

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ALESSANDRO FEITOSA MACHADO

**DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D POR PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS**

**Curitiba
2004**

ALESSANDRO FEITOSA MACHADO

**DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D POR PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Química, Curso
de Pós-Graduação em Química, Setor de ciências
Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Patrício Peralta-Zamora

Curitiba

2004

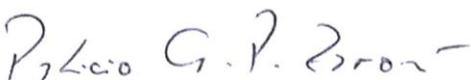
TERMO DE APROVAÇÃO

**DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D POR PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS**

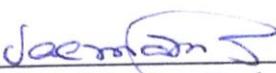
por

ALESSANDRO FEITOSA MACHADO

Dissertação aprovada como requisito
parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador: 

Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora
Deptº de Química – UFPR



Profª Drª Valma Martins Barbosa
CEFET-PR



Profª Drª Liliana Micaroni
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 07 de outubro de 2004.

RESUMO

Embora a geração de alimentos esteja intimamente relacionada com a utilização de defensivos agrícolas, o que faz com que a importância deste tipo de agentes químicos seja inquestionável, a sua produção e utilização indiscriminada representam atividades de elevado potencial poluente. Tanto a liberação de grandes volumes de resíduos por parte das indústrias formuladoras de defensivos agrícolas (fitossanitários), como o acúmulo de substâncias persistentes tóxicas no solo, são fatores preocupantes, em razão das conseqüências ambientais provocadas.

Atualmente, resíduos contendo este tipo de espécies são tratados por médio de incineração ou tratamentos biológicos. A incineração apresenta utilidade discutível, principalmente devido à formação de subprodutos de oxidação incompleta (dioxinas e furanos). Por sua vez, os processos biológicos tradicionais costumam ser extremamente demorados e ineficientes na degradação de substratos deste tipo. Em decorrência desses fatores, torna-se absolutamente essencial a busca de novas alternativas de tratamento.

O presente trabalho visa estudar a potencialidade dos Processos Oxidativos Avançados (fotocatálise heterogênea, sistema UV/H₂O₂ e processos Fenton e foto-Fenton), em relação à degradação de soluções aquosas contendo o herbicida 2,4-D. Dentre estes processos, o sistema foto-Fenton com irradiação UV e sem aeração permitiu a obtenção dos melhores resultados, com degradações da ordem de 90% em tempos de reação de apenas 15 min.

ABSTRACT

Although the generation of food is closed connected to the utilization of biocides, what constitutes the unquestionable importance of such kind of chemical product, its uncontrolled production and use represents an activity of elevated potential pollution. The liberation of large volumes of wastes by the industries that produce biocides, as well the accumulation of toxic persistent substances in the soils, are worrying factors because of the environmentally caused consequences.

Currently, wastes containing such products are treated by means of incineration or biological treatments. The incineration presents doubtful utility, principally due to the formation of subproducts of incomplete oxidation (dioxins e furans). By their turn, traditional biological processes are usually extremely low and inefficient in the degradation of substrates of that type. Due to these factors, it is absolutely essential the search for new alternatives of treatment.

The present work studies the potentiality of the advanced oxidative Processes (heterogeneous photocatalysis, UV/H₂O₂ system and Fenton and photo-Fenton processes), related to the degradation of aqueous solutions containing the 2,4-D herbicide. From these processes, the photo-Fenton system with UV irradiation and no aeration permitted the obtaining of the best results, with degradations of the order of 90% in 15-minut reaction times.

