

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**

**Virgilio Vieira de Olival**

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DE  
PESTICIDAS USADOS NA REGIÃO DE  
DOURADOS/MS**

**Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental**

**DOURADOS/MS**

**MARÇO/2011**

**Virgilio Vieira de Olival**

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DE  
PESTICIDAS USADOS NA REGIÃO DE  
DOURADOS/MS**

**Orientador: Profa. Dra. Rozanna Marques Muzzi**

**Co-orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior**

Dissertação de mestrado submetida ao programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia na área de concentração Tecnologia Ambiental.

**DOURADOS/MS**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central - UFGD**

632.95      Olival, Virgílio Vieira.  
O48e          Estudo da fotodegradação de pesticidas utilizados  
na região de Dourados/MS / Virgílio Vieira Olival –  
Dourados, MS : UFGD, 2011.  
58 f.

Orientadora: Profa. Dra. Rozanna Marques Muzzi  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia  
Ambiental) – Universidade Federal da Grande Dourados.

1. Pesticidas – Dourados. 2. Pragas – Controle. 3.  
Produtos químicos agrícolas. I. Título.

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, especialmente aos meus pais Antonio José e Josefa Maria, ao meu querido filho Samuel Enzzo e a minha namorada Aline por todo carinho e incentivo durante essa caminhada.

## AGRADECIMENTOS

- Agradeço primeiramente a Deus por todas as realizações em minha vida e por iluminar os meus caminhos.
- Agradeço aos meus pais por todo amor, carinho e incentivo, pelos conselhos e ensinamentos, pelo exemplo de vida.
- Agradeço a minha namorada Aline por estar sempre ao meu lado e me incentivando nos momentos difíceis.
- A minha orientadora, Profa. Dra. Rozanna Marques Muzzi pela amizade, dedicação, orientação e toda a paciência durante a realização deste trabalho.
- Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior pela amizade, dedicação, co-orientação e por fornecer toda a estrutura para a realização deste projeto.
- Aos colegas de laboratório, Jéssica, Thiago, Rodrigo, Fábio, Dra. Marly pela amizade, auxílio e incentivo durante essa caminhada.
- A todos os amigos do mestrado e todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.
- Aos professores do mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da UFGD pelo aprendizado.
- A Capes pelo apoio financeiro.

## LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária  
CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente  
COT – Carbono Orgânico Total  
DQO – Demanda Química de Oxigênio  
FEPA – Food and Environmental Protection Act  
INPEV – Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias  
MAPA – Ministério da Agricultura Pecuária e Desenvolvimento  
PEAD – Polietileno de alta densidade  
POAs – Processos Oxidativos Avançados  
PVC – Poli Cloreto de Vinila  
UV – Ultravioleta  
Vis – Visível  
VMP – Valores Máximos Permissíveis  
2,4-D – ácido 2,4-diclorofenoxiacético

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco a saúde.....	11
Tabela 2 – Descrição dos pesticidas selecionados para o estudo .....	23
Tabela 3 – Dose do produto comercial para aplicação recomendada pelo MAPA.....	24
Tabela 4 – Taxa de mineralização do pesticida 2,4-D padrão utilizando os sistemas O <sub>3</sub> e O <sub>3</sub> /UV realizado com diferentes valores e controle do pH. ....	43
Tabela 5 – Comparação entre os sistemas estudados.....	46

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura Química do Iprovalicarbe (A) e estrutura química do Propinebe (B).....	6
Figura 2 – Estrutura Química da Fenamidona .....	7
Figura 3 – Estrutura Química do Cloridrato de Propamocarbe.....	7
Figura 4 – Estrutura Química do Mancozebe (A) e Estrutura Química do Metalaxil-M.	8
Figura 5 – Estrutura química do 2,4-D.....	9
Figura 6 – Reator fotoquímico anular (A) e esquema de montagem do reator fotoquímico (B) .....	25
Figura 7 – Reator de geometria cilíndrica (A) e esquema de montagem do reator (B) .	26
Figura 8 – Esquema de montagem do reator para o processo foto-Fenton .....	29
Figura 9 – Experimentos realizados sob as seguintes condições: $[Fe^{2+}] = 0,50$ mM, $[H_2O_2] = 50$ mM num fluxo de 1 mL/min, pH entre 3,50 e 2,50, sob radiação de UV em torno de 250 nm.....	31
Figura 10 – Fotodegradação dos pesticidas 2,4-D comercial e padrão utilizando o processo foto-Fenton (n=2) .....	33
Figura 11 – Comprimento de onda em função da Absorbância para saturação de $O_3$ em água com pH 7,0.....	34
Figura 12 – Curva de saturação do $O_3$ em água com pH 7,0 utilizando o sistema de degradação.....	34
Figura 13 – (A) Degradação do pesticida Censor® utilizando os sistemas UV, $O_3$ e $O_3/UV$ sem ajuste do pH durante a reação (B) monitoramento periódico do pH durante a reação.....	35
Figura 14 – (A) Degradação do pesticida Ridomil Gold® MZ utilizando os sistemas UV, $O_3$ e $O_3/UV$ sem ajuste do pH durante a reação (B) monitoramento periódico do pH durante a reação .....	36
Figura 15 – (A) Degradação do pesticida Consentó® utilizando os sistemas UV, $O_3$ e $O_3/UV$ sem ajuste do pH durante a reação (B) monitoramento periódico do pH durante a reação.....	37
Figura 16 – (A) Degradação do pesticida Positron Duo® utilizando os sistemas UV, $O_3$ e $O_3/UV$ sem controle do pH e (B) monitoramento do pH durante a reação .....	38

Figura 17 – (A) Degradação do pesticida DMA® 806 BR e 2,4-D padrão utilizando o sistema UV, sem ajuste do pH durante a reação (B) monitoramento periódico do pH durante a reação.....	40
Figura 18 – Degradação dos pesticidas DMA® 806 BR e 2,4-D padrão utilizando os sistemas O <sub>3</sub> e O <sub>3</sub> /UV realizado com pH inicial e ajuste em 10±0,3 durante a reação ..	41
Figura 19 – Degradação do pesticida 2,4-D padrão utilizando o sistema O <sub>3</sub> /UV realizado com pH inicial e ajuste em 10±0,3, 7±0,3 e 3±0,3 durante a reação.....	42
Figura 20 – Degradação do pesticida 2,4-D padrão utilizando o sistema O <sub>3</sub> realizado com pH inicial e e ajuste em 10±0,3, 7±0,3 e 3±0,3 durante a reação.....	42
Figura 21 – Comparação da degradação dos pesticidas utilizando o sistema UV realizados com pH inicial 10±0,3 com monitoramento periódico e sem ajuste de pH. .	43
Figura 22 – Comparação da degradação dos pesticidas utilizando o sistema O <sub>3</sub> <sup>(1)</sup> Experimentos realizados com pH inicial 10±0,3 com monitoramento periódico e sem ajuste do pH <sup>(2)</sup> experimentos realizados com monitoramento in situ e ajuste do pH em 10±0,3.....	44
Figura 23 – Comparação da degradação dos pesticidas utilizando o sistema O <sub>3</sub> /UV. <sup>(1)</sup> Experimentos realizados com pH inicial 10±0,3 com monitoramento periódico e sem ajuste do pH <sup>(2)</sup> experimentos realizados com monitoramento in situ e ajuste do pH em 10±0,3.....	45

## RESUMO

O uso intensivo de pesticidas na agricultura para o controle de pragas e obtenção de lavouras altamente produtivas é motivo de grande preocupação. Parte dessa preocupação se deve ao fato que a maior parte dos pesticidas utilizados acabam atingindo as fontes de águas naturais. Muitos estudos tem sido realizados com o intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade de efluentes contendo pesticidas, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização. Dentre eles, os processos oxidativos avançados (POAs), que utilizam o radical hidroxila como agente oxidante para efetuar a degradação dos poluentes orgânicos, são uma das alternativas mais promissoras. Neste trabalho foi avaliada a eficiência de alguns POAs que envolvem a reação foto-Fenton, UV, O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV para a degradação dos pesticidas comerciais Censor<sup>®</sup>, Positron Duo<sup>®</sup>, Consentó<sup>®</sup>, Ridomil Gold MZ<sup>®</sup>, DMA<sup>®</sup> 806 BR e o pesticida 2,4-D padrão. Os resultados obtidos demonstraram que o sistema foto-Fenton é uma técnica eficiente atingindo a completa mineralização de todos os pesticidas exceto o DMA<sup>®</sup> 806 BR e 2,4-D padrão que atingiram 95% e 98%, respectivamente. Os experimentos realizados utilizando apenas a radiação UV indicaram que a fotólise direta de tais pesticidas é ineficaz. A utilização do O<sub>3</sub>, metodologia adotada pelo MAPA – Ministério da Agricultura Pecuária e Desenvolvimento para promover a degradação de efluentes da lavagem de aviões agrícolas, apresentou baixa taxa de mineralização, obtendo melhor resultado (33,4 %) para o pesticida 2,4-D padrão. A associação da radiação UV com o O<sub>3</sub> em meio alcalino, aumentaram significativamente a eficiência do processo de degradação, mesmo assim, apresentou baixa taxa de mineralização quando comparado com o sistema foto-Fenton. Pelos resultados experimentais obtidos, o sistema foto-Fenton mostrou-se como uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes contendo pesticidas.

Palavras-chaves: POAs, 2,4-D, foto-Fenton, ozonólise

## ABSTRACT

The intensive use of pesticides in agriculture to control pests and to obtain highly productive crops is motive of great preoccupation. Part of this preoccupation is due to the fact that most of the pesticides used eventually reach natural water sources. Many studies have been carried out with the aim of developing technologies to minimize the volume and toxicity of wastewater containing pesticides, to allow not only the removal of contaminants, but also their complete mineralization. Among them, advanced oxidation processes (AOP), using the hydroxyl radical as an oxidizing agent to make the degradation of organic pollutants, are one of the most promising options. This work was evaluated the efficiency of some AOPs involving the photo-Fenton reaction, UV, O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/UV to the degradation of commercial pesticides Censor<sup>®</sup>, Positron Duo<sup>®</sup>, Consento<sup>®</sup>, Ridomil Gold MZ<sup>®</sup>, DMA<sup>®</sup> 806 BR and the pesticide 2,4-D standard. The results showed that the photo-Fenton system is an effective technique achieving the complete mineralization of all pesticides except DMA<sup>®</sup> BR 806 and 2,4-D standard that reached 95% and 98% respectively. The experiments were carried out using only the UV radiation indicated that direct photolysis of such pesticides is ineffective. The use of O<sub>3</sub>, the methodology adopted by MAPA - Ministry of Agriculture Stockbreeding and Development to promote the degradation of wastewater from washing of agricultural aircraft, showed low mineralization rate, obtaining a better result (33,4%) for the pesticide 2,4-D standard. The combination of UV with O<sub>3</sub> in an alkaline means, significantly increased the efficiency of the degradation process, anyway showed low mineralization rate compared with the photo-Fenton system. By the experimental results obtained, the photo-Fenton system showed to be a promising alternative for the treatment of wastewater containing pesticides.

Keywords: AOPs, 2,4-D, photo-Fenton, ozonolysis

## SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS .....	i
LISTA DE TABELAS .....	ii
LISTA DE FIGURAS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vi
SUMÁRIO .....	vii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1. PESTICIDAS .....	4
2.1.1. Positron Duo® - Iprovalicarbe + Propinebe .....	5
2.1.2. Censor® - Fenamidona .....	6
2.1.3. Consentó® - Cloridrato de Propamocarbe .....	7
2.1.4. Ridomil Gold® MZ - Metalaxil-M + Mancozebe .....	8
2.1.5. DMA® 806 BR - 2,4-D .....	8
2.2. LIMITES MÁXIMOS DE PESTICIDAS EM ÁGUA .....	9
2.3. TRATAMENTO DE RESÍDUOS CONTENDO PESTICIDAS .....	11
2.3.1. Resíduos Industriais .....	11
2.3.2. Resíduos na Agricultura .....	12
2.4. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS – POAS .....	13
2.4.1. Foto- Fenton .....	15
2.4.2. UV, O <sub>3</sub> e O <sub>3</sub> /UV .....	17
2.5. UTILIZAÇÃO DE POAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES .....	19
3. OBJETIVOS .....	22
4. METODOLOGIA .....	23
4.1. ESCOLHA DOS PESTICIDAS .....	23
4.1.1. Preparo das soluções .....	24
4.2. MONTAGEM DOS REATORES .....	25

4.3. EQUIPAMENTOS.....	26
4.4. REAGENTES .....	27
4.5. DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).....	27
4.6. DEGRADAÇÃO UTILIZANDO O SISTEMA FOTO-FENTON.....	27
4.7. DEGRADAÇÃO UTILIZANDO OS SISTEMAS UV, O <sub>3</sub> E O <sub>3</sub> /UV .....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	31
5.1. FOTO-FENTON .....	31
5.2. UV, O <sub>3</sub> E O <sub>3</sub> /UV .....	33
5.3. COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS .....	45
6. CONCLUSÃO .....	47
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48

## 1. INTRODUÇÃO

Os pesticidas são substâncias utilizadas no controle de diversas pragas na agricultura, entretanto, o uso frequente, e muitas vezes incorreto, oferece riscos para o meio ambiente, principalmente por apresentarem elevada toxicidade e, geralmente, serem persistentes, podendo permanecer por vários meses ou anos<sup>1</sup>.

O levantamento do Instituto Internacional de Pesquisa em Agronegócios mostra que em 2008 houve crescimento de quase 30% no mercado de insumos agrícolas no Brasil, assumindo assim a liderança no mercado mundial. Dados preliminares indicam que os produtores brasileiros compraram entre US\$ 6,9 e US\$ 7 bilhões em defensivos agrícolas. Já as lavouras americanas, mesmo ocupando uma área consideravelmente maior, investiram US\$ 6,7 bilhões nos insumos<sup>2</sup>.

No Mato Grosso do Sul, os municípios de Dourados e São Gabriel D'Oeste são as regiões onde se consomem mais pesticidas. A consequência direta dessa atividade são os inúmeros casos de intoxicações por pesticidas, ocasionando sérios problemas ambientais e de saúde<sup>3</sup>.

Devido a importância econômica do mercado agrícola e da indústria de pesticidas, provavelmente o uso em larga escala dos pesticidas persistirá ainda por um longo período. Deste modo, torna-se indispensável à adoção de boas práticas agrícolas, visando o controle rigoroso e o manejo racional desses compostos<sup>4</sup>.

A maior parte dos pesticidas utilizados atinge as fontes de água naturais, principalmente pela deriva na aplicação, resíduos de embalagens vazias, lavagens de equipamentos e efluentes de indústrias de pesticidas<sup>5</sup>. Estimativas indicam que apenas 0,1% dos pesticidas efetivamente aplicados alcançam as pragas, logo, 99,9% podem se

---

<sup>1</sup> RODRIGUES, B. N., ALMEIDA F. S., "Guia de Herbicidas", 5 edição, Londrina- Paraná: Grafmarke editora gráfica, **2005**.

<sup>2</sup> BOTELHO, G. "Brasil supera EUA no uso de agroquímicos". *Gazeta Mercantil - SP*. Disponível em: [http://www.linearcipping.com.br/conab/m\\_stca\\_detalhe\\_noticia.asp?cd\\_sistema=26&cd\\_noticia=612621](http://www.linearcipping.com.br/conab/m_stca_detalhe_noticia.asp?cd_sistema=26&cd_noticia=612621). Acessada em novembro de 2010.

<sup>3</sup> PIRES, D. X.; CALDAS, E. D.; RECENA, M. C. P. "Uso de agrotóxicos e suicídios no Estado de Mato Grosso do Sul, Brasil", *Cad. Saúde Pública*, **21**, 598, **2005**.

<sup>4</sup> TROVÓ, A. G.; VILLA, R. D.; NOGUEIRA, R. F. P. "Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminações agrícolas". *Quim. Nova*, **28**, 847, **2005**.

<sup>5</sup> MALATO, S.; CÁCERES, J.; AGUERA, A.; MEZCUA, M.; HERNANDO, D.; VIAL, J. e FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. "Degradation of Imidacloprid in Water by Photo-Fenton and TiO<sub>2</sub> Photocatalysis at a Solar Pilot Plant: A Comparative Study", *Environmental Science & Technology*, **35**, 4359, **2001**.

deslocar para outros compartimentos ambientais<sup>6</sup>, o que se torna motivo de grande preocupação.

Os efluentes de pesticidas gerados na agricultura atingem a concentração em torno de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de carbono orgânico total (COT), enquanto o das indústrias que fabricam os pesticidas chega a  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de COT. Até os frascos vazios de pesticidas, quando retornam às empresas para serem reciclados, geram um efluente de água de lavagem de 10 a  $100 \text{ mg/L}$  de COT, que necessitam de tratamento adequado<sup>7</sup>.

O desempenho dos processos convencionais para o tratamento deste efluente, destacando-se aqueles que envolvem a oxidação por via biológica, que são os métodos de mais baixo custo, depende muito do grau de toxicidade do efluente, pois a oxidação é promovida por microrganismos.

