-ilideno-Nnitroamina), com fórmula bruta $C_8H_{10}ClN_5O_3S$ e fórmula estrutural expressa pela figura 5, abaixo.

Figura 5 – Fórmula estrutural do neonicotinóide Tiametoxam



O inseticida apresenta grande potencial de ação em baixas concentrações e pode agir mediante dois mecanismos: por contato e sistêmico. Por contato não há penetração no tecido vegetal nem tampouco translocação no sistema vascular de plantas ao passo que no mecanismo sistêmico quando aplicado nas folhas ocorre absorção e translocação para diversas regiões das plantas. De modo similar aos demais neonicotinóides, o tiametoxam atua seletivamente no sistema nervoso dos insetos, como agonista de receptores nicotínicos da acetilcolina (SOUZA, 2017).

Por meio de uma pesquisa sistêmica realizada nos banco de dados “*Web of Science*” e “*Scholar Academic*”, durante os períodos de janeiro de 2021 à outubro de 2021, de utilizando como palavras chaves “*Thiametoxam toxicity*” foi possível constatar que os organismos mais prejudicados pela contaminação do pesticida no ambiente são as abelhas (GRELLA, 2017; GRILLONE et al., 2017; GREGORC et al., 2016), as populações de minhocas devido a minimização da taxa de reprodução das mesmas (ALVES et al., 2013), os peixes do Nilo, indicando toxicidade hepática e alterações na dinâmica de alguns processos bioquímicos (ALBINATI et al., 2020), os lagartos *Eremias argus*, agravando efeitos de desregulação endócrina, diminuindo significativamente os níveis de testosterona e prostaglandina D2 no plasma dos lagartos machos e aumentando níveis de testosterona no plasma e uma regulação positiva da expressão do receptor de andrógeno no fígado dos lagartos fêmeas (WANG et al., 2019) e a alguns invertebrados de água doce, tal como o inseto *Chironomus riparius* cujas rotas bioquímicas e metabólicas foram significativamente alteradas quando estes foram expostos a concentrações baixíssimas do pesticida em questão (SARAIVA et al., 2017).

Além disso, estudos em laboratório mostram que o inseticida pode induzir danos relevantes ao DNA de células em cultura, uma vez que podem interagir entre si culminando em estresse oxidativo ou até mesmo induzir alterações capazes de modificar o material genético (ŞENYILDIZ, KILINC e OZDEN, 2018; JAMEEL et al., 2020). Deste modo, é extremamente interessante buscar formas sustentáveis e viáveis capazes de degradar o composto químico uma vez exposto ao ambiente.

3.3 Processos Oxidativos Avançados

Nas últimas décadas os POA têm se destacado e apresentado êxito na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de tratamento efluentes como uma alternativa promissora aos tratamentos convencionais existentes (ARAÚJO et al., 2016). Os POAs se caracterizam pela geração de radicais livres, principalmente os radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), que são altamente reativos. Esses radicais são eficazes na destruição de produtos químicos orgânicos por serem eletrófilos, altamente reativos e apresentam alto potencial padrão de redução (2,73 V vs EPH), ou seja, alta capacidade oxidativa, sendo capazes de reagir de forma rápida e não seletiva com quase todos os compostos orgânicos, transformando-os em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (MARTINS et al., 2011).

As espécies oxidantes (em especial o radical hidroxila $\text{OH}\cdot$) formadas nos POAs podem ser geradas *in situ* de várias maneiras envolvendo oxidantes fortes como O_3 e H_2O_2 , utilizando semicondutores como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO), e por reações que ocorrem na presença de radiação ultravioleta (UV), conforme pode ser observado na tabela 1. Os radicais atuam mediante ataque as cadeias carbônicas dos poluentes em questão quebrando-as e, na maior parte dos casos, mineralizando-as completamente em CO_2 , água e íons inorgânicos. Em alguns casos, os compostos que não são mineralizados totalmente são transformados em compostos menos tóxicos e mais facilmente degradáveis pelos processos convencionais (FERREIRA DE JESUS, 2021).

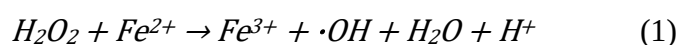
Tabela 1 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com Radiação	O_3/UV	$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	Foto-Fenton	
Sem Radiação	O_3/OH^-	$\text{O}_3/\text{Catalisador}$
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
	Reativo de Fenton	

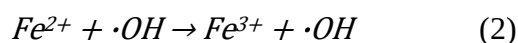
Existem diversas vantagens relacionadas ao uso dos POA tais como a capacidade de degradação dos compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida, podem ser combinados a processos convencionais, de forma a minimizar possíveis custos de implementação e manutenção, não geram subprodutos e, por isso, não necessitam de pós-tratamento, são capazes de melhorar as qualidades organolépticas da água tratada e podem ser utilizados no tratamento de compostos com concentrações baixas, até mesmo na ordem de partes por bilhão (ppb) (ARAÚJO E MALPASS, 2014).