AGRADECIMENTOS

- ✚ A Deus por me conceder o dom da sabedoria e da ciência para aprender e compartilhar muitos ensinamentos nesta vida;
- ✚ Aos meus queridos pais, Arapuan e Margarida, que sempre me deram muita força quando decidi estudar Química e me dedicar à pesquisa e ao ensino;
- ✚ Aos meus irmãos Marco Antônio (Marquinhos Grillo) e sua família que admiram o que faço e, Fabiana (Fábia) que sempre me deu apoio nas inúmeras vezes que me chamava de *Nerds*;
- ✚ Ao meu “Mestre”, importado do Chile, Patrício Peralta (Xileno) pela orientação, preocupação e confiança o meu mais profundo VALEU!!;
- ✚ Aos amigos do grupo TECNOTRATER: Elias, Livia, Cláudio, Elaine, Berreto, Patrícia, Kely, Sérgio, Carla, Jailson e Gilcélia que participaram deste projeto;
- ✚ À minha amiga Adriane pela força nas horas de “Não vou mais fazer isso”. Espero que eu também te ampare quando você entrar nessa fase....Obrigado;
- ✚ Aos meus amigos do CEFET-PR em especial aos professores do DAQBI pela ajuda e força durante a realização deste trabalho;
- ✚ Aos alunos que passaram pelo LEPER desenvolvendo pesquisas comigo e formaram a base do grupo dentro do CEFET-PR: Marcos Luciano, Luiz Fernando, Diego César, Juliano César, Marcelo Hamerski, Marco Aurélio, Marius André, Ana Lang, Ana Gamba, Daiana, Samuel, Geovanildo e tantos outros;
- ✚ E a todos que direta ou indiretamente estiveram presente nesse período e colaboraram de inúmeras formas.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Aspectos Ambientais Relacionados à Utilização de Pesticidas (Fitossanitários)	5
2.1. Fitossanitários Organoclorados	7
2.2. Herbicidas	9
2.2.1. Herbicidas do Tipo Fenoxiacético	11
2.2.2. Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D)	12
3. Tratamento de Resíduos	16
3.1. Tratamentos Biológicos	16
3.1.1. Tratamento Aeróbio de Resíduos	17
3.1.1.1. Lagoas Aeradas	17
3.1.1.2. Sistemas de Lodos Ativados	18
3.1.2. Tratamento Anaeróbio de Resíduos	19
3.2. Tratamentos Químicos	21
3.2.1. Processos Oxidativos Avançados	22
3.2.1.1. Processos Homogêneos	23
3.2.1.1.1. Ozônio	24
3.2.1.1.2. Sistema Fenton	25
3.2.1.1.3. Sistema Foto-Fenton	26
3.2.1.1.4. Sistema UV/H ₂ O ₂	28
3.2.1.1.5. Aspectos Mecanísticos da Fotocatálise Homogênea	29
3.2.1.2. Processos Heterogêneos	31
3.2.1.2.1. Aspectos Mecanísticos Da Fotocatálise Heterogênea	34
3.2.1.2.2. Mecanismo geral da fotocatalise Heterogênea	35
3.2.1.2.2.1. Excitação	35
3.2.1.2.2.2. Recombinação	35
3.2.1.2.2.3. Adsorção	36
3.2.1.2.2.4. Outras espécies oxidantes	38
3.2.1.2.3. Catalisadores semicondutores	38
3.2.1.2.3.1. Dióxido de Titânio - TiO ₂	39
4. Potencial Tecnológico dos POAs	40
4.1. Aplicabilidade dos POAs	43