Os sistemas biológicos de tratamento de efluentes não degradam compostos recalcitrantes ou refratários nos usuais tempos de detenção hidráulica, sendo então, lançados nos corpos receptores. Estes compostos, que estão associados a presença de pesticidas, apresentam efeito acumulativo, podendo atingir concentrações superiores à dose letal de alguns organismos, como invertebrados e peixes, levando à ocorrência de morte. Além disso, os efeitos cancerígenos e mutagênicos eventualmente podem ser observados em humanos como resultado da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar<sup>8</sup>.

O uso de métodos físico-químicos, tais como floculação, filtração, adsorção e outros, apenas transfere os compostos orgânicos para outra fase, deixando a mesma altamente concentrada. Esta fase deve então sofrer algum outro tipo de tratamento (incineração, por exemplo) ou ser preservada em local adequado, conforme a legislação ambiental<sup>9</sup>.

Em geral, os tratamentos convencionais não são efetivos na remediação de águas e solos contaminados por pesticidas, os processos biológicos demonstram baixa eficiência, em função da baixa biodegradabilidade dos substratos em questão, e os

---

<sup>6</sup> SABIK, H.; JEANOT, R.; ROUNDEAU, B. "Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters". *Journal of Chromatography A*, **885**, 217, **2000**.

<sup>7</sup> MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHTER, C.; MALDONADO, M. I. Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides - Application to pesticide container recycling. *Applied Catalysis B: Environmental*, **25**, 31, **2000**.

<sup>8</sup> ALVARES, A.B.C.; DIAPER, C.L.; PARSONS, S.A. "Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters – a review". *Environmental Technology*, **22**, 409, **2001**.

<sup>9</sup> CRITTENDEN J. C.; SURI, R. P. S.; PERRAM, D. L., HAND, D. W. "Decontamination of water using adsorption and photocatalysis", *Water Research*, **31**, 411, **1997**.

processos de atenuação natural se mostram extremamente demorados. Logo, o estudo de novas técnicas para o tratamento de efluentes de elevada toxicidade são imprescindíveis<sup>10</sup>.

Nos últimos anos, observou-se uma publicação crescente do número de trabalhos científicos evidenciando os processos oxidativos avançados (POAs) como técnicas promissoras e eficazes na destruição de poluentes refratários. Nas reações envolvendo os POAs, são formados intermediários altamente reativos, como os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que podem mineralizar compostos orgânicos a  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  e outros ácidos minerais<sup>11,12</sup>.

Um dos POAs mais investigados atualmente é o processo foto-Fenton que tem atraído grande interesse devido à sua alta eficiência em gerar radicais hidroxila durante a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalisada por  $\text{Fe}^{2+}$  em meio ácido e irradiação UV-visível<sup>4</sup>.

Outro processo que tem atraído interesse de pesquisadores são os sistemas utilizando ozônio, devido ao seu alto potencial de oxidação e sob certas condições leva a formação de radical hidroxila.

No presente trabalho estudamos a eficiência de diferentes POAs para o tratamento de soluções aquosas contendo pesticidas comerciais e padrão, envolvendo sistemas fundamentados na geração de ozônio e reações foto-Fenton.

---

<sup>10</sup> THAUCHERT, E. “Degradação de espécies organocloradas por processos avançados envolvendo ferro metálico”, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, **2006**.

<sup>11</sup> KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. “Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes”. *Environment International*, **35**, 402, **2009**.

<sup>12</sup> HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C.P. “Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes”. *Science of the Total Environment*, **407**, 3473, **2009**.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. PESTICIDAS

Os termos, pesticida, biocida, defensivo agrícola, praguicida e agrotóxico são usualmente empregados com o mesmo significado, ainda que definições mais restritas possam incluir ou excluir dessas classificações diferentes grupos de substâncias químicas<sup>13</sup>.

São inúmeras as denominações, agrotóxico, defensivos agrícolas, pesticidas, praguicidas, remédios de planta e veneno, utilizados para denominar um grupo de substâncias químicas usadas no controle de pragas (animais e vegetais) e doenças de plantas. São aplicados em larga escala na agricultura e nas pastagens para a pecuária, além de serem utilizados nas florestas nativas e plantações, nos ambientes hídricos, urbanos e industriais e também nas campanhas sanitárias para o combate a vetores de doenças. A nomenclatura correta para essa gama de produtos é motivo de muita discussão, a qual, de acordo com os interesses de grupos envolvidos, pode dar-lhes conotações muitas vezes adversas ao sentido real<sup>14</sup>.

Segundo as alíneas a e b do inciso primeiro do artigo segundo da Lei Federal nº 7.082 de 1989, regulamentada pelo Decreto nº 4.074/2002, os agrotóxicos e afins são: “Os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento”<sup>15</sup>.

---

<sup>13</sup> MARASCHIN, L. “Avaliação do grau de contaminação por pesticidas na água dos principais rios formadores do pantanal mato-grossense”, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, **2003**.

<sup>14</sup> LOIOLA, E. C. D. “Determinação de resíduos de Hexaclorociclohexano "HCH" no soro sanguíneo de trabalhadores expostos no Arquivo Histórico de Joinville na década de 80”, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, **2007**.

<sup>15</sup> BRASIL – Lei Federal nº 7.082 de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/Leis/L7802.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L7802.htm), acessado em dezembro de 2010

A *Food and Agriculture Organization* (FAO), programa da Organização das Nações Unidas responsável pelas áreas de agricultura e alimentação, define os agrotóxicos como sendo: “Qualquer substância, ou mistura de substâncias, usadas para prevenir, destruir ou controlar qualquer praga, incluindo vetores de doenças humanas e animais, espécies indesejadas de plantas e animais, causadoras de danos durante (ou interferindo na) a produção, processamento, estocagem, transporte ou distribuição de alimentos, produtos agrícolas, madeiras e derivados – ou que deva ser administrada para controle de insetos, aracnídeos e outras pestes que acometem os corpos de animais de criação”<sup>16</sup>.

Os pesticidas podem ser classificados obedecendo dois critérios principais, em função da sua classe química e organismo alvo. Em relação à estrutura química, eles podem pertencer à classe dos organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, organonitrogenados, triazinas, benzimidazóis, dentre outros. De acordo com o organismo alvo, a principal classe dos pesticidas são os inseticidas, fungicidas e herbicidas<sup>17</sup>.

Dependendo da estrutura química, os pesticidas podem apresentar elevada resistência à degradação natural, elevada mobilidade entre compartimentos ambientais (ex. solo-água) e elevada toxicidade, característica esta última principalmente associada a espécies organocloradas e organofosforadas. Mesmo com a presença de profissionais habilitados e programas do governo orientando pequenos e grandes produtores, o uso de pesticidas de forma pouco criteriosa é uma prática bastante comum, contaminando o solo e fontes de águas naturais com grande frequência, levando a formação de sítios contaminados de difícil remediação<sup>10</sup>.

A seguir serão descritas as características de alguns pesticidas comerciais e seus respectivos princípios ativos que foram estudados neste trabalho.

### **2.1.1. Positron Duo® - Iprovalicarbe + Propinebe**

Positron Duo® é um fungicida sistêmico e de contato dos grupos químico carbamato + alquilenobis (ditiocarbamato), apresentado na formulação do tipo pó

---

<sup>16</sup> FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION. Agricultural Database. 2004. Disponível em: <http://www.fao.org>, acessado em dezembro de 2010.

<sup>17</sup> RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; POLESE, L.; NAVICKIENE, S.; OLIVEIRA, L. C. de. “Pesticidas: usos e riscos para o meio ambiente”. *HOLOS Environment*, **8**, 53, 2008.

molhável e aplicável nas culturas de batata, cebola, fumo, melão, pimentão, tomate e uva. Possui como princípio ativo o Iprovalicarbe + Propinebe, nome químico isopropil 2-metil-1-[(1-p-tolúilethil)carbamoil]-(S)-propilcarbamato + zinco polimérico propilenobis (ditiocarbamato) e fórmula química  $C_{18}H_{28}N_2O_3 + (C_5H_8N_2S_4Zn)_x$ . A fórmula estrutural está indicada na Figura 1.

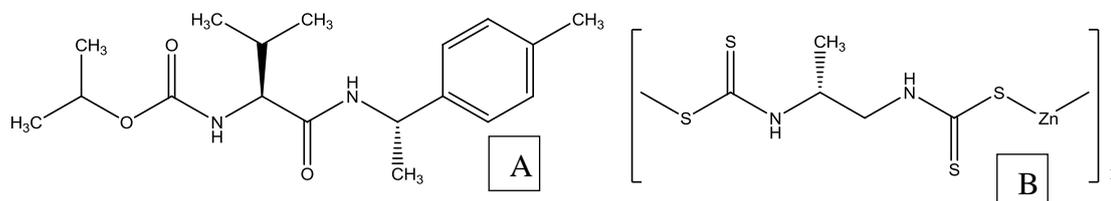


Figura 1 – Estrutura Química do Iprovalicarbe (A) e do Propinebe (B)

É Classificado como produto medianamente tóxico (Grupo III) e muito perigoso ao meio ambiente (Grupo II) de acordo com a ANVISA<sup>18</sup> - Agência Nacional de Vigilância Sanitária e o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento<sup>19</sup>. Apresenta a seguinte composição:

(PROPINEBE)..... 613 g /kg (61,3% m/m)  
 (IPROVALICARBE)..... 55 g /kg (5,5% m/m)  
 Ingredientes inertes..... 332 g /kg (33,2% m/m)

### 2.1.2. Censor® - Fenamidona

Censor® é um fungicida de efeito translaminar, do grupo químico Imidazolinona, apresentado na formulação do tipo suspensão concentrada e aplicável nas culturas de alface, batata, cebola, melancia, melão, rosa, tomate e uva. Possui como princípio ativo a Fenamidona, nome químico (S)-1-anilino-4-metil-2-metiltio-4-phenilimidazolin-5-ona e fórmula química  $C_{17}H_{17}N_3OS$ . A fórmula estrutural está indicada na Figura 2.

<sup>18</sup> ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://www.anvisa.org.br>, acessado em agosto de 2009.

<sup>19</sup> MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br>, acessado em outubro de 2010.

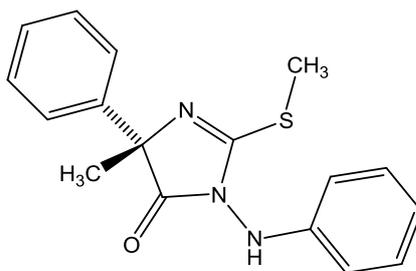


Figura 2 – Estrutura Química da Fenamidona

É classificado como produto medianamente tóxico (Grupo III) e muito perigoso ao meio ambiente (Grupo II) de acordo com a ANVISA<sup>18</sup> - Agência Nacional de Vigilância Sanitária e o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento<sup>19</sup>. Apresenta a seguinte composição:

(FENAMIDONA).....500 g/L (50% m/v)  
 Ingredientes inertes.....640 g/L (64% m/v)

### 2.1.3. Consentó® - Cloridrato de Propamocarbe

Consentó® é um fungicida sistêmico e de efeito translaminar do grupo químico carbamato, apresentado na formulação do tipo suspensão concentrada e aplicável nas culturas de batata e tomate. Possui como princípio ativo o Cloridrato de Propamocarbe, nome químico Cloridrato de Propil 3-(dimetilamino) propilcarbamato e fórmula química  $C_9H_{21}ClN_2O_2$ . A fórmula estrutural está indicada na Figura 3.

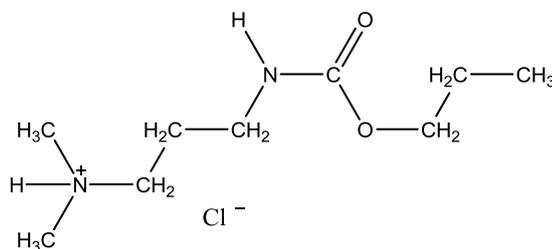


Figura 3 – Estrutura química do Cloridrato de Propamocarbe

É classificado como produto altamente tóxico (Grupo II) e muito perigoso ao meio ambiente (Grupo II) de acordo com de acordo com a ANVISA<sup>18</sup> - Agência Nacional de Vigilância Sanitária e o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento<sup>19</sup>. Apresenta a seguinte composição:

(CLORIDRATO DE PROPAMOCARBE).....375 g/L (37,5 % m/v)

Ingredientes inertes.....670 g/L (67,0 % m/v)

#### 2.1.4. Ridomil Gold® MZ - Metalaxil-M + Mancozebe

Ridomil Gold® MZ é uma mistura de um fungicida sistêmico, Metalaxil-M, pertencente à classe química das Fenilamidas, sub-classe Acilalaninato e de um fungicida de contato, Mancozebe, da classe dos ditiocarbamatos, apresentado na formulação do tipo pó molhável e aplicável nas culturas de batata, cebola, fumo, rosa, tomate e uva. Possui o nome químico metil N-metóxiacetyl-N-2,6-xilil-D-alaninato + manganês etilenobis (ditiocarbamato) complexado com sal de zinco e fórmula química  $C_{15}H_{21}NO_4 + (C_4H_6N_2S_4Mn)_x.(Zn)_y$ . A fórmula estrutural está indicada na Figura 4.

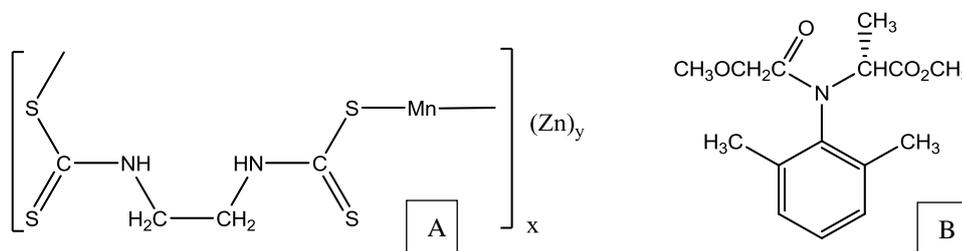


Figura 4 – Estruturas químicas do Mancozebe (A) e do Metalaxil-M (B)

É classificado como produto medianamente tóxico (Grupo III) e muito perigoso ao meio ambiente (Grupo II) de acordo com a ANVISA<sup>18</sup> - Agência Nacional de Vigilância Sanitária e o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento<sup>19</sup>. Apresenta a seguinte composição:

METALAXIL-M.....40 g/kg (4% m/m)

MANCOZEBE.....640 g/kg (64 % m/m)

Ingredientes inertes: .....320 g/kg (32% m/m)

#### 2.1.5. DMA® 806 BR - 2,4-D

DMA® 806 BR é um herbicida seletivo do grupo químico do ácido ariloxialcanóico, apresentado na formulação do tipo concentrado solúvel, para

aplicação no controle de plantas infestantes nas culturas de trigo, milho, soja (plantio direto), arroz (irrigado e de sequeiro), cana – de – açúcar e pastagens de Braquiaria.

Possui como princípio ativo o 2,4-D, nome químico ácido (2,4-diclorofenóxi) acético, fórmula química  $C_8H_6Cl_2O_3$ . A fórmula estrutural está indicada na Figura 5.

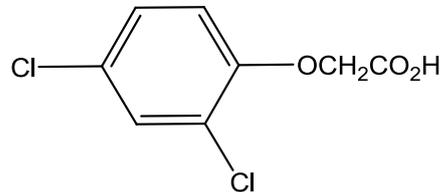


Figura 5 – Estrutura química do 2,4-D

É classificado como produto extremamente tóxico (Grupo I) e perigoso ao meio ambiente (Grupo III) de acordo com a ANVISA<sup>18</sup> - Agência Nacional de Vigilância Sanitária e o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento<sup>19</sup>. Apresenta a seguinte composição:

2,4- D.....	806 g/L (80,6% m/v)
Equivalente ácido.....	670 g/L (67% m/v)
Ingredientes inertes.....	419 g/L (41,9% m/v)

## 2.2.LIMITES MÁXIMOS DE PESTICIDAS EM ÁGUA

Os órgãos de proteção ambiental de vários países do mundo desenvolveram estudos para avaliar os efeitos dos agrotóxicos sobre o meio ambiente, a partir dos quais foram estabelecidos limites permissíveis. A União Européia, por exemplo, estabeleceu concentrações máximas para um pesticida individual e subprodutos relacionados em 0,1 e 0,5 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, em água para consumo humano (Diretiva 80/778, 1980). Para águas superficiais, o limite foi estabelecido entre 1 e 3 mg L<sup>-1</sup> <sup>20</sup>.

<sup>20</sup> BALLESTEROS, E.; PARRADO, M.J. "Continuous solid-phase extraction and gas chromatographic determination of organophosphorus pesticides in natural and drinking waters", *Journal of Chromatography A*, **1029**, 267, **2004**.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente<sup>21</sup> (CONAMA) na sua resolução n° 357 de 17 de março de 2005, dispõe sobre a classificação dos corpos de água, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e fixa limites máximos de contaminantes na água, dentre esses, alguns pesticidas organoclorados, organofosforados e carbamatos. O Ministério da Saúde<sup>22</sup> através da portaria n°. 518, de 25 de março de 2004, estabelece entre outras coisas o padrão de potabilidade, onde são estabelecidos valores máximos permissíveis (VMP) para 24 pesticidas (Tabela 1), este número ainda menor do que os efetivamente utilizados no país.