3.3.1 Reação Fenton

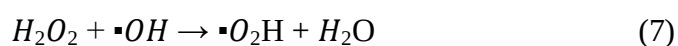
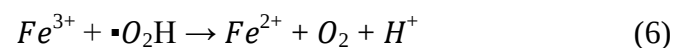
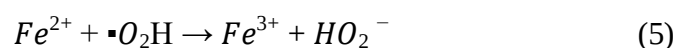
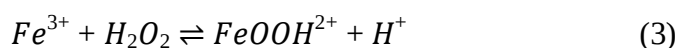
A reação entre íons de Fe (II) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em meio ácido é um exemplo de POA denominado Reação Fenton (PAULINO et al., 2015) e o mecanismo de reação pode ser descrito pela equação (1), expressa abaixo.



Na ausência de um substrato, os radicais hidroxilas podem oxidar outro Fe²⁺, conforme representado pela equação (2).



No decorrer do processo, junto às reações apresentadas, pode ser observada a regeneração dos íons Fe(II) através da reação entre os íons férricos com o H₂O₂ e os radicais hidroperoxila $\cdot O_2H$. Essas reações levam à decomposição catalítica do H₂O₂ a H₂O e O₂ (NOGUEIRA et al., 2007; AGUIAR et al., 2007), conforme representado pelas equações abaixo (3-7).



As concentrações adequadas dos principais reagentes e catalisadores do processo, peróxido de hidrogênio e ferro, são parâmetros de controle demasiadamente importantes no processo Fenton, visto que o excesso ou a deficiência destes pode diminuir consideravelmente a eficiência do processo. Além disso, saber e usar as concentrações adequadas pode ser capaz de minimizar os custos de operação e promover condições de degradação mais adequadas (CARVALHO, 2021).

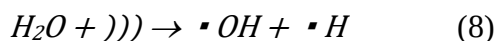
No decorrer do processo, o H_2O_2 pode atuar sequestrando o radical hidroxila e culminando na geração de radical hidroperoxila e água, conforme visto na equação (7). O radical hidroperoxila apresenta um potencial de redução equivalente a +1,42 V ao passo que o radical hidroxila apresenta um potencial de redução muito maior, igual a +2,8 V. Isso pode, de certa forma, prejudicar o processo de degradação (NOGUEIRA *et al.*, 2007; LUSTOSA *et al.*, 2013). Além disso, o processo descrito acima é controlado por uma estreita faixa de pH e a quantidade de íons Fe^{2+} ao longo do processo decresce e prejudica, também, a degradação.

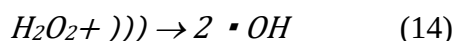
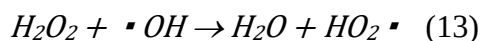
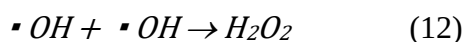
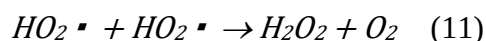
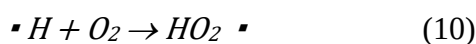
3.3.2 Sono Fenton

A reação Fenton heterogênea pode ser realizada em associação ao ultrassom (US) e, neste caso, o processo recebe o nome de sono-Fenton. A adição da irradiação US ao processo Fenton é uma opção para contornar as restrições dos processos convencionais, citados em 3.1.1.

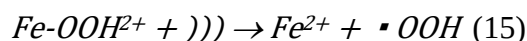
A incidência das ondas de US sobre a superfície de ensaio é capaz de gerar compactação e ciclos de rarefação, formando bolhas de cavitação a partir dos núcleos que se colapsam violentamente e produzem ondas de choque localizadas a altas temperaturas (5000 °C) e altas pressões (500 atm) durante alguns microssegundos (ARAÚJO *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2005). Esse fenômeno causa uma clivagem pirolítica das moléculas dentro da bolha, além de reações químicas com os radicais gerados na interface da bolha e/ou no conteúdo líquido a redor (ADITYOSULINDRO *et al.*, 2017; SHOKRI, 2018).

As reações que governam o processo estão descritas abaixo (8-14).





O processo sono-Fenton é capaz de promover uma mineralização mais rápida dos poluentes devido à maior quantidade de geração dos radicais hidroxila ($\cdot OH$) - equações (1) e (8)-; maior superfície de contato entre os poluentes e os $\cdot OH$ e maior regeneração dos íons Fe^{2+} , conforme representado pela equação (15) abaixo (ADITYOSULINDRO *et al.*, 2017).

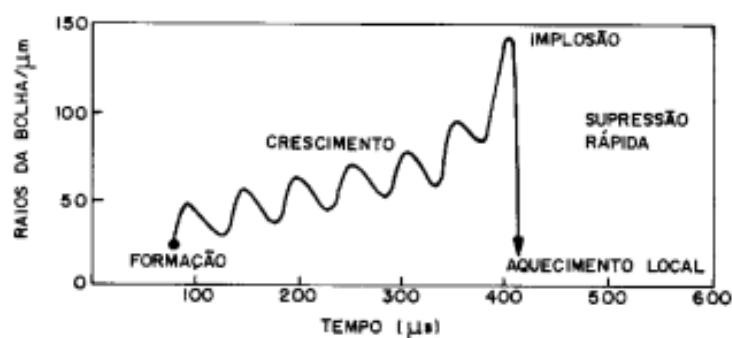


3.3.2.1 O fenômeno da cavitação

Conforme visto no tópico acima, o principal fator responsável por induzir a degradação de moléculas mediante o processo sono-Fenton é a ocorrência do processo de cavitação.