5. Tecnologias Aplicadas Ao 2,4-D	45
6. Tratamentos Convencionais X POAs	49
7. Análise De Toxicidade e Bioensaios	51
7.1. Testes De Germinação De Sementes	52
7.2. Testes Com Algas	53
8. Objetivos	56
9. Parte Experimental	57
9.1. Reagentes	57
9.2. Metodologia	57
9.3. Controle Analítico	58
9.3.1. Espectroscopia UV-Vis	58
9.3.2. Determinação de Fe ²⁺ e Fe ³⁺	58
9.3.3. Determinação de Cl ⁻	59
9.3.4. Fenóis Totais	59
9.3.5. Ensaio De Toxicidade Aguda	59
10. Resultados e Discussões	61
10.1. Fotocatálise Heterogênea	61
10.2. Sistema UV/H ₂ O ₂	64
10.3. Sistema Fenton	67
10.4. Sistema Foto-Fenton	70
10.5. Outros Parâmetros Analíticos	75
10.5.1. Evolução de Fe ²⁺ e Fe ³⁺	75
10.5.2. Evolução de Cl ⁻	76
10.5.3. Fenóis Totais	77
10.5.4. Ensaio de Toxicidade	78
10.5.4.1. Germinação de Sementes	78
10.5.4.2. Inibição do Crescimento de Algas	78
11. Conclusões	80
12. Referências Bibliográficas	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classes de tratamento de efluentes industriais.	3
Figura 2. Fórmula estrutural do 2,4-D.	12
Figura 3. Estrutura de uma dioxina com as possíveis posições de substituição aos anéis aromáticos.	14
Figura 4. Comparação entre as dioxinas obtidas a partir do 2,4,5-T e do 2,4-D	14
Figura 5. Representação esquemática de um sistema convencional de lodos ativados	19
Figura 6. Representação esquemática de um sistema anaeróbio com reator de manta de lodo.	20
Figura 7. Representação do processo de foto-excitação da partícula de um semicondutor (TiO_2).	32
Figura 8. Representação da adsorção dissociativa da água na superfície do TiO_2 .	37
Figura 9. Modelo estrutural da superfície do dióxido de titânio (TiO_2).	37
Figura 10. Comparação dos "bandgaps" de energia de alguns semicondutores relativos ao potencial de redução da água. Os níveis de energia são apresentados para um pH=0 em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).	39
Figura 11. Estrutura cristalina do óxido de titânio.	40
Figura 12. Rota de biodegradação do 2,4-D, proposta pelos estudiosos da Universidade de Minnesota, a partir de <i>Flavobacterium sp</i> e <i>Azotobacter chroococum</i>	48
Figura 13. Diagrama esquemático do reator fotoquímico com irradiação interna.	57
Figura 14. Diagrama esquemático do reator fotoquímico	58

com irradiação externa.

Figura 15. Monitoramento espectrofotométrico da degradação do herbicida. 2,4-D: 30 mgL^{-1} (100 mL); pH 4; TiO_2 : 30 mg. **63**

Figura 16. Monitoramento do sinal de máxima absorção (199,976 nm) e da área espectral (190 a 700 nm) durante a degradação do herbicida. 2,4-D: 30 mgL^{-1} (100 mL); pH 4; TiO_2 : 30 mg. **63**

Figura 17. Monitoramento espectrofotométrico da degradação do herbicida 2,4-D: 30 mgL^{-1} (100 mL); pH 3; H_2O_2 200 mg L^{-1} . **66**

Figura 18. Monitoramento do sinal de máxima absorção (199,976 nm) e da área espectral (190 a 700 nm) durante a degradação do herbicida. 2,4-D: 30 mgL^{-1} (100 mL); pH 3; H_2O_2 200 mg L^{-1} . **66**

Figura 19. Sinal espectrofotométrico de íons férricos a 25 mg.L^{-1} . **68**

Figura 20. Monitoramento espectrofotométrico da degradação do herbicida 2,4-D: 30 mgL^{-1} (80 mL); pH 3; H_2O_2 200 mg L^{-1} ; Fe^{2+} 5 mg L^{-1} . **69**

Figura 21. Monitoramento do sinal de máxima absorção (199,976 nm) e da área espectral (190 a 700 nm) durante a degradação do herbicida. 2,4-D: 30 mg L^{-1} (80 mL); pH 3; H_2O_2 200 mg L^{-1} ; Fe^{2+} 5 mg L^{-1} . **69**

Figura 22. Monitoramento espectrofotométrico do processo de degradação do herbicida 2,4-D: 30 mgL^{-1} (80 mL); pH 3; H_2O_2 200 mg L^{-1} ; Fe^{2+} 5 mg L^{-1} no sistema foto-Fenton. Irradiação visível com aeração (A) e sem aeração (B) do sistema. **71**