---

<sup>21</sup> BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>, acessado em dezembro de 2010

<sup>22</sup> BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n.º 518 de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Disponível em: [http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria\\_518\\_2004.pdf](http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518_2004.pdf), acessado em dezembro de 2010

Tabela 1 – Padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde

<b>Pesticidas</b>	<b>Valores máximos permitidos (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>
Alaclor	20,0
Aldrin e Dieldrin	0,03
Atrazina	2
Bentazona	300
Clordano (isômeros)	0,2
2,4 D	30
DDT (isômeros)	2
Endossulfan	20
Endrin	0,6
Glifosato	500
Heptacloro e Heptacloro epóxido	0,03
Hexaclorobenzeno	1
Lindano ( $\gamma$ -BHC)	2
Metolacloro	10
Metoxicloro	20
Molinato	6
Pendimetalina	20
Pentaclorofenol	9
Permetrina	20
Propanil	20
Simazina	2
Trifluralina	20

Fonte: Ministério da Saúde - Portaria nº 518

## **2.3. TRATAMENTO DE RESÍDUOS CONTENDO PESTICIDAS**

### **2.3.1. Resíduos Industriais**

As técnicas de tratamento de efluentes industriais mais comuns são fundamentadas nos processos biológicos, dentre os quais se destacam os sistemas de lodos ativados, lagoas facultativas e sistemas anaeróbios. Em geral, este tipo de

efluente apresenta alto teor de matéria orgânica não biodegradável e toxicidade, sendo um fator limitante para os sistemas biológicos apresentando baixa eficiência de degradação<sup>23,24</sup>.

Os sistemas de incineração além de serem utilizados para a destruição de resíduos contendo agrotóxicos podem promover a remediação de solos contaminados, porém, se conduzidos de maneira inadequada podem levar à geração de subprodutos de efeito carcinogênico (ex. dioxinas e furanos), o que faz com que, embora eficiente, a sua utilização seja motivo de muita resistência<sup>25</sup>.

Além disso, o alto custo para a construção e operação de incineradores inviabiliza a instalação de pequenas unidades no interior da indústria, logo, o transporte dos resíduos para locais com instalações de incineradores de grande porte, eleva ainda mais o tratamento<sup>26</sup>.

### 2.3.2. Resíduos na Agricultura

Diversas iniciativas são realizadas para minimizar o impacto dos pesticidas ao meio ambiente, dentre elas podemos destacar a sistematização da coleta de embalagens utilizadas. De acordo com o Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias – Inpev, o estado de Mato Grosso do Sul conta com seis postos e oito centrais de recebimento de embalagens vazias distribuídas em varias regiões<sup>27</sup>. Outra prática que vem sendo realizada entre os agricultores é a tríplice lavagem das embalagens dos pesticidas, com a utilização posterior destas águas para aplicação nas culturas.

O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento através da Instrução Normativa Nº 2 de 3 de janeiro de 2008 determinou as práticas para tratamentos de efluentes gerados por empresas de aviação agrícola. O sistema de oxidação de agrotóxicos da água de lavagem das aeronaves agrícolas deverá conter<sup>19</sup>.

- a) Sistema de bombeamento, para a retirada da água de lavagem das aeronaves do reservatório de decantação e enviada ao reservatório de oxidação;

---

<sup>23</sup> ESPOSITO, E.; PAULILLO, S. M.; MANFIO, G. P. “Biodegradation of the herbicide diuron in soil by indigenous actinomycetes”, *Chemosphere*, **37**, 541, **1998**.

<sup>24</sup> HÜGÜL, M., BOZ, I., APAK, R. “Photocatalytic decomposition of 4-chlorophenol over oxide catalysts”, *Journal of Hazardous Materials*, **64**, 313, **1999**.

<sup>25</sup> STANMORE, B. R. “The formation of dioxins in combustion systems”, *Combustion and Flame*, **136**, 398, **2004**.

<sup>26</sup> RICHARDSON, M. “Pesticides – friend or foe?”, *Water Science and Technology*, **37**, 19, **1998**.

<sup>27</sup> INPEV – Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias. Disponível em: <http://www.inpev.org.br>, acessado em janeiro de 2011.

- b) Ozonizador com capacidade mínima de produzir um grama de ozônio por hora e deverá funcionar por um período mínimo de seis horas, para cada carga de quatrocentos e cinquenta litros de restos e sobras de agrotóxicos remanescentes da lavagem e limpeza das aeronaves e equipamentos;
- c) Reservatório para oxidação que deverá ter capacidade mínima de quinhentos litros, confeccionado em Poli Cloreto de Vinila (PVC), para que não ocorra reação com o ozônio, de forma arredondada para facilitar a circulação da água de lavagem, com tampa para evitar contato com a água de lavagem;
- d) Reservatório de retenção, solarização e evaporação da água de lavagem das aeronaves agrícolas devidamente impermeabilizado com geomembrana, Polietileno de Alta Densidade (PEAD) de um milímetro de espessura, cercado, sinalizado e situado preferencialmente em local com distância mínima de duzentos e cinquenta metros de mananciais hídricos, e distantes de árvores para facilitar a solarização, gerando um aumento da degradação via fotólise do material que tenha ficado retido no fundo do tanque.

## 2.4.PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS – POAS

Os processos de tratamento de efluentes que utilizam o radical hidroxila, como agente oxidante para efetuar a degradação dos poluentes orgânicos, são denominados processos oxidativos avançados (POAs)<sup>28,29</sup>.

Os radicais hidroxila apresentam um alto potencial padrão de oxidação, cerca de 2,8 V, menor apenas do que o do flúor, que é de 3,03 V, sendo capazes de reagir com praticamente todos as classes de compostos orgânicos, degradando-os e resultando em sua completa mineralização, obtendo como produtos CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos ou na formação de produtos orgânicos menos complexos e mais biodegradáveis<sup>30</sup>.

---

<sup>28</sup> GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions", *Advances in Environmental Research*, **8**, 501, **2004**.

<sup>29</sup> LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. "Photochemical processes for water-treatment", *Chemical Reviews*, **93**, 671, **1993**.

<sup>30</sup> PIGNATELLO, J. J. "Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide", *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 944, **1992**.

Os POAs são diferenciados quanto à forma de produção dos radicais hidroxila, podendo ser classificados em duas principais classes: os processos heterogêneos e os processos homogêneos<sup>31</sup>.

Os processos homogêneos podem ser classificados em duas classes: com ou sem o uso da radiação UV. Nesse último caso, destaca-se o processo  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , denominado processo Fenton-térmico. Porém, o processo se torna mais eficiente para a mineralização de efluentes se a reação de Fenton for fotocatalisada, comumente chamada de reação foto-Fenton<sup>32</sup>.

Os processos heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença dos catalisadores semi-condutores, substâncias que aumentam a velocidade da reação para se atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química<sup>33</sup>. A literatura menciona vários trabalhos envolvendo catalisadores semi-condutores, entretanto, de todos eles, o  $\text{TiO}_2$  é o fotocatalisador mais ativo e o que mais tem sido utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes<sup>34</sup>.

Os POAs apresentam uma série de vantagens<sup>34</sup>, podendo-se citar:

- a. Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- b. São muito usados para compostos refratários a outros tratamentos;
- c. Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- d. Podem ser usados com outros processos (pré e pós tratamento);
- e. Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- f. Geralmente não necessitam um pós tratamento ou disposição final;
- g. Tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;
- h. Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- i. Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- j. Possibilitam tratamento *in situ*.

---

<sup>31</sup> HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. "Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment", *Waste Manag.*, **13**, 361, **1993**.

<sup>32</sup> PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 1, p.1-84, 2006.

<sup>33</sup> CIOLA, R. Fundamentos da catálise. 1. ed. Editora da Universidade de São Paulo, **1981**.

<sup>34</sup> JARDIM, W. F.; TEIXEIRA, C. P. A. B. "Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos", Volume 3, Campinas: UNICAMP, **2004**.

### 2.4.1. Foto- Fenton

O processo Fenton pode ser associado à irradiação UV-B (280nm a 320nm), UV-A (320 a 400nm) e VIS (400 a 800nm), sendo denominado sistema foto-Fenton. Este processo consiste na combinação de íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e radiação UV, sendo um dos processos oxidativos avançados mais estudados atualmente<sup>35,36,37</sup>. Em uma primeira etapa ocorre uma reação de oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$ , conhecida como reação de Fenton, gerando radicais hidroxila e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é reduzido para íon hidróxido e radical hidroxila em meio ácido apresentada na equação (equação 1).



De acordo com Kiwi *et al.*<sup>38</sup> o  $\text{Fe}^{3+}$  forma complexos com a água (equações 2 e 3), uma vez que o mesmo em estado natural não sofre fotólise.



Esses complexos, por sua vez, sofrem fotólise resultando em íons  $\text{Fe}^{2+}$  e produzindo uma quantidade adicional de radicais hidroxila quando comparado com o processo Fenton. (equações 4 e 5).



Esta reação favorece o aumento da concentração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  em solução, produzindo mais radicais hidroxila que o sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  não irradiado. Como

---

<sup>35</sup> MACHULEK, A.; MORAES, J. E.; VAUTIER-GIONGO, C., SILVERIO, C. A., FRIEDRICH, L.C., NASCIMENTO, C. A. O., GONZALEZ, M. C., QUINA, F. H. "Abatement of inhibitory effect of chloride anions in photo-Fenton process", *Environmental Science & Technology*, **41**, 8459, **2007**.

<sup>36</sup> MACHULECK, A.; VAUTIER-GIONGO, C., MORAES, J. E.; NASCIMENTO, C. A. O., QUINA, F. H. "Laser flash photolysis study of the photocatalytic step of the photo-Fenton reaction in saline solution", *Photochemistry and Photobiology*, **82**, 208, **2006**.

<sup>37</sup> FALLMANN, H.; KRUTZLER, T.; BAUER, R.; MALATO, S.; BLANCO, J. "Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides", *Catalysis Today*, **54**, 309, **1999**.

<sup>38</sup> KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V. "Mechanism and kinetics of the  $\text{OH}^\bullet$  radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger ( $\text{Cl}^-$ )", *Environmental Science & Technology*, **34**, 2162, **2000**.

consequência desses efeitos, o processo foto-Fenton é muito mais rápido que o processo térmico de Fenton convencional. Como o  $\text{Fe}^{2+}$  é gerado pela fotodecomposição da água graças à luz e não pela redução por  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o processo foto-Fenton consome menos  $\text{H}_2\text{O}_2$  e requer somente quantidades catalíticas de  $\text{Fe}^{2+}$ . Também é minimizada a redução do  $\text{HO}^\bullet$  pelo  $\text{Fe}^{2+}$ , já que este último é gerado *in situ* sob baixas concentrações<sup>35</sup>.

O  $\text{Fe}^{2+}$  gerado durante irradiação, quando na presença de peróxido de hidrogênio, reage com este dando sequência à reação de Fenton (Equação 1). Deste modo, a reação é catalítica e é estabelecido um ciclo em que o  $\text{Fe}^{2+}$  é regenerado<sup>39</sup>. Em estudo realizado por Pignatello<sup>30</sup>, observou-se um aumento da velocidade de degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), utilizando a irradiação na presença de peróxido de hidrogênio e  $\text{Fe}^{3+}$  em relação à reação na ausência de luz na degradação. A contribuição da incidência da luz sobre a reação de degradação foi atribuído à redução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  que, por sua vez, reage com  $\text{H}_2\text{O}_2$  dando continuidade à reação de Fenton.

A utilização de reagentes como sais de Fe (II) ou (III) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que apresentam custos relativamente baixos, assim como, a irradiação solar que é intensa na maior parte do país, são algumas das vantagens da utilização do processo foto-Fenton. No final do processo os íons ferro presentes podem ser precipitados por elevação do pH, enquanto o peróxido de hidrogênio é consumido durante a reação. Uma das características importante deste processo é a simplicidade e o baixo custo, viabilizando sua aplicação no tratamento de água de lavagem de frutas, verduras, equipamentos de aplicação de pesticidas e na remediação de fontes de águas naturais já contaminadas. Sua eficiência depende basicamente do pH da solução, irradiação solar, peróxido de hidrogênio e da fonte ferro<sup>4</sup>.

O uso do processo foto-Fenton tem algumas limitações<sup>40</sup> em relação a:

- a. pH e a formação de precipitados coloidais de hidróxido férrico representam grandes dificuldades para a aplicação do método. A faixa ótima de pH está entre 3 a 5, quando o pH está acima de 5 ocorre transição dos ions  $\text{Fe}^{+2}$  hidratados para espécies coloidais férricas  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e também,

---

<sup>39</sup> NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. "Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos fenton e foto-Fenton". *Quim. Nova*, **30**, 400, **2007**.

<sup>40</sup> SOUZA, K.R. "Degradação foto-Fenton de composto orgânico total em efluentes da indústria de beneficiamento de castanha de caju". Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, **2005**.

decomposição catalítica do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , impedindo a formação de  $\text{OH}^\bullet$ ;

- b. Temperatura de operação, a usada é entre 20 a 30°C. Temperaturas superiores a 40°C e 50°C ocorre a decomposição catalítica do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , impedindo a formação de  $\text{OH}^\bullet$ ;
- c. Concentração de Ferro deve ser na razão mássica de  $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$  de 1:5;
- d. Cor do efluente, também influencia na eficiência do processo de tratamento, cuja presença de material em suspensão, coloidal ou em solução, óleos e outras substâncias absorvem a radiação da luz, impedindo a penetração no efluente reduzindo, conseqüentemente a ação dos oxidantes.

#### 2.4.2. UV, $\text{O}_3$ e $\text{O}_3/\text{UV}$

A fotólise direta com a radiação ultravioleta (UV) apresenta uma baixa eficiência comparada com a utilização de processos envolvendo a geração de radicais hidroxilas, a maioria dos estudos são realizados para quantificar a sua contribuição em processos de oxidação onde a mesma atua de forma conjunta, por exemplo, o sistema  $\text{O}_3/\text{UV}$ <sup>34</sup>.

Tratamento de resíduos utilizando ozônio tem sido frequentemente utilizado<sup>41</sup>. Em meados da década de 70, iniciou-se a utilização de ozônio como agente oxidante devido a sua alta instabilidade, cujo potencial de oxidação de 2,07 V é mais elevado quando comparado com o cloro e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que possuem potencial de 1,36 V e 1,78 V, respectivamente. A oxidação por ozônio é capaz de degradar hidrocarbonetos clorados, fenóis, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos. Uma das vantagens do ozônio é que o mesmo pode ser aplicado em estado gasoso e não aumenta o volume do efluente e lodo<sup>42</sup>.

Devido à instabilidade do ozônio, aproximadamente 3 s na fase gasosa, o que impede sua armazenagem, torna-se necessária sua geração *in situ*<sup>43</sup>. O mesmo pode ser

---

<sup>41</sup> MACHULEK, A.; GOGRITCCHAIN, E.; MORAES, J. E.; QUINA, F. H.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. "Kinetic and Mechanistic Investigation of the Ozonolysis of 2,4-Xylidine in Acid Aqueous Solution", *Separation and Purification Technology*, **67**, 141, **2009**.

<sup>42</sup> SAUER, T. "Degradação Fotocatalítica de Corante e Efluente Têxtil", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2002**.

<sup>43</sup> ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposal alternative". *Bioresource Technol.*, **77**, 247, **2001**.

produzido por três diferentes técnicas: exposição do O<sub>2</sub> à luz ultravioleta, eletrólise do ácido perclórico e descarga eletroquímica<sup>44</sup>.

O processo de produção de ozônio que utiliza descarga elétrica, conhecido por efeito corona, é usualmente utilizado pela maioria dos ozonizadores comerciais, pois apresenta maior taxa de conversão do oxigênio em ozônio em comparação as outras técnicas. Desta forma, o ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial (aproximadamente 10 kV). O rendimento deste processo varia entre 1 e 4% (m/m) e entre 6 e 14% (m/m) para sistemas alimentados por ar e oxigênio puro, respectivamente<sup>44</sup>.

As reações fundamentadas na utilização de ozônio podem ocorrer de forma direta, onde a molécula de ozônio reage diretamente com outras moléculas orgânicas ou inorgânicas via adição eletrofílica, e indireta, através de reações radicalares gerando principalmente OH<sup>•</sup><sup>45</sup>.

O ataque eletrofílico do ozônio pode acontecer em átomos com uma densidade de carga negativa (N, P, O ou carbonos nucleofílicos) ou em ligações duplas ou triplas do tipo carbono-carbono, carbono-nitrogênio e nitrogênio-nitrogênio<sup>46</sup>.

A adição de peróxido de hidrogênio, incidência de radiação UV e meio alcalino são algumas formas de aumentar a probabilidade das reações, utilizando o ozônio, ocorrerem de forma indireta, incrementando assim a geração de radicais hidroxila tornando o processo mais versátil<sup>47</sup>.

O ozônio combinado com irradiação UV se torna interessante à medida que coexistem três processos de degradação: a fotólise direta, a ozonização direta e a oxidação por radicais hidroxila, que geram reações rápidas e não seletivas, sendo amplamente estudada por vários autores<sup>48,49,50</sup>.

---

<sup>44</sup> BALAKRISHNAN, P. A.; ARUNAGIRI, A.; RAO, P. G. "Ozone generation by silent electric discharge and its application in tertiary treatment of tannery effluent", *J. Electrostat.*, **56**, 77, **2002**.