As ondas ultrassônicas emitidas pelo equipamento US induzem a formação de zonas de compressão e expansão que resultam no fenômeno da cavitação (formação, crescimento e colapso de bolhas). O ciclo de compressão é capaz de afastar as moléculas do meio umas das outras em função da pressão positiva que é exercida. Entretanto, elas são novamente atraídas para perto umas das outras quando o ciclo de expansão exerce uma pressão negativa no meio. A alternância entre os ciclos no meio líquido favorece a formação de bolhas devido à constante mudança de pressão exercida no sistema. Durante o ciclo de expansão a área superficial da bolha aumenta e o gás é difundido para o seu interior. O constante processo causa o crescimento e colapso da bolha, pois em um determinado momento a pressão no interior será maior que a exercida pelo meio externo (LEPAUS E SÃO JOSÉ, 2020), conforme indicado pela figura 6.

Figura 6 - Crescimento de bolha e implosão num líquido irradiado com ultra-som



Fonte: MARTINES et al., 2000

O colapso da bolha de cavitação, em um sistema líquido-líquido, provoca ruptura e mistura dessa camada formando uma emulsão capaz de aumentar a superfície de contato entre os dois líquidos em questão e, por consequência, capaz de aumentar a taxa da reação que ocorre no meio. A implosão da bolha, também, cria condições locais supercríticas de temperatura e pressão podendo chegar até 5000°C e 2000 atm, respectivamente e produz muitos radicais hidroxila na interface desta (FREITAS, 2018).

3.4 Degradação do Tiametoxam por POA

Os POA, conforme discutido em 3.3, vem ganhando relevância na degradação de moléculas complexas e poluentes não biodegradáveis, tais como os pesticidas, grupo no qual se enquadra a molécula de interesse Tiametoxam.

Banic et al. (2014) testou a eficácia de diferentes processos de fotodegradação (UV, UV /H₂O₂, UV / 7,2Fe / TiO₂ / H₂O₂ e vis / 7,2 Fe / TiO₂ / H₂ O₂) para a degradação e/ou remoção de quatro ingredientes ativos neonicotinóides, incluindo o Tiametoxam, e foi constatado que o mesmo apresenta uma persistência elevada em solução quando submetido a radiação UV. A eficiência na degradação, entretanto, melhora significativamente quando se combina a exposição UV ao processo Fenton pela adição de H₂O₂.

Além dos POA mais conhecidos e estudados, há outros que estão em desenvolvimento e estudos iniciais mostram resultados promissores, tais como degradação por plasma não térmico. Dependendo das condições experimentais aplicadas, do tipo de descarga e energia e projeto do reator, o plasma não térmico em

sistemas de ar/água líquida podem expor poluentes orgânicos dissolvidos em água ao efeito de várias espécies muito reativas como moléculas excitadas, elétrons solvatados e fótons, por exemplo, e assim, levar o poluente a degradação. Utilizando o método citado, Tampieri et al (2019) conseguiu degradar quase que imediatamente o Tiametoxam e alcançou a mineralização deste.

Meijide et al (2016), por sua vez, testou a eficiência do processo eletro-Fenton, o qual consiste na combinação dos reagentes do processo Fenton convencional com o sistema eletroquímico, na degradação do composto de interesse. Constatou-se a degradação do Tiametoxam por meio dos intermediários aromáticos gerados, ácidos carboxílicos de cadeia curta e íons inorgânicos e determinou-se, também, uma via de mineralização plausível para a degradação do Tiametoxam.

Conforme pôde ser observado pelos dados dispostos na literatura, há uma gama de POA passíveis de serem usados para a degradação do poluente citado, todos apresentam resultados promissores e satisfatórios e conseguem alcançar até mesmo a mineralização do composto minimizando, assim, os riscos ao ecossistema e à toda biota.

3.5 Processos sonoquímicos na degradação de moléculas complexas

Os processos sonoquímicos são baseados no uso de frequência ultra-som de alta energia para catalisar a degradação de poluentes orgânicos em solução. Os efeitos químicos da irradiação de ultrassom são o resultado da cavitação acústica, que é a formação e colapso subsequente de micro-bolhas em um líquido. Quando as soluções aquosas são expostas ao ultrassom, as cavitações transitórias são formadas devido à compressão e rarefação da água bruta. Sob tais condições, radicais hidroxila e átomos de hidrogênio são formados pela abertura da ligação H-O, criando, dessa forma, um ambiente oxidativo capaz de degradar moléculas complexas (MALEKI et al., 2010).

Bagal e Gogati (2012) estudaram a degradação sonoquímica do herbicida alocloro, amplamente utilizado no controle de gramíneas e infestantes de folha larga nos campos usados para a produção de milho, soja e amendoim. Constatou-se que um reator sonoquímico, por si só, é capaz de degradar o herbicida em questão, entretanto, a eficiência de degradação foi aumentada em testes nos quais se utilizaram aditivos intensificadores de processo, como peróxido de hidrogênio ou tetracloreto de carbono.