<sup>45</sup> KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. "Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis", *Quím. Nova*, **25**, 78, **2002**.

<sup>46</sup> KUNZ, A.; FREIRE, R. S.; ROHWEDDER, J. J. R.; DURÁN, N.; MANSILLA, H.; RODRIGUEZ, J. "Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório", *Quím. Nova*, **22**, 425, **1999**.

<sup>47</sup> WU, J. J.; WU, C-C.; MA, H-W.; CHANG, C-C. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation process. *Chemosphere*, **54**, 997, **2004**.

<sup>48</sup> BELTRÁN, F.J.; GARCÍA-ARAYA, J.F.; ACEDO, B. "Advanced oxidation of atrazine in water – II. Ozonation combined with ultraviolet radiation", *Wat. Res.*, **28**, 2165, **1994**.

<sup>49</sup> BENITEZ, F.J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; GONZALES, T. "Degradation by ozone and UV radiation of the herbicide cyanazine", *Ozone Sci. Eng.*, **16**, 213, **1994**.

<sup>50</sup> LAI, M.S.; JENSEN, J.N.; WEBER, A.S. "Oxidation of simazine: ozone, ultraviolet, and combined ozone/ultraviolet oxidation", *Wat. Environ. Res.*, **76**, 340, **1995**.

Uma forma simplificada de expressar a reação envolvida nesse sistema é apresentada na equação 6:



## 2.5.UTILIZAÇÃO DE POAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

Rao & Chu<sup>51</sup> realizaram um estudo detalhado da degradação do herbicida Linuron (N-(3,4-diclorofenil)-N-metoxi-N-metilureia) utilizando os processos UV, ozonização e O<sub>3</sub>/UV sob a irradiação de UV em 254 nm. Entre esses três processos de tratamento, o processo O<sub>3</sub>/UV exibiu o melhor desempenho global, onde a completa degradação do Linurion foi observada após 25 minutos e obteve 86% de mineralização em 120 minutos de reação.

Estudos realizados em escala piloto utilizando reator de coluna de bolhas indicam que os processos O<sub>3</sub>/UV e O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são métodos viáveis para o tratamento de águas residuais de vinícolas. Estes processos, comparativamente à radiação UV e ozonização em pH natural (pH 4), envolvem a formação de radicais altamente reativos em soluções, resultando em taxas mais rápidas de degradação. Os processos O<sub>3</sub>/UV e O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentaram significativa remoção de DQO e COT e mostram-se altamente dependente do pH inicial das águas residuais<sup>52</sup>.

Zhao e colaboradores<sup>53</sup> realizaram a ozonização de nitrobenzeno em solução aquosa utilizando reator de batelada e verificaram forte dependência do pH na eficiência de degradação, através dos seguintes resultados: para pH 3,00, 5,08, 6,87, 9,23 e 10,96 obteve-se 8,37%, 26,29%, 40,27%, 56,86% e 80,54% de degradação respectivamente.

Gozzi<sup>54</sup> estudou a degradação do herbicida Clorimurrom Etilico utilizando processos oxidativos avançados que envolvem reações Fenton, foto-Fenton, O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV e O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O processo foto-Fenton revelou melhor resultado, com taxa de

<sup>51</sup> RAO, Y.F.; CHU, W. "Degradation of linuron by UV, ozonation, and UV/O<sub>3</sub> processes - Effect of anions and reaction mechanism", *Journal of Hazardous Materials*, **180**, 514, **2010**.

<sup>52</sup> LUCAS, M.S.; PERESA, J. A.; PUMA, G. Li. "Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV and O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics", *Separation and Purification Technology*, **72**, 235, **2010**.

<sup>53</sup> ZHAO, L.; MA, J.; SUN, Z.; LIU, Z.; YANG, Y. "Experimental study on oxidative decomposition of nitrobenzene in aqueous solution by honeycomb ceramic-catalyzed ozonation", *Front. Environ. Sci. Engin*, **2**, 44, **2008**.

<sup>54</sup> GOZZI, F. "Estudo da degradação do herbicida Clorimurrom Etilico a partir de processos fenton, foto-Fenton, O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>:Luz e O<sub>3</sub>:Luz:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>". Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, **2010**.

mineralização de 88% e de 83% de degradação do pesticida. O sistema O<sub>3</sub> utilizando pH 4 apresentou menor eficiência entre os sistemas estudados, com taxa de mineralização de apenas 8%, porém revelou boa degradação do pesticida (80,2%).

O cultivo do morangueiro faz uso de uma grande quantidade de agrotóxicos, sendo que um dos mais utilizados tem como princípio ativo a abamectina. O processo foto-Fenton, utilizando 6,0 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,5 mmol L<sup>-1</sup> de nitrato férrico em soluções aquosas contendo 9,0 mg L<sup>-1</sup> de abamectina sob irradiação com lâmpada com emissão em 365 nm mostrou-se eficiente para o tratamento de água e/ou efluentes contaminados com abamectina. Mesmo quando água de córrego foi empregada obteve-se 70% de remoção de abamectina em apenas 60 min de irradiação UV, e com 180 min de irradiação foram obtidos 60% de mineralização<sup>55</sup>.

Teixeira & Canela<sup>56</sup> avaliaram a degradação do herbicida Padron® (corante e picloram) por processos fotoquímicos utilizando radiação artificial e solar. A Fotólise foi observada usando apenas uma lâmpada germicida (GL), onde promoveu a degradação de 69% do corante e 73% do pesticida após 60 min de experimento. A luz negra (BL) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (172 mmol L<sup>-1</sup>) promoveram a conversão de 49% e 6% de corante e picloram, respectivamente. O Processo fotocatalítico foi mais eficiente utilizando TiO<sub>2</sub>/GL (96% de corante e 60% picloram) do que TiO<sub>2</sub>/BL (44% de corante e 40% - picloram). A mineralização mais eficiente (60%) foi obtido através da reação de foto-Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-176 mmol L<sup>-1</sup>; FeSO<sub>4</sub>x6H<sub>2</sub>O-90 mmol L<sup>-1</sup>) utilizando luz solar.

Farré e colaboradores<sup>57</sup> avaliaram a combinação do processo foto-Fenton e tratamento biológico para tratamento de água contendo os herbicidas Diuron e Linuron. Sob condições otimizadas o processo foto-Fenton degradou completamente os pesticidas antes de 40 min de reação e a completa mineralização foi alcançada no tratamento biológico.

A aplicabilidade do processo foto-Fenton foi avaliada para o tratamento de água de lavagem de vasilhames após a tríplice lavagem dos herbicidas diuron [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia] e tebutiuron [1-(5-tert-butil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-1,3-dimetiluréia] derivados das uréias, e presentes nas formulações comerciais Herburon e

---

<sup>55</sup> MATOS, T. A. F. “Degradação de Abamectina empregando foto-Fenton combinado ao processo biológico de reator UASB”. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, **2010**.

<sup>56</sup> TEIXEIRA, S. C. G.; CANELA, M. C. “Degradação do pesticida Padron por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar”, *Quim. Nova*, **30**, 1830, **2007**.

<sup>57</sup> FARRÉ, M. J.; DOMÉNECH, X.; Peral, J. “Assessment of photo-Fenton and biological treatment coupling for Diuron and Linuron removal from water”. *Water Research* **40**, 2533, **2006**.

Combine, respectivamente, utilizando a energia solar. Usando ferrioxalato, obteve-se a total mineralização tanto para os compostos individuais ou de uma mistura contendo ambos os herbicidas, enquanto utilizando nitrato férrico, a mineralização máxima atingida foi de apenas 50%. Na presença de irradiação e ausência de reagentes não houve degradação dos compostos, indicando que não ocorre a fotólise direta destes herbicidas sob luz solar<sup>4</sup>.

A degradação dos herbicidas tebutiuron, diuron e 2,4-D em solução aquosa por processo foto-Fenton utilizando complexos ferrioxalato como fonte de  $\text{Fe}^{2+}$  foi avaliada sob irradiação de luz negra. Sob condições otimizadas, a mineralização de cerca de 90% foi alcançado em apenas 20 min de reação<sup>58</sup>.

---

<sup>58</sup> PATERLINI, W. C.; NOGUEIRA, R. F. P. "Multivariate analysis of photo-fenton degradation of the herbicides tebutiuron, diuron and 2,4-D", *Chemosphere*, **58**, 1107, **2005**.

### 3. OBJETIVOS

- Comparar a eficiência no processo de degradação dos pesticidas comerciais Positron Duo<sup>®</sup>, Censor<sup>®</sup>, Consentó<sup>®</sup>, Ridomil Gold MZ<sup>®</sup>, DMA<sup>®</sup> 806 BR e o pesticida 2,4-D padrão, utilizando processos oxidativos avançados (POAs) que envolvem as reações foto-Fenton, UV, O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV.

## 4. METODOLOGIA

Os ensaios experimentais relacionados ao estudo dos diferentes processos oxidativos avançados foram realizados no laboratório LP6 da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS com a colaboração do Professor Amilcar Machulek Junior (DQI-UFMS).

### 4.1.ESCOLHA DOS PESTICIDAS

Na Universidade Federal da Grande Dourados – UFGD o curso de Agronomia tem gerado uma grande quantidade de resíduos químicos (pesticidas) em mais de 30 anos de funcionamento, sendo indispensável um tratamento adequado que atenda as legislações ambientais para o seu destino final. Foi realizado um levantamento de resíduos de pesticidas gerados nos ensaios experimentais no Laboratório de Fitopatologia do curso de Agronomia e para este projeto foram selecionados os pesticidas que são gerados com maior frequência e apresentam maior toxicidade ao meio ambiente, sendo estes citados na Tabela 2.

Tabela 2 – Descrição dos pesticidas selecionados para o estudo

<b>Nome Comercial</b>	<b>Classe</b>	<b>Princípio Ativo</b>	<b>Grupo Químico</b>
Positron Duo <sup>®</sup>	Fungicida	Iprovalicarbe e Propinebe	Carbamato e Ditiocarbamato
Censor <sup>®</sup>	Fungicida	Fenamidona	Imidazolinona
Consento <sup>®</sup>	Fungicida	Cloridrato de Propamocarbe	carbamato
Ridomil Gold <sup>®</sup> MZ	Fungicida	Metalaxil-M e Mancozebe	Fenilamidas e Ditiocarbamatos
DMA <sup>®</sup> 806 BR	Herbicida	2,4-D	Ácido Ariloxialcanóico

#### 4.1.1. Preparo das soluções

As soluções foram preparadas adicionando a quantidade do pesticida comercial em água destilada nas concentrações para aplicação em campo recomendada pelo ministério da agricultura e pecuária e abastecimento (Tabela 3). Cada pesticida foi adicionado individualmente em balões volumétricos de 1 litro e completado com água destilada onde permaneceram homogeneizando por 24 horas com a ajuda de agitadores eletromagnéticos.

Devido aos pesticidas apresentarem baixa solubilidade em água, exceto o 2,4-D, os mesmos foram filtrados com o auxílio de uma bomba a vácuo passando por uma membrana de 0,2  $\mu\text{m}$  e em seguida foram retiradas amostras para análise do teor de carbono orgânico total (COT).

A tabela abaixo indica a quantidade de pesticida comercial utilizada no preparo das soluções e a concentração de carbono orgânico total.

Tabela 3 – Dose do produto comercial para aplicação recomendada pelo MAPA

<b>Pesticida Comercial</b>	<b>Concentração de Campo</b>	<b>COT (ppm)</b>
Positron Duo <sup>®</sup>	1,0 g L <sup>-1</sup>	124,1
Censor <sup>®</sup>	3,0 mL L <sup>-1</sup>	168,1
Consento <sup>®</sup>	10,0 mL L <sup>-1</sup>	1720
Ridomil Gold <sup>®</sup> MZ	1,25 g L <sup>-1</sup>	87,84
DMA <sup>®</sup> 806 BR	5,0 mL L <sup>-1</sup>	1700

A concentração das soluções para a realização dos experimentos foi estabelecida em torno de 100 ppm, logo foi necessário fazer as devidas diluições dos pesticidas Positron Duo<sup>®</sup>, Censor<sup>®</sup>, Consento<sup>®</sup> e DMA<sup>®</sup> 806 BR para a concentração de 100 ppm.

A solução de ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) foi preparada para a concentração de 100 ppm de COT utilizando padrão 2,4-D (Fluka Analytical 97%). Foram adicionadas 0,2374 g em um balão volumétrico de 1 L e completado com água destilada onde permaneceu em constante agitação até atingir a completa solubilização.

## 4.2.MONTAGEM DOS REATORES

O equipamento utilizado para a realização dos experimentos foi um reator fotoquímico de geometria anular de 1,0 L (volume irradiado). A fonte de radiação utilizada foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo de proteção) de alta pressão com máximo de emissão em 254 nm, a qual é posicionada no eixo longitudinal do reator no interior de um poço constituído de quartzo. Para o controle da temperatura foi utilizado um banho termostático (MARCONI, MA-184) conectado através de mangueiras de silicone em um tubo de PVC com o fundo vedado para recirculação da água, onde o reator foi inserido. O efluente dentro do reator permaneceu em constante agitação com o auxílio de um agitador magnético. O reator foi isolado por uma caixa de madeira vedada, para proteger o operador da radiação da lâmpada.

A Figura 6 demonstra o reator fotoquímico utilizado nos experimentos e o esquema de montagem.

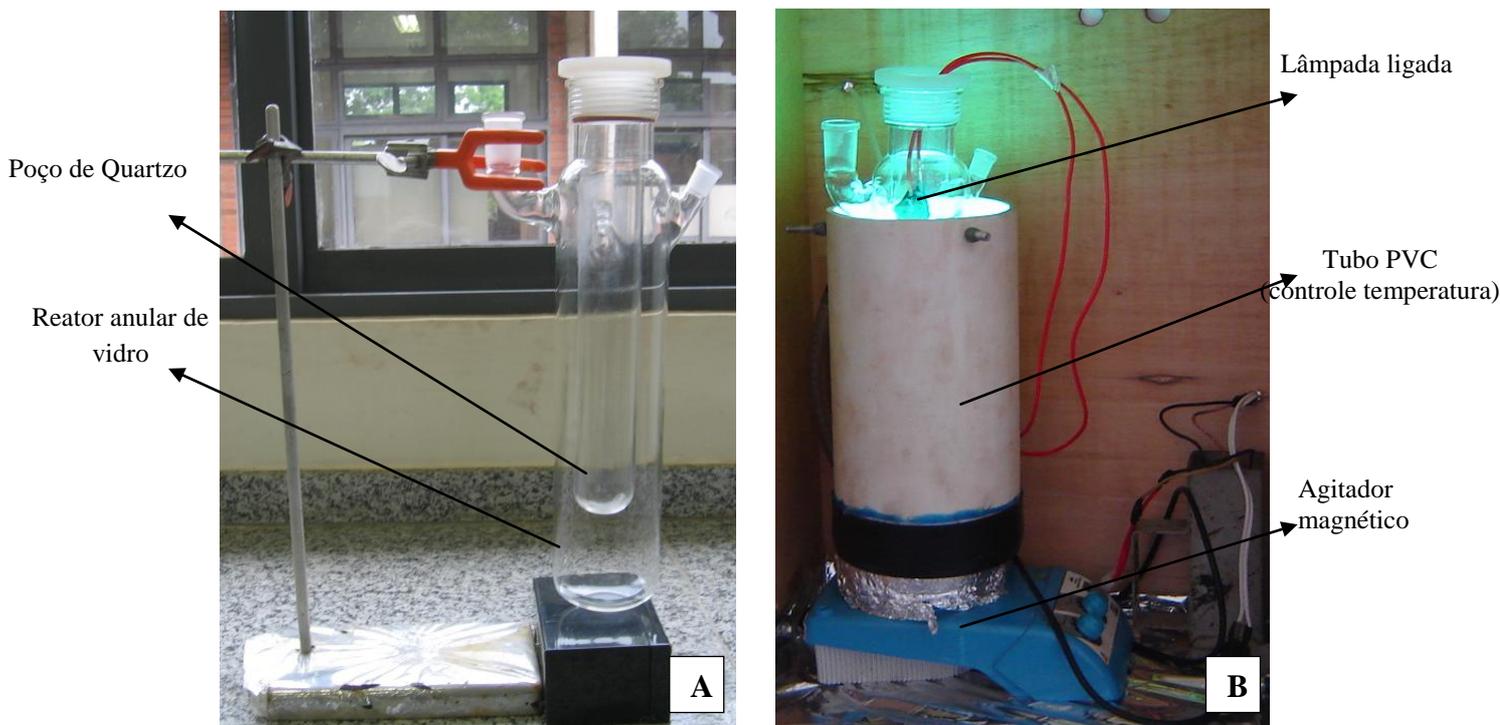


Figura 6 – Reator fotoquímico anular (A) e esquema de montagem do reator fotoquímico (B)

Outro equipamento utilizado para realização dos experimentos foi um reator de geometria cilíndrica de 1,0 L, encamisado, por onde recircula a água para controle da

temperatura com a utilização do banho termostático. No interior do reator foi fixado o eletrodo do pHmêtro para monitoramento *in situ* do pH e um tubo de quartzo onde a lâmpada foi introduzida. O efluente permaneceu em constante agitação com o auxílio de um agitador magnético. O reator foi isolado por uma caixa de madeira vedada, para proteger o operador da radiação da lâmpada.