Além disso, verificou-se que a degradação depende da frequência de cavitação, já que esta é diretamente proporcional a geração de radicais hidroxilas e que o processo combinado Sono-Fenton é a melhor estratégia de tratamento para a remoção eficaz de alacloro nas águas residuais.

Serna-Galvis et al. (2019) analisou a degradação simultânea de 17 (dezessete) fármacos encontrados em efluentes da estação municipal de tratamento de águas residuais (MWTP) de Bogotá-Colômbia usando ultrassom de alta frequência; em sequência, adicionou-se ao processo íons ferrosos (Sono-Fenton), íons ferrosos mais luz (sonofoto-Fenton) ou íons ferrosos mais luz na presença de ácido oxálico (sono-foto-Fenton / ácido oxálico). Constatou-se que a eliminação ultrassônica dos poluentes analisados era dependente de alguns parâmetros, tais como concentração e hidrofobicidade, desse modo, os compostos hidrofóbicos encontrados em altas concentrações no efluente são degradados mais rapidamente. A adição de ferro (II), luz UVA e ácido oxálico ao processo sonoquímico aumentou significativamente a remoção ponderada dos poluentes no efluente, graças à produção de radicais hidroxila extras por meio de reações entre o ferro e o peróxido de hidrogênio sonogerado. Entretanto, a remoção em alta escala ainda precisa de mais estudos.

Um estudo recente, por Patil et al (2021), investigou a degradação do tiametoxam usando cavitação de ultrassom e analisou alguns parâmetros capazes de favorecer a maior taxa de degradação deste. Verificou-se que as maiores porcentagens de degradação do pesticida em estudo ocorrem sob condições ácidas, potência ultrassônica ótima de 0,22 W/mL, e concentração de tiametoxam de 10 ppm. Além disso, estudou-se o acoplamento do banho de ao processo Fenton e a melhor estratégia encontrada para degradação e mineralização do composto foi a combinação do banho de ultrassom ao processo Foto-Fenton.

3.6 Escória de Aciaria

As reações Fenton em que os catalisadores se encontram em fases diferentes da solução, como catalisadores sólidos ou adsorvidos em matrizes inertes recebem a denominação Fenton heterogêneo. Resíduos sólidos com alto teor de ferro podem ser boas fontes de catalisadores em sistemas heterogêneos, uma vez que possibilitam a

diminuição do consumo de sais de ferro e permitem a reutilização de resíduos sem alto valor industrial (LV et al., 2015; AMORIM et al., 2009).

A escória de aciaria é um resíduo sem valor industrial e/ou comercial, advindo das indústrias siderúrgicas, gerados a partir da fusão de metais ou da redução de minérios com o objetivo de obter o ferro gusa, e, posteriormente, o aço (SUBRAMANI e RAVI, 2015; TAVARES et al., 2011).

Estima-se que para cada tonelada de aço bruto, são gerados 120 kg de escoria de aciaria (POLESE et al., 2006). De acordo com a World Steel Association, apenas no ano de 2020, a produção global de aço atingiu a marca de 1,864 bilhões de toneladas o que corresponde a aproximadamente 217 milhões de toneladas de escoria de aciaria gerados.

Após a implementação de leis ambientais mais rígidas, o simples descarte dos resíduos não é mais uma opção para a indústria. Sendo assim, a reciclagem e/ou reaproveitamento são opções que são estudadas. A escória, por exemplo, já apresenta emprego em diferentes aplicações, como agregado para pavimentação, agregado para construção de leito para estrada de ferro, estabilização de solos, fertilizantes e produção de cimento, por exemplo (PEREIRA e BATISTA, 2016). Além das aplicações citadas que são mais usuais e conhecidas, a composição química da escoria permite sua utilização em POAs como catalisadores sólidos nos processos Fenton Heterogêneo, uma vez que estes resíduos são potenciais fontes de ferro. O percentual de Fe_2O_3 varia de amostra a amostra, pois estas podem ser obtidas por meio de processos distintos. Diversos estudos presentes na literatura, entretanto, mostram que a composição típica deste composto na escoria varia de 25 a 68% (POLESE et al., 2006; TAVARES et al., 2011; ARRIVABENE et al., 2012; PEREIRA e BATISTA, 2016).

3.7 Planejamento Fatorial

Do Inglês *Design of Experiments* (DOE) ou Planejamento de Experimentos, é um plano formal para condução de procedimentos experimentais no qual os testes são realizados mediante planejamentos e os parâmetros de interesse são alterados a fim de verificar sua influência e/ou impacto sobre a variável de resposta (BRANDÃO, 2007).

O delineamento composto central rotacional (DCCR) foi apresentado pela primeira vez por Box, Hunter e Hunter e constitui uma metodologia de variáveis que

permite abordar um espaço amostral mais amplo com menor quantidade de experimentos. É considerado um dos mais populares dentre os planejamentos de experimentos de segunda ordem e é, basicamente, composto por um ponto central que será executado em réplicas e dará uma estimativa interna do erro puro e de pontos axiais, que irão determinar os termos quadráticos (DE SOUZA et al., 2018).

Para um planejamento com um número “k” fatores tem-se 3 partes:

- Uma parte fatorial (pontos de coordenadas -1 e +1)
- Uma parte axial (pontos com coordenadas nulas exceto um valor de α ou $-\alpha$).
Distância do ponto central = $(k)^{1/2}$
- Um número de ensaios no ponto central (3 a 5 repetições)

No DCCR é bastante comum experimentos com variáveis independentes, visto que há a possibilidade de diversas combinações entre os níveis a partir de dois fatores, além conseguir fornecer o maior número possível de graus de liberdade para o resíduo. Neste planejamento fatorial, costuma-se utilizar um número menor de variáveis e experimentos, explorando todo o espaço experimental para obtenção de respostas de dados práticos (TEODISIO, 2015).

4 METODOLOGIA

4.1 Amostras

4.1.1 Obtenção da escória de aciaria

As amostras de escória oxidante de aciaria elétrica foram cedidas por uma indústria siderúrgica localizada no município de Jeceaba-MG. Essas amostras, obtidas a partir de pátio de estocagem, são provenientes de fornos elétricos e, após coleta, foram reduzidas de acordo com a norma DNER PRO 199/1996. Posteriormente, passaram por processos de moagem em equipamento de abrasão “Los Angeles” e peneiradas utilizando-se peneiras nº 30 (abertura de 0,6 mm).

4.1.2 Preparação do efluente simulado contendo o Tiametoxam

A solução padrão de tiametoxam foi preparada na concentração *a definir* $\mu\text{mol/L}$ em KCl 1M com pH=6,4. Em seguida a solução foi estocada em vidro escuro e mantida sob refrigeração até a sua utilização.

4.2 Determinação das melhores condições de degradação do Tiametoxam

Para a determinação das melhores condições de reação, realizou-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), o qual combina os pontos centrais (0), axiais ($+\alpha$ e $-\alpha$) e fatoriais (+1 e -1), a fim de estimar as variáveis que exercem influência sobre o processo. Os três parâmetros analisados foram tempo de reação (min), massa de escória de aciaria – catalisador sólido - (mg), e concentração de peróxido de hidrogênio (mol L^{-1}).

Para a determinação das melhores condições de reação, realizou-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), o qual combina os pontos centrais (0), axiais ($+\alpha$ e $-\alpha$) e fatoriais (+1 e -1), a fim de estimar as variáveis que exercem influência sobre o processo. Os três parâmetros analisados foram tempo de reação (min), massa de escória de aciaria – catalisador sólido - (mg), e concentração de peróxido de hidrogênio (mol L^{-1}). A Tabela 2 descreve os níveis e os valores reais a

serem estudados em cada experimento do Planejamento DCCR com 3 variáveis independente. O número total de experimentos será de $2^3 + 2 \times 3$ (pontos axiais) + 3 pontos Centrais (PC), correspondendo a 17 ensaios experimentais.

Tabela 2. Níveis e valores reais a serem estudados para cada variável independente.

Variável	-1,68 (α)	-1	0	+1	+1,68 (α)
Tempo de reação (min)	5	15	30	45	50
Massa de escória de aciaria (mg)	10	20	35	50	60
Concentração de peróxido de hidrogênio (mol L ⁻¹)	0,01	0,020	0,035	0,050	0,06

Observação: Os valores podem ou não mudar dependendo do comportamento do tiametoxam frente os testes de degradação.

4.3 Quantificação da demanda química de oxigênio (DQO)

Para a quantificação da demanda química de oxigênio (DQO) empregou-se a metodologia padrão Standard Methods 5220D – colorimetria após refluxo fechado. O método diz respeito a absorção de radiação ultravioleta e visível por espécies moleculares em solução e consiste em medir a absorção pelo dicromato de potássio residual em um frasco límpido e livre de arranhões (frascos de DQO 16x100mm) após a digestão da amostra em refluxo fechado. No processo de digestão da amostra, o íon dicromato oxida a demanda química de oxigênio, dessa forma, o crômio (Cr) muda do estado hexavalente (Cr⁶⁺) para o trivalente (Cr³⁺) e pode ser quantificado colorimetricamente por espectrofotometria (SCHIMITZ, 2004).

São empregados como reagentes solução padrão de biftalato ácido de potássio, solução ácida de ácido sulfúrico e sulfato de prata (Ag₂SO₄/H₂SO₄ concentrado) e solução digestora composta por dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇), sulfato de mercúrio (HgSO₄) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) diluídos em água.

O processo é conduzido em um digestor, termorreator, a 150°C por 120 minutos de reação. Decorrido este tempo, as amostras foram lidas em espectrofotômetro (620 nm

para DQO faixa alta e 420 nm para DQO faixa baixa) comparado com uma curva padrão preparada a partir do padrão biftalato ácido de potássio o resultado obtido é expresso em termos de oxigênio consumido

4.4 Testes de ecotoxicidade

Para a realização do teste de ecotoxicidade dos produtos de degradação do inseticida tiametoxam utilizou-se o microcrustáceo *Artemia salina*, uma vez que este é muito resistente. Para tanto, uma massa de aproximadamente 100 mg de ovos de artêmia foram incubados por um período de 48h em solução NaCl 38 g L⁻¹, sob iluminação artificial a fim de garantir temperatura ideal para eclosão dos microcrustáceos.