A Figura 7 demonstra o reator cilíndrico utilizado nos experimentos e o esquema de montagem de montagem.

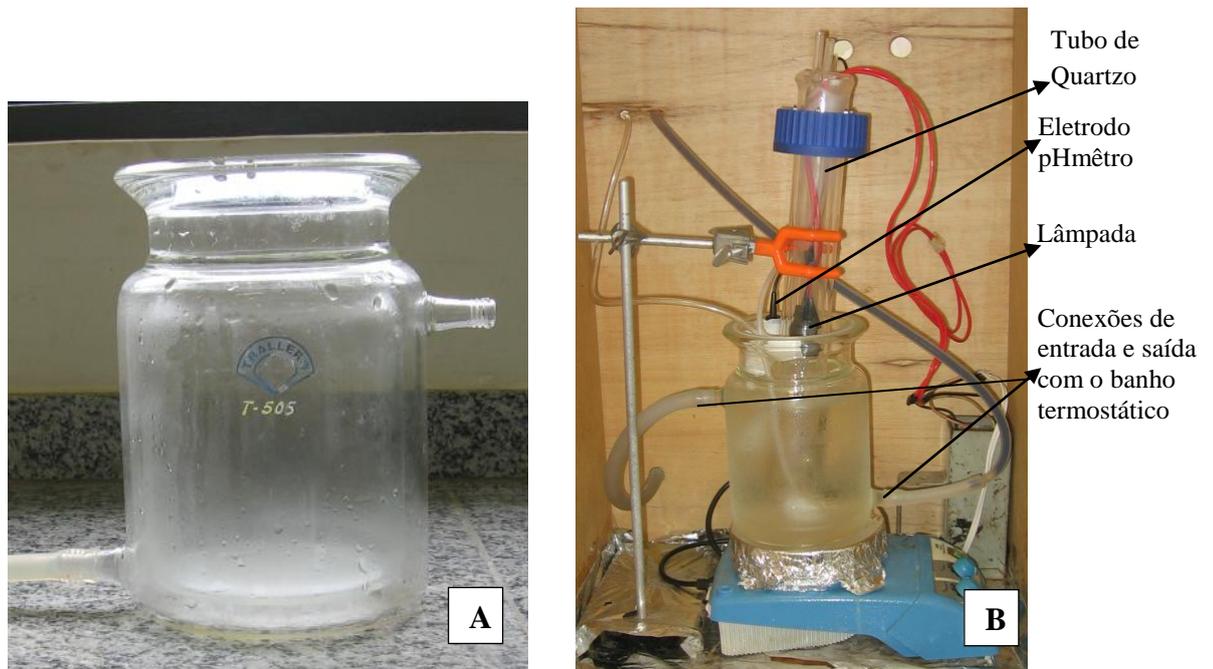


Figura 7 – Reator de geometria cilíndrica (A) e esquema de montagem do reator (B)

#### 4.3.EQUIPAMENTOS

Para a realização dos experimentos foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Determinador de carbono orgânico total (COT) da Analytikjena, modelo multi N/C 2100;
- Gerador de ozônio MG5 da Philozon conectado a um cilindro de O<sub>2</sub> (99,99%) com fluxo de 1 L min<sup>-1</sup> da mistura oxigênio e ozônio, fornecendo concentrações de O<sub>3</sub> de 5 μg mL<sup>-1</sup> à 60 μg mL<sup>-1</sup>;
- Espectrofotômetro Hitachi U-3000;
- Banho termostático para controle de temperatura da Marconi, modelo MA-184.

#### 4.4.REAGENTES

Para a realização dos experimentos foram utilizados os seguintes reagentes:

- Positron Duo<sup>®</sup> – Iprovalicarbe + Propinebe (Bayer)
- Censor<sup>®</sup> – Fenamidona (Bayer)
- Consentó<sup>®</sup> – Cloridrato de Propamocarbe (Bayer)
- Ridomil Gold<sup>®</sup> MZ – Metalaxil-M + Mancozebe (Syngenta)
- DMA<sup>®</sup> 806 BR – 2,4-D comercial (Dow Agrosience)
- Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético – 2,4-D padrão (Fluka Analytical, 97%)
- Peróxido de Hidrogênio (Vetec, 35%)
- Ácido Sulfúrico (Quimex, 95-98%)
- Hidróxido de Potássio (Merck, 85%)
- Sulfato Ferroso Heptahidratado (Vetec, 99%)

#### 4.5.DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

Carbono orgânico total (COT) é considerado a soma de todos os carbonos ligados a espécies orgânicas dissolvidas ou não. Assim, através da conversão dessas moléculas a CO<sub>2</sub> e suas medidas quantitativas, fornece informações relativos à mineralização dos compostos orgânicos presentes.

A quantidade de COT foi determinada utilizando analisador de carbono orgânico total da Analytikjena multi N/C 2100. São injetados 250 µL de amostra no equipamento ocorrendo a adição de ácido fosfórico determinando-se o carbono inorgânico e posteriormente foi injetado 250 µL e determinado o carbono total (orgânico + inorgânico) através da combustão da amostra. Pela diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico, obtemos o valor do carbono orgânico total. As análises foram realizadas em duplicata e foram obtidas as seguintes curvas de calibração: Área = 235,74 + 988,11 [IC], R = 0,9997 e SD = 150,66 e Área = 469,87 + 948,75 [TC], R = 0,9996 e SD = 174.

#### 4.6.DEGRADAÇÃO UTILIZANDO O SISTEMA FOTO-FENTON

Para a realização dos experimentos utilizando o sistema foto-Fenton foi utilizado o reator fotoquímico de geometria anular (1L) utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W de alta pressão conforme esquema apresentado na Figura 8, sendo adotadas as seguintes condições experimentais, semelhantes ao estudo realizado por Gozzi<sup>54</sup>, otimizadas para a degradação do herbicida Clorimurrom Efélico:  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mM}$  e  $\text{pH} = 3,0$ .

Após o preparo de 1 litro da solução contendo o pesticida (efluente), foi realizado o ajuste do pH adicionando solução concentrada de ácido sulfúrico e/ou hidróxido de potássio. Posteriormente foi diluído 0,076 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  no próprio efluente sendo em seguida adicionado no reator fotoquímico e acionado o agitador magnético e o banho termostático. Retira-se uma amostra inicial (T0) de 5,0 mL do efluente por uma das aberturas do reator com o auxílio de uma mangueira de silicone e uma seringa e iniciou-se o experimento ao ligar a lâmpada, a bomba peristáltica para dosagem de solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o cronômetro simultaneamente.

A solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi preparada adicionando 4,28 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  35% em uma proveta de 100 ml e completado com água destilada para o volume de 60 ml, sendo esta adicionada lentamente por meio de uma bomba peristáltica com vazão de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ .

O monitoramento foi realizado coletando amostras de 5 ml do efluente no tempo de reação 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90 e 120 minutos, sendo realizado a medida dos valores do pH e temperatura. Em seguida, foram adicionadas 3 gotas de solução de hidróxido de potássio 3,0 M para precipitação do  $\text{Fe}^{2+}$  presente no efluente, enfim, realizou-se a filtração utilizando filtros Millipore  $0,22 \mu\text{m}$  e armazenamento das amostras em tubos Falcon para análise de COT.

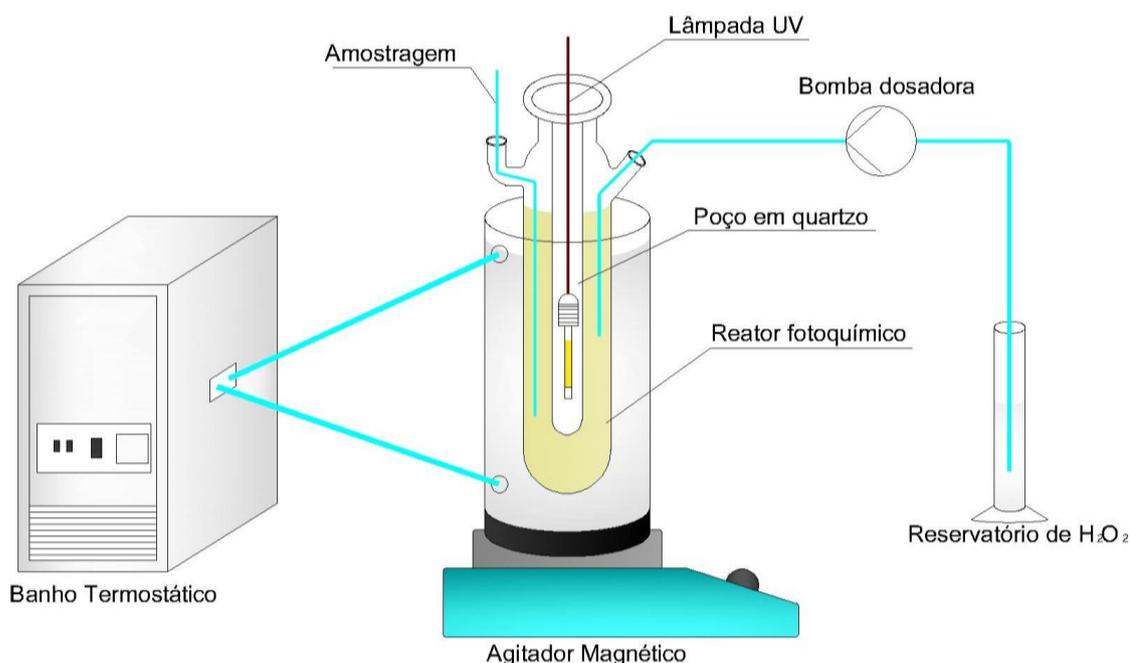


Figura 8 – Esquema de montagem do reator para o processo foto-Fenton

#### 4.7. DEGRADAÇÃO UTILIZANDO OS SISTEMAS UV, O<sub>3</sub> E O<sub>3</sub>/UV

A princípio, foi realizado um teste de saturação de O<sub>3</sub> em água destilada em pH 7,0 utilizando o reator fotoquímico utilizado para a degradação dos pesticidas. O ozônio foi injetado durante 30 minutos e amostras foram retiradas periodicamente para monitoramento da concentração de ozônio, sendo este determinado espectroscopicamente utilizando um equipamento de absorção molecular UV-Vis, marca Hitachi modelo U-3000, utilizando uma cubeta de quartzo com 10 mm de caminho ótico.

Os experimentos foram realizados utilizando o reator fotoquímico de geometria anular, quando houve monitoramento periódico e sem ajuste do pH, e utilizando o reator de geometria cilíndrica, quando houve monitoramento *in situ* e ajuste do pH, com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W de alta pressão (desligada para o sistema utilizando apenas O<sub>3</sub>).

As etapas para realização desses experimentos foram semelhantes aos descritos no sistema foto-Fenton, porém, neste caso o reagente utilizado foi o O<sub>3</sub>, sendo borbulhado no efluente no fundo do reator na concentração de 30 µg ml<sup>-1</sup>, equivalente a

produção de  $1,8 \text{ g h}^{-1}$ , utilizando um gerador de ozônio da marca Philozon modelo MG5.

Foram realizados testes utilizando o pH inicial 10,0, 7,0 e 3,0, sendo estes ajustados com a adição de ácido sulfúrico e/ou hidróxido de potássio. O início do experimento foi realizado ao ligar a lâmpada, o ozonizador e o cronômetro simultaneamente, no caso do sistema UV acionou-se apenas a lâmpada.

O ajuste do pH durante a reação, foi realizado com auxílio de uma bomba peristáltica, onde pequenas quantidades de hidróxido de potássio foram injetadas a medida que ocorria o decréscimo do pH.

A sequência de retirada das amostras foi realizada no tempo de reação 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90 e 120 minutos para os sistemas  $\text{O}_3$  e  $\text{O}_3/\text{UV}$ . Em cada amostragem foi realizado a medida dos valores do pH e temperatura, logo em seguida foi borbulhado nitrogênio durante 5 minutos para a remoção do ozônio e, conseqüentemente, encerrando a reação. Para o sistema UV foram retiradas amostras no tempo de reação 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos e armazenadas em tubos Falcon para análise de COT.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1.FOTO-FENTON

Os experimentos utilizando o processo foto-Fenton foram realizados com as mesmas concentrações de íons ferrosos e de peróxido de hidrogênio, de modo que, partindo de aproximadamente a mesma concentração inicial de carbono orgânico total pudesse se fazer uma comparação entre eles. Outro detalhe relevante é o pH e temperatura, sendo que estes foram mantidos entre 2,5 e 3,5 numa faixa de 28°C a 32°C.

A Figura 9 demonstra a taxa de mineralização pelo tempo de reação obtido pela fotodegradação dos pesticidas utilizando o processo foto-Fenton, onde todos os experimentos foram realizados de maneira reprodutiva de modo a obter uma comparação conclusiva entre os dados.

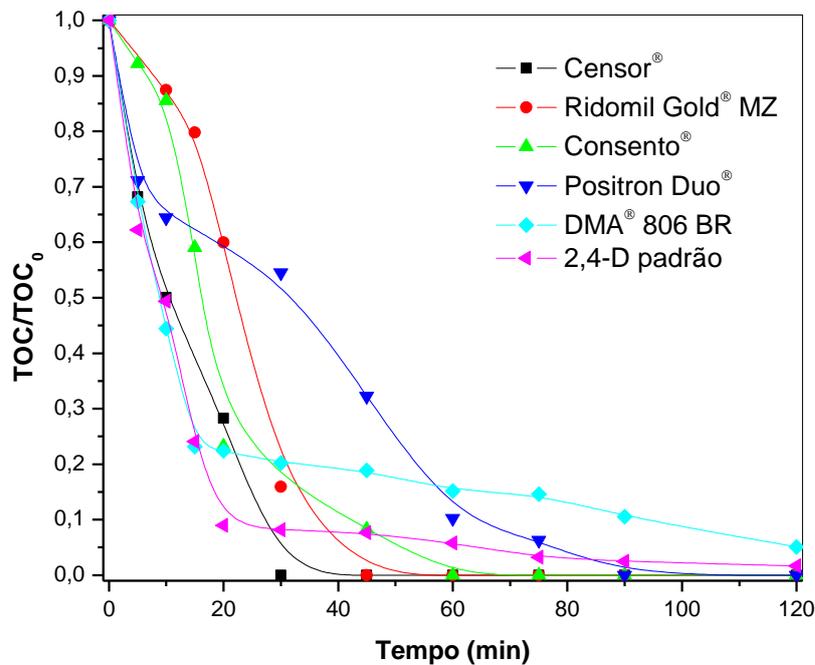


Figura 9 – Experimentos realizados sob as seguintes condições:  $[Fe^{2+}] = 0,50$  mM,  $[H_2O_2] = 50$  mM num fluxo de 1 mL/min, pH entre 3,50 e 2,50, sob radiação de UV em torno de 250 nm.

Analisando a figura acima nota-se o progressivo decaimento na concentração de carbono orgânico total dos pesticidas com o tempo. É notável também que, embora as concentrações de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio não estejam otimizadas, os pesticidas Censor<sup>®</sup>, Ridomil Gold<sup>®</sup> MZ, Consentó<sup>®</sup> e Positron Duo<sup>®</sup> atingiram a completa mineralização em 30, 45, 60 e 90 minutos respectivamente. O pesticida DMA 806 BR (2,4-D comercial) e o 2,4-D padrão atingiram 95% e 98,3% respectivamente em 120 minutos de reação, demonstrando que a técnica utilizada pode ser útil para o tratamento de água contaminada por tais pesticidas.

Estudo semelhante, realizado por Paterlini & Nogueira<sup>58</sup>, para degradação do herbicida 2,4-D comercial (concentração inicial de 0,1 mM) utilizando o processo foto-Fenton em condições otimizadas,  $[FeO_x] = 0,6$  mM,  $[H_2O_2] = 8$  mM e luz negra como fonte de radiação, mostrou-se mais efetivo, atingindo 93% de mineralização em 20 minutos de reação, com relação aos resultados obtidos no presente estudo em 20 minutos de reação (77,5%).

A Figura 10 apresenta a comparação entre a fotodegradação do pesticida 2,4-D comercial e padrão, onde o comportamento da curva de degradação mostrou-se uniforme até 15 minutos de reação. Após esse período a curva de degradação do 2,4-D padrão foi mais acentuada, apresentando em 20 minutos de reação a taxa de 91% de mineralização e 98,3% no final do experimento contra 77,5% e 95% do 2,4-D comercial. Possivelmente, esta diferença no comportamento das curvas de degradação justifica-se devido à presença de materiais inertes desconhecidos na composição do pesticida comercial que retardaram o processo de degradação.

Cabe ressaltar, que apesar da concentração de ferro utilizada nos experimentos estar acima do padrão de lançamento de efluentes ( $15,0$  mg L<sup>-1</sup> Fe) estipulado pela Resolução CONAMA N° 357, o mesmo pode ser facilmente recuperado elevando o pH da solução, conforme um teste de recuperação do ferro realizado por Teixeira & Canela<sup>56</sup>, que obtiveram 80% de recuperação neste experimento, sendo que o restante pode ter ficado retido no reator ou reservatório durante a recirculação.