Após esse período, selecionou-se 10 microcrustáceos para serem transferidos para frascos que contendo quantidades fixas de soluções contendo os produtos de degradação do tiametoxam. O volume dos frascos foi completado com solução salina e, após novo período de 24h de incubação, sob iluminação artificial, realizou-se a contagem dos microcrustáceos e verificou-se a porcentagem dos que sobreviveram e dos que não sobreviveram.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADITYOSULINDRO, S.; BARTHE, L.; GONZÁLEZ-LABRADA, K.; HAZA, U. J. J.; DELMAS, H. Sonolysis and sono-Fenton oxidation for removal of ibuprofen in (waste)water. **Ultrasonics Sonochemistry**, Elsevier, 2017, 39, pp.889-896.

AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D.; RODRÍGUEZ, J. Mecanismo e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, 30(3), 623-628, 2007.

SCHMITZ, A. C. **Avaliação comparativa de metodologias de análise de demanda química de oxigênio-DQO**. Orientador: Dr. Alexandra de Avila Lerípio. 2014. 145 p. Dissertação (mestrado) – Programa de pós graduação em engenharia de produção. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ALBINATI, A. C. L.; SOARES, P. C.; MOREIRA, E. L. T.; ALBINATI, R. C. B.; DA SILVA, A. L.; DE MEDEIROS, S. D. C. Parâmetros bioquímicos de tilápia do Nilo exposta ao tiametoxam. **Research, Society and Development**, 9(11), e92391110475-e92391110475, 2020.

ALBINATI, A. C.; SOARES, P. C.; ALBINATI, R. C.; MOREIRA, E. L.; LIRA, A. D.; CARVALHO, J. V. Toxicidade do inseticida Tiametoxam para o Pacamã (*Lophisilurus alexandri*). **Pesquisa Veterinária Brasileira**, 37(4), 307-312, 2017.

ALVES, P. R. L.; CARDOSO, E. J.; MARTINES, A. M.; SOUSA, J. P.; PASINI, A. Earthworm ecotoxicological assessments of pesticides used to treat seeds under tropical conditions. **Chemosphere**, 90(11), 2674-2682, 2013.

AMORIM, C. C. D.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. D. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 14(4), 543-550, 2009.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; POINTER MALPASS, G. R. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**. 2016.

ARAÚJO, K. S.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais e efluentes industriais. Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais e de Saneamento, **V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**, Belo Horizonte, 2014.

ARRIVABENE, L. F.; PINTO JUNIOR, L. A. B.; OLIVEIRA, J. R. D.; TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. Viabilidade técnica da fabricação de cimento com mistura de escória de aciaria LD e resíduo de granito. Rem: **Revista Escola de Minas**, 65(2), 241-246, 2012.

AZARPOUR, A.; ZENDEHBOUDI S.; YUSUP, S.; KHALID, A.; ZHANG, Y. Effects of ultrasonic cavitation on neutralization process of low molecular weight polyethylene glycol. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 97, 1, 395-405, 2018.

BAGAL, M. V.; GOGATE, P. R. Sonochemical degradation of alachlor in the presence of process intensifying additives. **Separation and purification technology**, 90, 92-100, 2012.

BANIĆ, N. D.; ŠOJIC, D. V.; KRSTIĆ, J. B.; ABRAMOVIĆ, B. F. Photodegradation of neonicotinoid active ingredients and their commercial formulations in water by different advanced oxidation processes. **Water, Air, & Soil Pollution**, 225(5), 1-10, 2014.

BRANDÃO, K. S. R. **Otimização do processo de produção do biodiesel metílico e etílico do óleo de mamona (*Ricinus comunnis L*) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR)**. Orientadora: Dr. Fernando Carvalho Silva. 2007. 124p. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós Graduação de Química Analítica. Universidade Federal do Maranhão, São Luiz (MA), 2007.

CARVALHO, C. B. **Degradação de Ampicilina através de processos combinados: Adsorção e Reação de Fenton**. Orientadores: Profª. Dra. Liliana Amaral Féris Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio. 2021. 94p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (RS), 2021.

COSTA, K. Á.; GUIMARÃES, A. C. R.; REIS, M. D. M.; SANTANA, C. S. A. Estudo do processo de lixiviação controlada da escória de aciaria em extrator soxhlet visando emprego em pavimentos. **Matéria** (Rio de Janeiro), 22(2), 2017.

DE CARVALHO MARQUES, J. G.; MONTENEGRO, S. M. G. L.; LYRA, M. R. C. C.; DO NASCIMENTO, R. M.; DA SILVA, J. A. A. Análise do potencial de lixiviação do inseticida sulfoxaflor em solos. **Águas Subterrâneas**, 34(3), 348-357, 2020.

DE LARA, S. S.; PIGNATI, W. A.; PIGNATTI, M. G.; DA COSTA LEÃO, L. H.; MACHADO, J. M. H. A agricultura do agronegócio e sua relação com a intoxicação aguda por agrotóxicos no Brasil. **Hygeia-Revista Brasileira de Geografia Médica e da Saúde**, 15(32), 1-19, 2019.