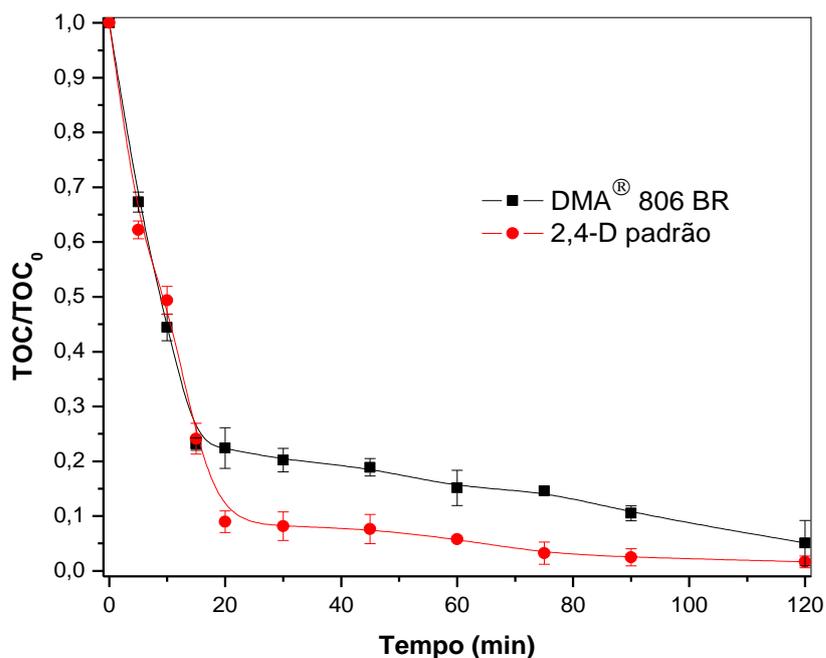


Figura 10 – Fotodegradação dos pesticidas 2,4-D comercial e padrão utilizando o processo foto-Fenton (n=2)

## 5.2.UV, O<sub>3</sub> E O<sub>3</sub>/UV

A Figura 11 demonstra a absorção em função do comprimento de onda obtido no experimento realizado para se obter a curva de saturação de O<sub>3</sub> em água. A figura 12 demonstra a curva de saturação obtida no sistema de degradação utilizado nos experimentos. Nota-se que a saturação de O<sub>3</sub> foi obtida na concentração de aproximadamente 6,5 μmol L<sup>-1</sup> em 7,5 minutos borbulhando ozônio dentro do reator, este valor foi determinado espectroscopicamente ( $\epsilon_{O_3, 260 \text{ nm}} = 3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )<sup>41</sup>.

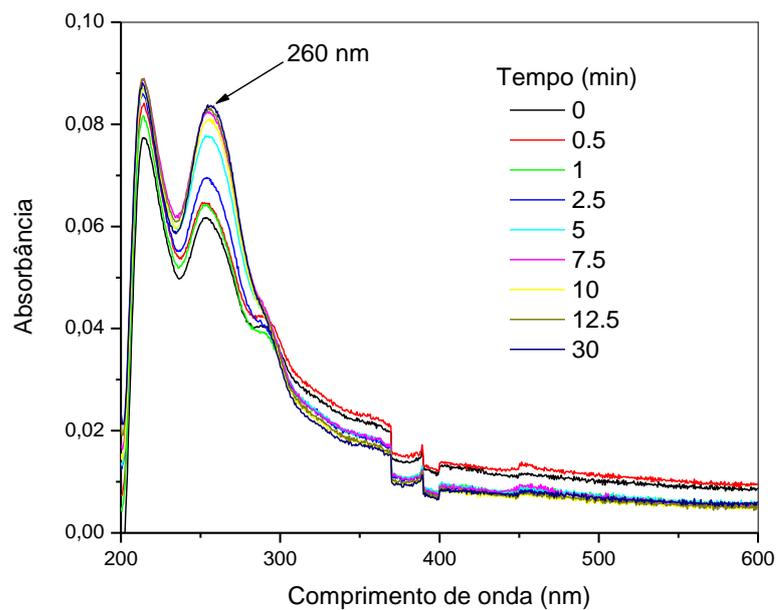


Figura 11 – Comprimento de onda em função da Absorbância para saturação de O<sub>3</sub> em água com pH 7,0

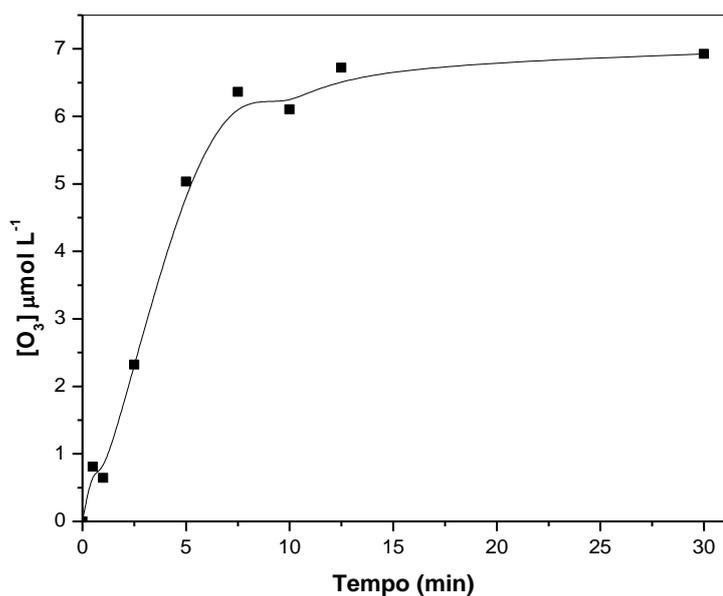


Figura 12 – Curva de saturação do O<sub>3</sub> em água com pH 7,0 utilizando o sistema de degradação

Os resultados dos experimentos utilizando o sistema UV, O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV realizados com pH inicial ajustado para 10±0,3 e sem controle do mesmo durante a reação para a degradação dos pesticidas Censor<sup>®</sup>, Ridomil Gold<sup>®</sup> MZ, Consentó<sup>®</sup> e Positron Duo<sup>®</sup> são apresentados nas Figuras 13, 14, 15 e 16 a seguir.

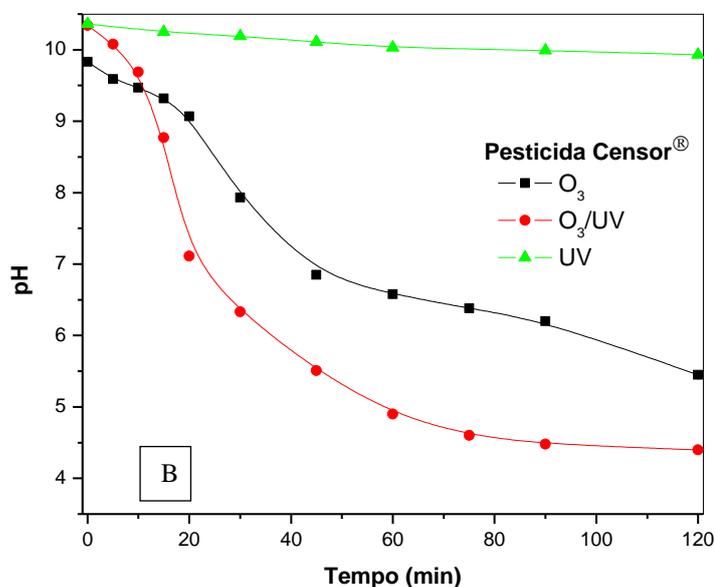
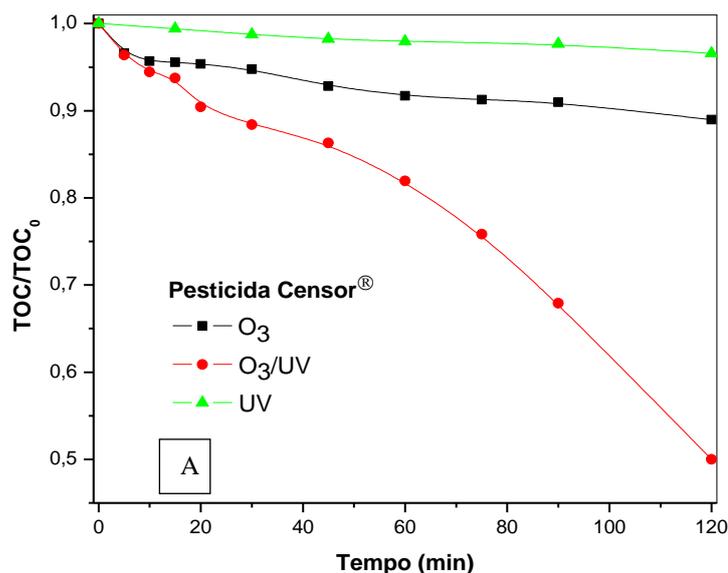


Figura 13 – (A) Degradação do pesticida Censor® utilizando os sistemas UV, O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV sem ajuste do pH durante a reação (B) monitoramento periódico do pH durante a reação

O gráfico A da Figura 13 demonstra que o sistema O<sub>3</sub>/UV foi mais eficiente em relação aos sistemas O<sub>3</sub> e UV, atingindo 50% de mineralização comparado com 11% e 3,4% respectivamente. O gráfico B apresentou uma considerável queda do pH para os sistemas O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV variando de 9,83 – 5,45 e 10,3 – 4,4 respectivamente, logo, o sistema O<sub>3</sub>/UV demonstrou ser mais oxidativo devido a queda mais acentuada do pH. No Sistema UV o pH manteve-se praticamente constante variando de 10,3 – 9,93.

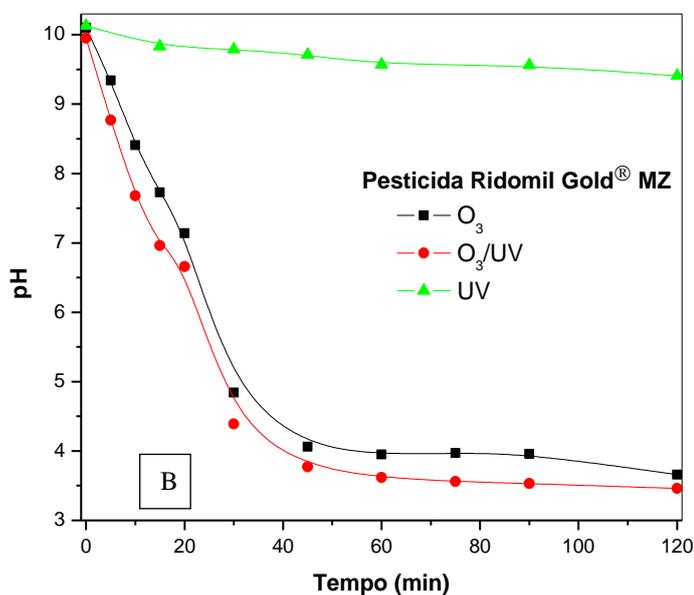
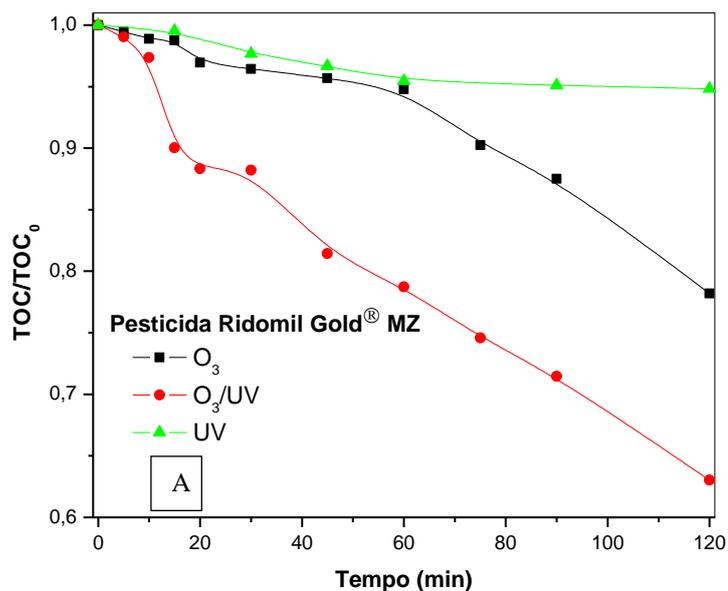


Figura 14 – (A) Degradação do pesticida Ridomil Gold® MZ utilizando os sistemas UV, O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV sem ajuste do pH durante a reação (B) monitoramento periódico do pH durante a reação

O gráfico A da Figura 14 demonstra que o sistema O<sub>3</sub>/UV foi mais eficiente em relação aos sistemas O<sub>3</sub> e UV, atingindo 37% de mineralização comparado com 21,8% e 5,2% respectivamente. O gráfico B apresentou uma considerável queda do pH para os sistemas O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV variando de 10,1 – 3,66 e 9,95 – 3,46 respectivamente,

demonstrando comportamento semelhante entre as curvas de decaimento do pH. No Sistema UV o pH manteve-se praticamente constante variando de 10,13 – 9,41.

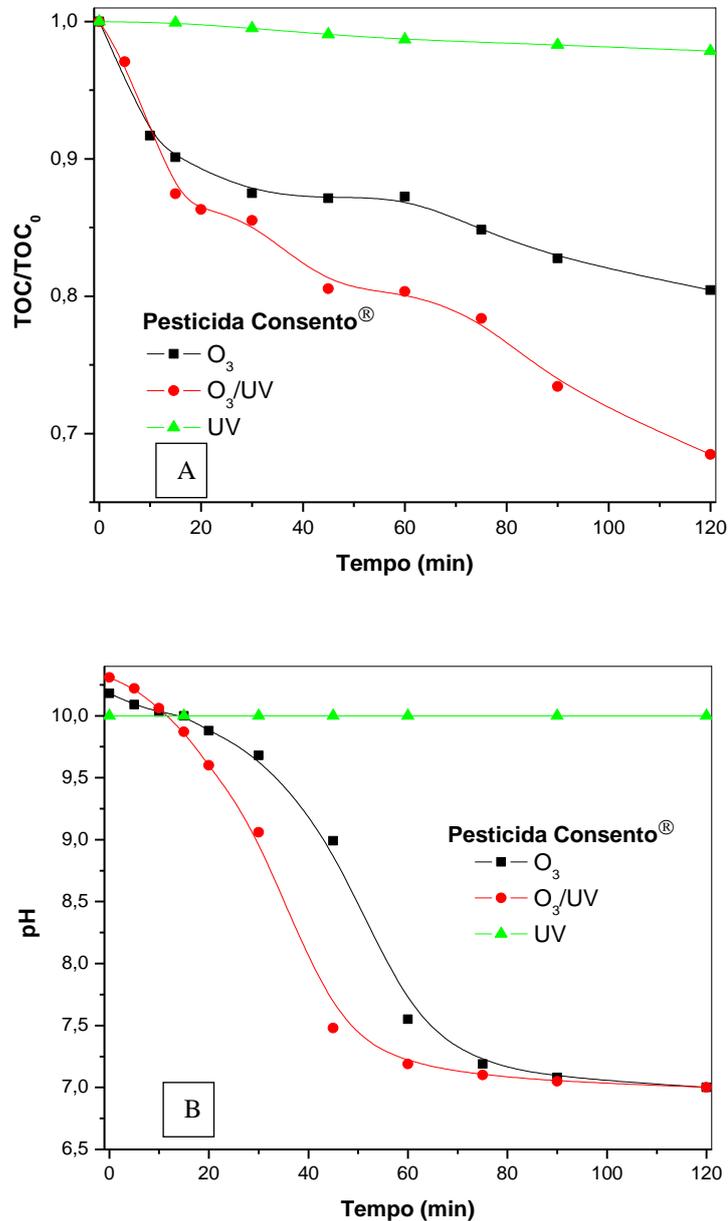


Figura 15 – (A) Degradação do pesticida Consentó® utilizando os sistemas UV, O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV sem ajuste do pH durante a reação (B) monitoramento periódico do pH durante a reação

O gráfico A da Figura 15 demonstra que o sistema O<sub>3</sub>/UV foi mais eficiente em relação aos sistemas O<sub>3</sub> e UV, atingindo 31,5% de mineralização comparado com 19,6% e 2,1% respectivamente. O gráfico B apresentou uma considerável queda do pH para os sistema O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV variando de 10,18 – 7,0 e 10,3 – 7,0 respectivamente,

porém, a curva de decaimento do sistema  $O_3/UV$  foi mais acentuada até atingir o pH 7,0 em 90 minutos de reação para ambos sistemas, permanecendo constante até o final do experimento. No Sistema UV o pH manteve-se constante.