DE MORAIS, C. R. **Potencial toxicogenético de inseticidas neonicotinóides em diferentes sistemas *in vivo***. Orientador:. Profa. Dra. Ana Maria Bonetti. 2019. 139 p. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

DE URZEDO, A. P. F. M.; DE OLIVEIRA RIGITANO, R. L.; GUERREIRO, M. C.; DO AMARAL CASTRO, N. R. Dissipação do inseticida tiametoxam em solos da região de Lavras-MG. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, 16, 2006.

FERREIRA DE JESUS, M. F. **Processos oxidativos avançados: uma breve revisão**. Orientadora: Dra. Ana Marta Ribeiro Machado Coorientador: Dr. Carlos Henrique Magalhães Fernandes. 2021. 60p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

FREITAS, V. O. **Avaliação do uso da tecnologia de ultrassom na síntese enzimática de ésteres etílicos**. Orientador: Prof. PhD. Marco Antônio Záchia Ayub; Co-orientador: Prof. Dr. Rafael Costa Rodrigues. 2018. 78p. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

GEYER, R. M. T. **Estudo sobre a potencialidade de uso das escórias de aciaria como adição ao concreto**. Orientador: Antonio Cezar Faria Vilela. 2001. p. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

GREGORC, A.; SILVA-ZACARIN, E. C.; CARVALHO, S. M.; KRAMBERGER, D.; TEIXEIRA, E. W.; MALASPINA, O. Effects of *Nosema ceranae* and thiametoxam in *Apis mellifera*: A comparative study in Africanized and Carniolan honey bees. **Chemosphere**, 147, 328-336, 2016.

GRELLA, T. C. **Efeitos De Nanodoses Do Inseticida Tiametoxam Para A Abelha *Melipona Scutellaris* Latreille, 1811 (Hymenoptera, Apidae): Da Absorção Ao Órgão Alvo.** Orientadora: Prof(a). Dr(a). Roberta Cornélio Ferreira Nocelli. 2017. 60 p. Dissertação (Mestrado) programa de pós Graduação em Agricultura e Ambiente do Centro de Ciências Agrárias - Universidade Federal de São Carlos, Araras.

GRILLONE, G.; LAURINO, D.; MANINO, A.; PORPORATO, M. Toxicity of thiametoxam on *in vitro* reared honey bee brood. **Apidologie**, 48(5), 635-643, 2017.

IBAMA. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos.** Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#>. Acesso: 25 out, 2021.

JAMEEL, M.; JAMAL, K.; ALAM, M. F.; AMEEN, F.; YOUNUS, H.; SIDDIQUE, H. R. Interaction of thiamethoxam with DNA: Hazardous effect on biochemical and biological parameters of the exposed organism. **Chemosphere**, 254, 126875, 2020.

LEPAUS, B. M., DE SÃO JOSÉ, J. F. B. **Impacto da aplicação de ultrassom nos parâmetros de qualidade de sucos. Fundamentos e atualidades em tecnologia e inspeção de alimentos, 2020.** Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Barbara-Lepaus/publication/346235627_IMPACTO_DA_APLICACAO_DE_ULTRASSOM_NOS_PARAMETROS_DE_QUALIDADE_DE_SUCOS/links/5fbd01ad299bf104cf6f7e48/IMPACTO-DA-APLICACAO-DE-ULTRASSOM-NOS-PARAMETROS-DE-QUALIDADE-DE-SUCOS.pdf#page=77. Acesso: 12 outubro, 2021.

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. D. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. **Saúde em debate**, 42, 518-534, 2018.

LUSTOSA, G. M.; NETO, J. M.; DA SILVA, C. E. Degradação de efluente têxtil pela reação de Fenton. **Revista Virtual de Química**, 5(5), 973-980, 2013.

LV, H.; ZHAO, H.; CAO, T.; QIAN, L.; WANG, Y.; ZHAO, G. Efficient degradation of high concentration azo-dye wastewater by heterogeneous Fenton process with iron-based metal-organic framework. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 400, 81- 89, 2015.

MACHADO, A. T., JOHN, V. M. **Estudo comparativo dos métodos de ensaio para avaliação da expansibilidade das escórias de aciaria.** Orientador: Drº Vanderley

Moacir. 2000. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

MALEKI, A.; MAHVI, A. H.; EBRAHIMI, R.; ZANDSALIMI, Y. Study of photochemical and sonochemical processes efficiency for degradation of dyes in aqueous solution. **Korean Journal of Chemical Engineering**, 27(6), 1805-1810, 2010.

MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JÚNIOR, M. O efeito do ultrassom em reações químicas. **Química Nova**, 23, 251-256, 2000.

MARTINS, L. M.; SILVA, C. E. D.; MOITA NETO, J. M.; LIMA, Á. S.; MOREIRA, R. D. F. P. M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 16(3), 261-270, 2009.

MEIJIDE, J.; GÓMEZ, J.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. Degradation of thiamethoxam by the synergetic effect between anodic oxidation and Fenton reactions. **Journal of hazardous materials**, 319, 43-50, 2016.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. D.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química nova**, 30(2), 400-408, 2007.

PATERNIANI, E. Agricultura sustentável nos trópicos. **Estudos avançados**, 15, 303-326, 2001.