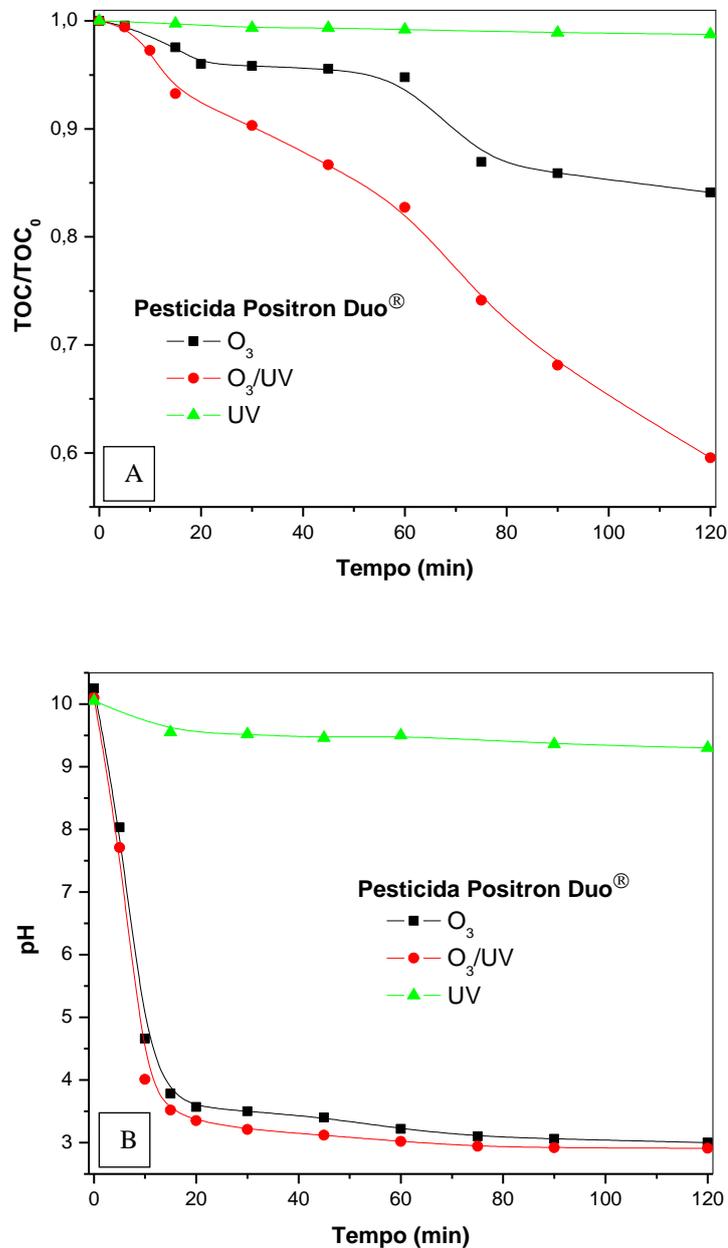


Figura 16 – (A) Degradação do pesticida Positron Duo<sup>®</sup> utilizando os sistemas UV, O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV sem controle do pH e (B) monitoramento do pH durante a reação

O gráfico A da Figura 16 demonstra que o sistema  $O_3/UV$  foi mais eficiente em relação aos sistemas  $O_3$  e UV, atingindo 40,4% de mineralização comparado com

15,6% e 1,2% respectivamente. O gráfico B apresentou uma considerável queda do pH para os sistemas  $O_3$  e  $O_3/UV$  variando de 10,25 – 3,0 e 10,1 – 2,91 respectivamente, demonstrando comportamento semelhante entre as curvas de decaimento do pH. No Sistema UV o pH manteve-se praticamente constante variando de 10,05 – 9,3.

Nota-se que o sistema  $O_3/UV$  apresentou maior taxa de mineralização em todos os experimentos citados acima. É evidente também que a radiação UV, quando aplicada sozinha, atingiu índices insignificantes de mineralização, porém, associada com o  $O_3$ , elevou a eficiência em 39%, 15,2%, 11,9% e 24,5% na degradação dos pesticidas Censor<sup>®</sup>, Ridomil Gold<sup>®</sup> MZ, Consentó<sup>®</sup> e Positron Duo<sup>®</sup> respectivamente, quando comparado utilizando apenas o  $O_3$ . A presença da radiação UV, favoreceu a geração de radicais hidroxila, conforme citado por Wu e colaboradores<sup>47</sup>, resultando em reações mais rápidas e não seletivas, aumentando assim a eficiência do processo de degradação.

Em relação ao monitoramento periódico do pH, verificou-se uma queda considerável em todos os experimentos, exceto para o sistema UV. Esta queda no pH indica que ocorreu uma forte oxidação, sendo mais acentuada na degradação do pesticida Positron Duo como mostra a Figura 16 – B. Resultados análogos foram obtidos por Lucas e colaboradores<sup>52</sup>, que no tratamento de efluentes de vinícolas utilizando o sistema  $O_3/UV$  atribuiu a redução do pH a formação de ácidos dicarboxílicos e pequenas moléculas de ácidos orgânicos, bem como  $CO_2$  e ácidos carbônicos da mineralização da matéria orgânica.

A Figura 17 demonstra a comparação entre as degradações dos pesticidas 2,4-D comercial e padrão utilizando o sistema UV com pH inicial ajustado para  $10 \pm 0,3$  e sem ajuste do mesmo durante a reação. Observa-se que o 2,4-D padrão foi mais suscetível a degradação, atingindo a taxa de 10,9% enquanto o 2,4-D comercial atingiu 7,5 % de mineralização. Quanto ao monitoramento do pH, ao contrário do que ocorreu com os outros pesticidas quando utilizado o sistema UV, ocorreu uma queda considerável, onde para o 2,4-D padrão o decaimento foi mais acentuada em relação ao 2,4-D comercial, variando de 10,13 – 3,44, e de 10,30 – 4,39 respectivamente. Como parte da molécula do 2,4-D é um ácido carboxílico, possivelmente houve energia suficiente proveniente da lâmpada para promover a quebra da ligação entre o oxigênio e o hidrogênio acarretando assim a queda do pH da solução.

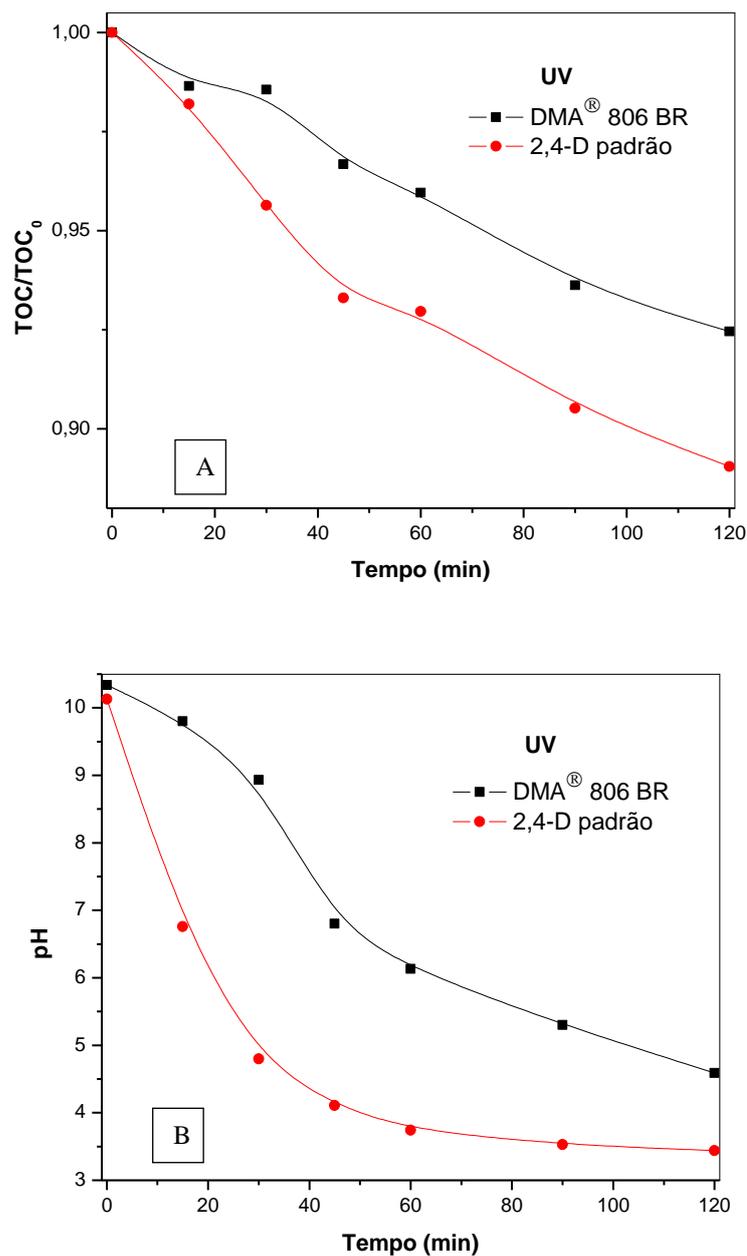


Figura 17 – (A) Degradação do pesticida DMA<sup>®</sup> 806 BR e 2,4-D padrão utilizando o sistema UV, sem ajuste do pH durante a reação (B) monitoramento periódico do pH durante a reação.

Em relação a Figura 18, representada pela degradação dos pesticidas 2,4-D comercial e padrão utilizando os sistema O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV realizado com pH inicial e ajuste em 10±0,3 durante a reação, nota-se o progressivo decaimento do carbono orgânico total dos pesticidas durante o tempo de reação e uma melhor eficiência para o sistema O<sub>3</sub>/UV. Resultados semelhantes foram obtidos por Rao & Chu<sup>51</sup> em estudo realizado

para degradação do herbicida linurion, onde o sistema  $O_3/UV$  apresentou diversas vantagens em relação aos sistemas UV e  $O_3$ .

Nota-se também, assim como no sistema foto-Fenton, a degradação do pesticida 2,4-D padrão foi mais efetiva em relação ao 2,4-D comercial, mineralizando 33,4% e 52,3 % utilizando o sistema  $O_3$  e  $O_3/UV$  respectivamente, enquanto o 2,4-D comercial mineralizou 27% e 40%.

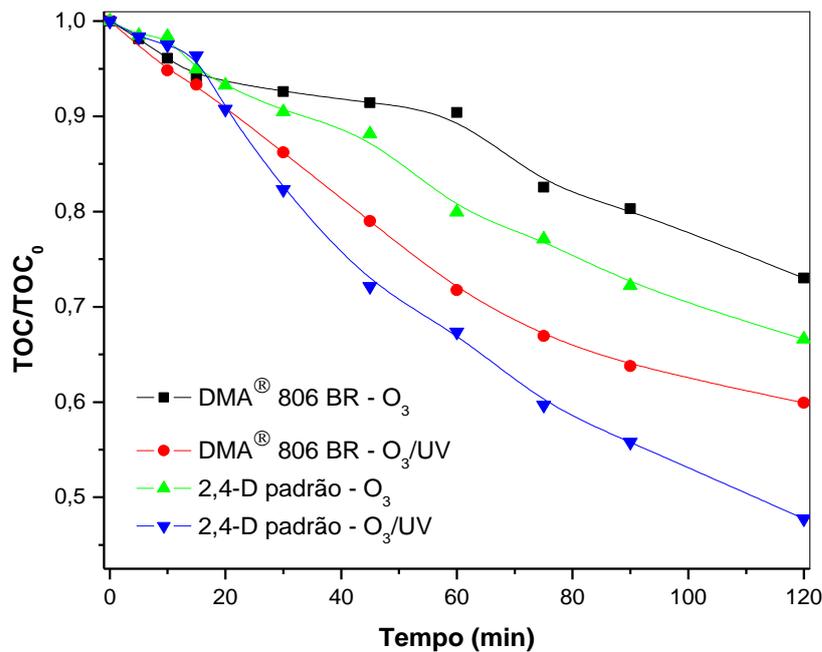


Figura 18 – Degradação dos pesticidas DMA® 806 BR e 2,4-D padrão utilizando os sistemas  $O_3$  e  $O_3/UV$  realizado com pH inicial e ajuste em  $10\pm 0,3$  durante a reação

Os experimentos realizados para a degradação do pesticida 2,4-D padrão utilizando o sistema  $O_3$  e  $O_3/UV$  com diferentes valores de pH inicial e ajuste durante a reação são apresentados na Figura 19 e 20. Analisando estas figuras, observa-se que os experimentos realizados com o pH  $10\pm 0,3$  e a presença de radiação UV aumentaram significativamente a eficiência do processo de degradação. Verifica-se também, que à medida que se diminui o pH do sistema e a ausência de radiação UV, ocorre o declínio da eficiência do sistema conforme a Tabela 4. Resultados semelhantes foram obtidos por Zhao e colaboradores<sup>53</sup> que realizaram a ozonização de nitrobenzeno em diferentes valores de pH e verificou-se maior eficiência do sistema com o aumento do pH.

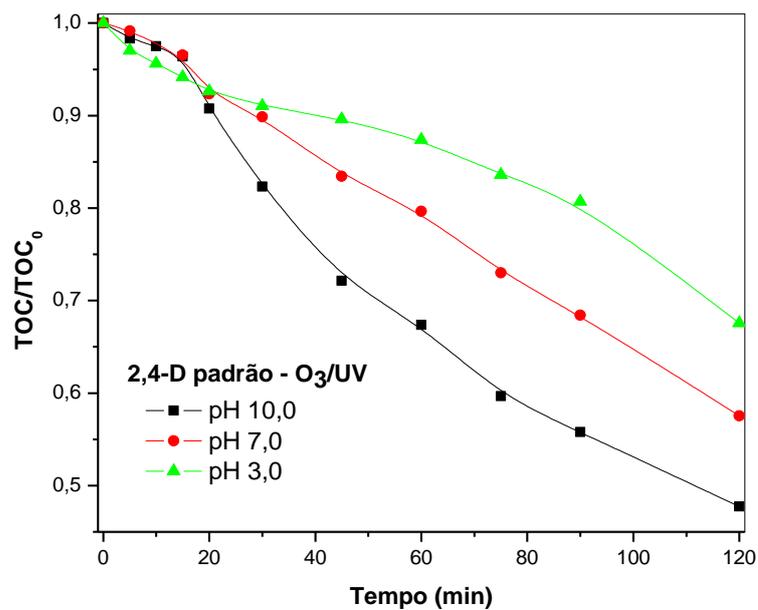


Figura 19 – Degradação do pesticida 2,4-D padrão utilizando o sistema O<sub>3</sub>/UV realizado com pH inicial e ajuste em 10±0,3, 7±0,3 e 3±0,3 durante a reação.

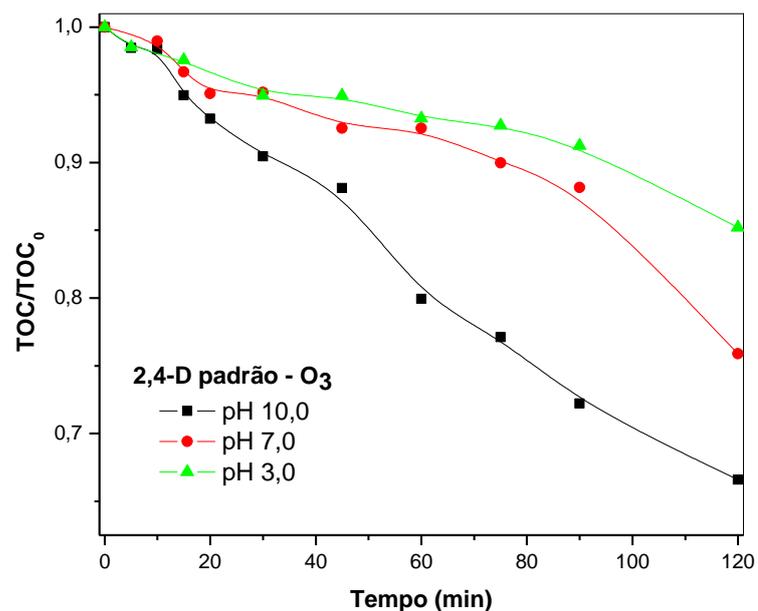


Figura 20 – Degradação do pesticida 2,4-D padrão utilizando o sistema O<sub>3</sub> realizado com pH inicial e ajuste em 10±0,3, 7±0,3 e 3±0,3 durante a reação.

Tabela 4 – Taxa de mineralização do pesticida 2,4-D padrão utilizando os sistemas O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV realizado com diferentes valores e controle do pH.

2,4-D padrão	Eficiência dos Sistemas (%)	
	O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> /UV
pH 10,0	33,4	52,3
pH 7,0	24,1	42,4
pH 3,0	14,8	32,4

As Figuras 21, 22 e 23 a seguir apresentam a comparação entre os experimentos realizados para a degradação dos pesticidas em estudo utilizando os sistemas UV, O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV.

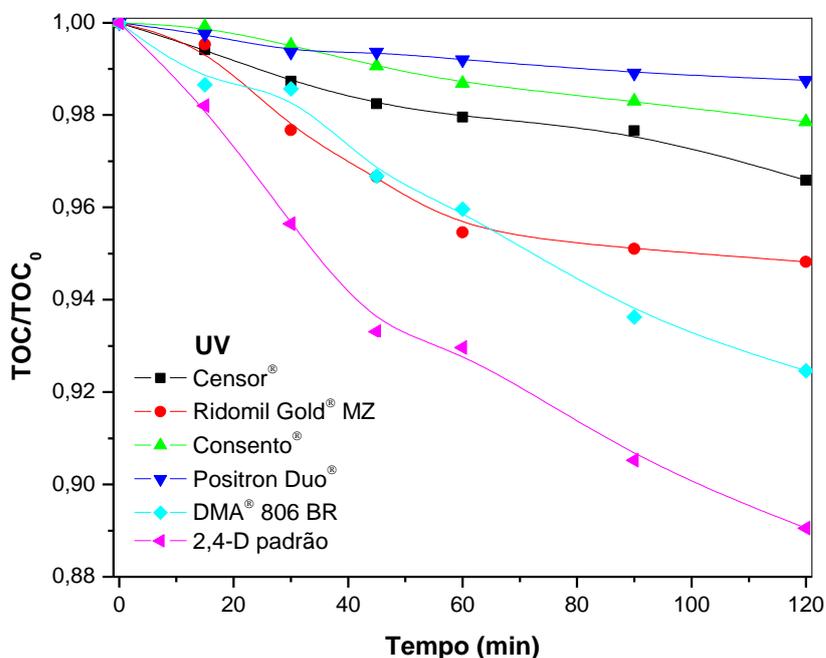


Figura 21 – Comparação da degradação dos pesticidas utilizando o sistema UV realizados com pH inicial  $10 \pm 0,3$  com monitoramento periódico e sem ajuste de pH.

Analisando a Figura 21 nota-se que os pesticidas estudados apresentaram baixa eficiência utilizando apenas radiação UV para o processo de degradação. Dentre os pesticidas comerciais o Positron Duo® e o DMA® 806 BR demonstraram a menor e a maior taxa de mineralização respectivamente. Resultados análogos foram obtidos por

Trovó e colaboradores<sup>4</sup> e Teixeira & Canela<sup>56</sup> que verificaram que não ocorre fotólise direta dos herbicidas Diuron, Tebutiuron e Padron<sup>®</sup> sob luz solar.

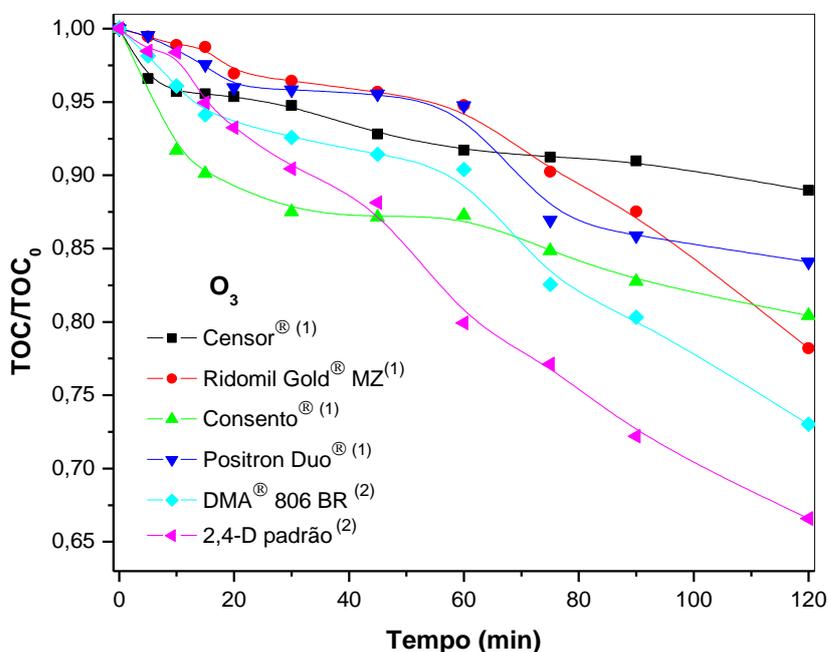


Figura 22 – Comparação da degradação dos pesticidas utilizando o sistema O<sub>3</sub> <sup>(1)</sup> Experimentos realizados com pH inicial 10±0,3 com monitoramento periódico e sem ajuste do pH <sup>(2)</sup> experimentos realizados com monitoramento *in situ* e ajuste do pH em 10±0,3

Analisando a Figura 22, dentre os experimentos realizados sem ajuste de pH os pesticidas Ridomil Gold<sup>®</sup> MZ e o Censor<sup>®</sup> foram os que apresentaram maior e menor taxa de mineralização respectivamente. A degradação do pesticida DMA<sup>®</sup> 806 BR (2,4-D comercial) apresentou melhor eficiência em relação aos outros pesticidas comerciais possivelmente pelo fato de ter sido realizado com ajuste do pH, permanecendo em meio alcalino durante toda a reação, favorecendo a geração de radicais hidroxila. O pesticida 2,4-D padrão atingiu o maior índice de mineralização, pois além de ter sido realizado o ajuste do pH, não apresenta materiais inertes em sua composição que podem comprometer a eficiência do sistema.

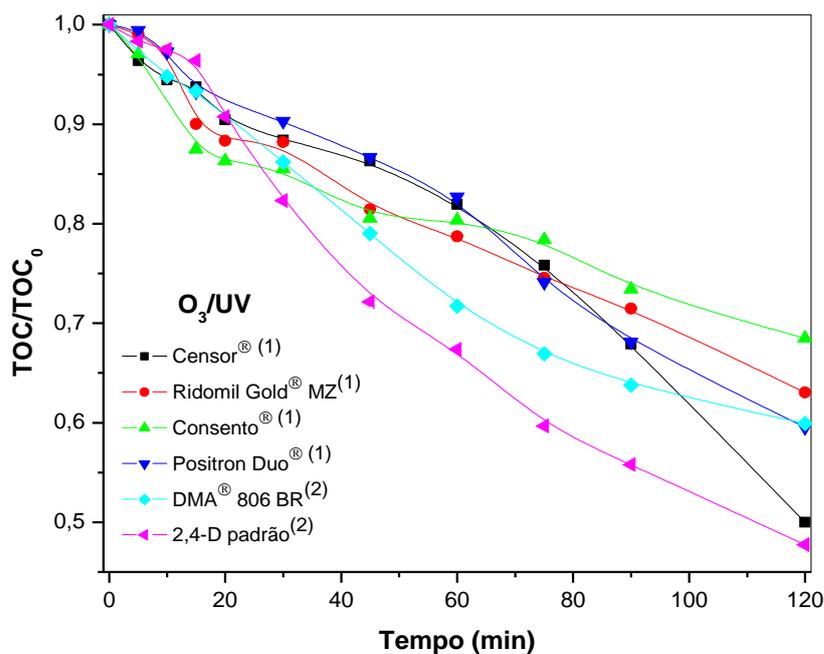


Figura 23 – Comparação da degradação dos pesticidas utilizando o sistema O<sub>3</sub>/UV. <sup>(1)</sup> Experimentos realizados com pH inicial 10±0,3 com monitoramento periódico e sem ajuste do pH <sup>(2)</sup> experimentos realizados com monitoramento *in situ* e ajuste do pH em 10±0,3

Analisando a Figura 23, dentre os experimentos realizados utilizando pesticidas comerciais, o Censor<sup>®</sup> e o Consentto<sup>®</sup> foram os que apresentaram maior e menor taxa de mineralização respectivamente. A degradação do pesticida DMA<sup>®</sup> 806 BR (2,4-D comercial) apesar de ter sido realizado com ajuste do pH, apresentou eficiência inferior que o pesticida Censor<sup>®</sup>, atingindo a mesma eficiência que o Positron Duo<sup>®</sup>. O pesticida 2,4-D padrão atingiu o maior índice de mineralização, pois além de ter sido realizado o ajuste do pH, não apresenta materiais inertes em sua composição que podem comprometer a eficiência do sistema.

### 5.3.COMPARAÇÃO ENTRE OS SISTEMAS

Dentre os POAs estudados, a eficiência obtida pelo sistema foto-Fenton foi muito superior que os outros sistemas. Os sistemas UV e O<sub>3</sub> apresentaram baixa eficiência, porém, quando associados obtiveram um aumento considerável na degradação dos pesticidas. Cabe ressaltar, que mesmo apresentando baixa eficiência, o sistema utilizando O<sub>3</sub>, é indicado pelo MAPA para tratamento de águas de lavagem de

aviões agrícolas. A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos nos experimentos citados acima.

Tabela 5 – Comparação entre os sistemas estudados

Pesticidas	Eficiência dos Sistemas (%)			
	foto-Fenton	UV	O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> /UV
Censor <sup>®</sup>	100 (30min)	3,4	11,0	50,0
Ridomil Gold <sup>®</sup> MZ	100 (45min)	5,2	21,8	37,0
Consento <sup>®</sup>	100 (60min)	2,1	19,6	31,5
Positron Duo <sup>®</sup>	100 (90min)	1,2	15,9	40,4
DMA <sup>®</sup> 806 BR	95	7,5	27,0*	40,0*
2,4-D padrão	98	10,9	33,4*	52,3*

\* Experimentos realizados com monitoramento *in situ* e ajuste do pH em 10±0.3 durante a reação

## 6. CONCLUSÃO

O processo foto-Fenton abordado nesse trabalho, apresenta-se como uma tecnologia viável para tratamento de efluentes contaminados por pesticidas, entretanto, a aplicação desse, assim como de outros Processos Oxidativos Avançados, ainda demanda um grande estudo. O tratamento de rejeitos tanto industriais quanto agrícolas requer um grande conhecimento prévio das técnicas existentes e do próprio efluente. Abstrai-se dessas análises que toda a carga orgânica solúvel dos pesticidas estudados é completamente mineralizada, exceto o 2,4-D comercial e padrão que atingiram 95% e 98% de eficiência respectivamente, o que fomenta grande interesse nessa área.

A eficiência dos sistemas fundamentados na geração de  $O_3$  mostrou-se dependente do meio alcalino e incidência de radiação UV, devido a maior probabilidade de ocorrer a geração de radicais hidroxilas. Contudo, esta técnica, mesmo com a incidência de radiação UV, apresentou baixa taxa de mineralização para os pesticidas analisados quando comparado com o sistema foto-Fenton, obtendo no máximo 33,4% e 52,3% de mineralização utilizando o sistema  $O_3$  e  $O_3/UV$  com o pH 10 para o pesticida 2,4-D padrão. A utilização da radiação UV sem a presença de outros reagentes indicou que a fotólise direta para o tratamento destes efluentes é ineficaz.

Deste modo, a metodologia proposta pelo MAPA para o tratamento de efluentes de lavagem de aviões agrícolas, utilizando a oxidação através do  $O_3$  para degradação dos pesticidas não é a mais apropriada devido aos baixos índices de mineralização obtidos para os pesticidas em estudo. Possivelmente, estão sendo formados subprodutos durante a reação, cujas toxicidades são desconhecidas, podendo assim comprometer o meio ambiente. Recomenda-se estudos mais aprofundados visando identificar a degradação do princípio ativo dos pesticidas, a formação dos subprodutos e suas respectivas toxicidades, fornecendo condições adequadas para a completa avaliação dos efluentes após o tratamento.

É evidente também que em todos os POAs estudados neste trabalho, o pesticida 2,4-D padrão apresentou maior taxa de mineralização em relação ao 2,4-D comercial, logo, a eficiência do processo de mineralização não está apenas associada às características do princípio ativo, mas também devido à presença de materiais inertes na composição dos pesticidas comerciais, que podem inibir o processo de degradação.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Rodrigues, B. N.; Almeida F. S.; *Guia de Herbicidas*, eds.; Grafmarke: Londrina, 2005.
2. [http://www.linearclipping.com.br/conab/m\\_stca\\_detalhe\\_noticia.asp?cd\\_sistema=26&cd\\_noticia=612621](http://www.linearclipping.com.br/conab/m_stca_detalhe_noticia.asp?cd_sistema=26&cd_noticia=612621). Acessada em novembro de 2010.
3. Pires, D. X.; Caldas, E. D.; Recena, M. C. P.; *Cad. Saúde Pública*. **2005**, 21, 598.
4. Trovó, A. G.; Villa, R. D.; Nogueira, R. F. P.; *Quim. Nova*. **2005**, 28, 847.
5. Malato, S.; Cáceres, J.; Aguera, A.; Mezcua, M.; Hernando, D.; Vial, J.; Fernández-Alba, A. R.; *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 4359.
6. Sabik, H.; Jeanot, R.; Roundeau, B.; *J. Chromatogr., A*. **2000**, 885, 217.
7. Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Maldonado, M. I.; *App. Catal., B*. **2000**, 25, 31.
8. Alvares, A. B. C.; Diaper, C. L.; Parsons, S. A.; *Environ. Technol.* **2001**, 22, 409.
9. Crittenden J. C.; Suri, R. P. S.; Perram, D. L., Hand, D. W.; *Water Res.* **1997**, 31, 411.
10. Thauchert, E.; Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2006.
11. Klavarioti, M.; Mantzavinos, D.; Kassinos, D.; *Environ. International*. **2009**, 35, 402.
12. Herмосilla, D.; Cortijo, M.; Huang, C.P.; *Scie. Total Environ.* **2009**, 407, 3473.
13. Maraschin, L.; Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Mato Grosso, Brasil, 2003.
14. Loiola, E. C. D.; Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Brasil, 2007.
15. [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/Leis/L7802.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L7802.htm). Acessado em dezembro de 2010.
16. <http://www.fao.org>. Acessado em dezembro de 2010.
17. Ribeiro, M. L.; Lourencetti, C.; Polese, L.; Navickiene, S.; Oliveira, L. C. de. *HOLOS Environ.* **2008**, 8, 53.
18. <http://www.anvisa.org.br>. Acessado em agosto de 2009.

19. <http://www.agricultura.gov.br>. Acessado em outubro de 2010.
20. Ballesteros, E.; Parrado, M.J. *J. Chromatogr., A*. **2004**, 1029, 267.
21. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acessado em dezembro de 2010.
22. [http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria\\_518\\_2004.pdf](http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518_2004.pdf). Acessado em dezembro de 2010.
23. Esposito, E.; Paulillo, S. M.; Manfio, G. P. *Chemosphere*. **1998**, 37, 541.
24. Hügül, M.; Boz, I.; Apak, R. *J. Hazard. Mater.* **1999**, 64, 313.
25. Stanmore, B. R. *Combust. Flame*. **2004**, 136, 398.
26. Richardson, M. *Water Sci. Techn.* **1998**, 37, 19.
27. <http://www.inpev.org.br>, acessado em janeiro de 2011.
28. Gogate, P. R.; Pandit, A. B. *Adv. Environ. Res.* **2004**, 8, 501.
29. Legrini, O.; Oliveros, E., Braun, A. M. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 671.
30. Pignatello, J. J. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 26, 944.
31. Huang, C. P.; Dong, C.; Tang, Z. *Waste Manag.* **1993**, 13, 361.
32. Pignatello, J.J.; Oliveros, E.; Mackay, A. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2006**, 36, 1.
33. Ciola, R. *Fundamentos da catálise*, 1ª ed., Universidade de São Paulo: São Paulo, 1981.
34. Jardim, W.F.; Teixeira, C.P.A.B. *Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos*. Volume 3, Campinas: UNICAMP, 2004.
35. Machulek, A.; Moraes, J. E.; Vautier-Giongo, C.; Silverio, C. A.; Friedrich, L.C.; Nascimento, C. A. O.; Gonzalez, M. C.; Quina, F. H. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 8459.
36. Machulek, A.; Vautier-Giongo, C.; Moraes, J. E., Nascimento, C. A. O., Quina, F. H. *Photochem. Photobiol.* **2006**, 82, 208.
37. Fallmann, H.; Krutzler, T.; Bauer, R.; Malato, S.; Blanco, J. *Catal. Today*. **1999**, 54, 309.
38. Kiwi, J.; Lopez, A.; Nadtochenko, V. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 2162.

39. Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; Silva, M. R. A.; Villa, R. D. *Quim. Nova*, **2007**, 30, 400.
40. Souza, K.R.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2005.
41. Machulek, A.; Gogricchain, E.; Moraes, J. E.; Quina, F. H.; Oliveros, E., Braun, A. M. *Sep. Purif. Technol.* **2009**, 67, 141.
42. Sauer, T.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2002.
43. Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P. *Bioresour. Technol.* **2001**, 77, 247.
44. Balakrishnan, P. A.; Arunagiri, A.; Rao, P. G. *J. Electrostat*, **2002**, 56, 77.
45. Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S.G.; Durán, N. *Quím. Nova*, **2002**, 25, 78.
46. Kunz, A.; Freire, R. S.; Rohwedder, J. J. R.; Durán, N.; Mansilla, H.; Rodriguez, J. *Quim. Nova*, **1999**, 22, 425.
47. Wu, J. J.; Wu, C–C.; Ma, H–W.; Chang, C–C. *Chemosphere*. **2004**, 54, 997.
48. Beltrán, F.J.; García-Araya, J.F.; Acedo, B. *Wat. Res.* **1994**, 28, 2165.
49. Benitez, F.J.; Beltrán-Heredia, J.; Gonzales, T. *Ozone: Sci. Eng.* **1994**, 16, 213.
50. Lai, M.S.; Jensen, J.N.; Weber, A.S. *Water Environ. Res.* **1995**, 76, 340.
51. Rao, Y.F.; Chu, W. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 180, 514.
52. Lucas, M.S.; Peresa, J. A.; Puma, G. Li. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, 72, 235.
53. Zhao, L.; Ma, J.; Sun, Z.; Liu, Z.; Yang, Y. *Front. Environ. Sci. Engin.* **2008**, 2, 44.
54. Gozzi, F.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil, 2010.
55. Matos, T. A. F.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá, Brasil, 2010.
56. Teixeira, S. C. G.; Canela, M. C. *Quim. Nova*. **2007**, 30, 1830.
57. Farré, M. J.; Doménech, X.; Peral, J. *Water Res.* **2006**, 40, 2533.
58. Paterlini, W. C.; Nogueira, R. F. P. *Chemosphere*. **2005**, 58, 1107.