PATIL, P. B.; RAUT-JADHAV, S.; PANDIT, A. B. Effect of intensifying additives on the degradation of thiamethoxam using ultrasound cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, 70, 105310, 2021.

PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. D. S.; SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton (Fe²⁺/H₂O₂). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 20(3), 347-352, 2015.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, 28(1), 130-136, 2005.

PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. D. S.; LARA, S. S. D.; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO, L. H. D. C.; PIGNATTI, M. G. Distribuição espacial do uso

de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, 22, 3281-3293, 2017

POLESE, M. D. O.; CARREIRO, G. L.; SILVA, M. G. D.; SILVA, M. R. Caracterização microestrutural da escória de aciaria. **Matéria (Rio de Janeiro)**, 11(4), 442-452, 2006.

REMBISCHEVSKI, P.; CALDAS, E. D. Agroquímicos para controle de pragas no Brasil: análise crítica do uso do termo agrotóxico como ferramenta de comunicação de risco. **Vigilância Sanitária em Debate: Sociedade, Ciência & Tecnologia**, 6(4), 2-12, 2018.

SARAIVA, A. S.; SARMENTO, R. A.; RODRIGUES, A. C.; CAMPOS, D.; FEDOROVA, G.; ŽLÁBEK, V.; SOARES, A. M. Assessment of thiamethoxam toxicity to *Chironomus riparius*. **Ecotoxicology and environmental safety**, 137, 240-246, 2017.

SCORZA JÚNIOR, R. P.; RIGITANO, R. L. Sorção, degradação e lixiviação do inseticida tiametoxam em dois solos de Mato Grosso do Sul. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 16, 564-572, 2012.

ŞENYILDIZ, M.; KILINC, A.; OZDEN, S. Investigation of the genotoxic and cytotoxic effects of widely used neonicotinoid insecticides in HepG2 and SH-SY5Y cells. **Toxicology and Industrial Health**, 34(6), 375-383, 2018.

SERNA-GALVIS, E. A.; BOTERO-COY, A. M.; MARTÍNEZ-PACHÓN, D.; MONCAYO-LASSO, A.; IBÁÑEZ, M.; HERNÁNDEZ, F.; TORRES-PALMA, R. A. Degradation of seventeen contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents by sonochemical advanced oxidation processes. **Water research**, 154, 349-360, 2019.

SHOKRI, A. Application of Sono–photo-Fenton process for degradation of phenol derivatives in petrochemical wastewater using full factorial design of experiment. **International Journal of Industrial Chemistry**, 9(4), 295-303, 2018.

SILVA, R. A. G. **Desenvolvimento e validação de método multirresidual para determinação de agrotóxicos em mel por cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada a espectrometria de massas em série**. Orientador: Anizio Márcio de Farias. 2020. 132 p. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

SINITOX. **Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas**. Disponível em:

<https://sinitox.icict.fiocruz.br/sites/sinitox.icict.fiocruz.br/files//2%20%20Agrotoxico%20Uso%20Agricola1.pdf>. Acesso: 11 outubro, 2021.

SOUZA, L. D. P. D.; AZERÊDO, G. A. D.; SILVA, F. D. A. Comportamento do concreto sob altas temperaturas via planejamento experimental fatorial com configuração estrela. **Ambiente Construído**, 18, 327-344, 2018.

SOUZA, M. D. R. **Determinação voltamétrica de tiametoxam utilizando eletrodos de diamante dopado com boro (DDB)**. Orientador: Prof.^a Dr.^a Neila De Almeida Braga. 71 p. 2017. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal Do Amazonas, Manaus.

SOUZA, S. J. **Estudo da influência da utilização de imidacloprida no desenvolvimento da alface (*Latuca sativa*)**. Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique Março. 61 p. 2019. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão.

SUBRAMANI, T.; RAVI, G. Experimental investigation of coarse aggregate with steel slag in concrete. **IOSR Journal of Engineering**, 5(5), 64-73, 2015.

TAMPIERI, F.; DURIGHELLO, A.; BIONDO, O.; GAŞIOR, M.; KNYŚ, A.; MAROTTA, E.; PARADISI, C. Kinetics and products of air plasma induced oxidation in water of imidacloprid and thiamethoxam treated individually and in mixture. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, 39(3), 545-559, 2019.

TEODISIO, J. R. **Estudo e otimização do processo de tratamento de efluentes líquidos contendo hidroquinona por processo oxidativos avançado com peróxido de hidrogênio**. Orientador: Prof.^o DSc. Mohand Benachour. 110p. 2015. Tese (Doutorado) Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

TIBURTIUS, E. R. L., PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A.; LEAL, E. S. Degradação de BTXs via processos oxidativos avançados. **Química Nova**, 28(1), 61-64, 2005.

WANG, Y.; ZHANG, Y.; ZENG, T.; LI, W.; YANG, L.; GUO, B. Accumulation and toxicity of thiamethoxam and its metabolite clothianidin to the gonads of *Eremias argus*. **Science of The Total Environment**, 667, 586-593, 2019.

WORLDSTEEL ASSOCIATION. **Global crude steel output decreases by 0.9% in 2020.** Disponível em: <https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2021/Global-crude-steel-output-decreases-by-0.9--in-2020.html>. Acesso: 13 out, 2021.