Figura 23. Monitoramento espectrofotométrico do processo de degradação do herbicida 2,4-D: 30 mgL^{-1} (80 mL); pH 3; H_2O_2 200 mg L^{-1} ; Fe^{2+} 5 mg L^{-1} no sistema foto-Fenton. Irradiação ultravioleta com aeração (A) e sem aeração do sistema (B). **72**

Figura 24. Monitoramento do sinal de máxima absorção (199,976 nm) e da área espectral (190 a 700 nm) do processo de degradação do herbicida 2,4-D: 30 mgL⁻¹ (80 mL); pH 3; H₂O₂ 200 mg L⁻¹; Fe²⁺ 5 mg L⁻¹ no sistema foto-Fenton. Irradiação visível (A) e ultravioleta (B) sem aeração no sistema.

74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais classes de fitossanitários	7
Tabela 2. Venda de produtos fitossanitários no Brasil, em US\$, entre os anos de 1989 e 1998.	10
Tabela 3. Principais aplicações dos processos biológicos para efluentes líquidos.	16
Tabela 4. Tratabilidade dos resíduos em função da relação DQO/DBO.	17
Tabela 5. Vantagens e desvantagens dos processos anaeróbio em relação aos aeróbios.	21
Tabela 6. Sistemas de tratamentos por POAs.	23
Tabela 7. Níveis de desenvolvimento dos Processos Oxidativos Avançados.	41
Tabela 8. Processos de tratamento de água contaminada.	42
Tabela 9. Vantagens e desvantagens dos testes de toxicidade com plantas (especialmente os pertinentes à germinação de sementes e crescimento de raiz) comparados com os testes feitos com animais.	53
Tabela 10. Planejamento Fatorial 2^3 – Fotocatálise Heterogênea. Herbicida 2,4-D; concentração: 30 mg L^{-1} ; volume: 100 mL; tempo reacional: 30 min.	61
Tabela 11. Planejamento Fatorial 2^2 – Sistema UV/H ₂ O ₂ . Herbicida 2,4-D; concentração: 30 mg L^{-1} ; volume: 100 mL; tempo reacional: 30 min.	64
Tabela 12. Planejamento Fatorial 2^3 – Sistema Fenton Convencional. Herbicida 2,4-D; concentração: 30 mg L^{-1} ; volume: 80 mL; tempo reacional: 60 min.	67

1. INTRODUÇÃO

Desde o início da Revolução Industrial, a humanidade tem testemunhado o aumento da contaminação do meio ambiente e a crescente degradação de grande parte de seus recursos naturais.

Os pesticidas (fitossanitários) têm sido utilizados há séculos pela humanidade. Entretanto, na década de 40 (II Grande Guerra), teve início o que passou a ser chamado “Era dos Inseticidas Sintéticos”. Este período caracterizou-se por apresentar uma grande deficiência de produção agrícola frente às necessidades mundiais, gerando o racionamento generalizado de alimentos em todo o mundo. Como conseqüência, as indústrias químicas foram grandemente incentivadas e passaram a produzir, em grande escala, compostos cada vez mais efetivos e tóxicos para combater as pragas das lavouras, responsáveis por grande diminuição na produção mundial de alimentos (FOULKES, 1991).

Os objetivos primários de aumentar a colheita e melhorar a qualidade dos alimentos foram atingidos nos últimos anos, mas o uso indiscriminado, sem os devidos critérios e sem o conhecimento da ação e dos efeitos secundários por parte dos pesticidas, acarretou danos ao meio ambiente. Conseqüentemente, a qualidade de vida do homem ficou comprometida (VIEIRA *et al.*, 1999).

Dentre os vários grupos de fitossanitários, destaque especial pode ser dado à família dos organoclorados, que são compostos extremamente tóxicos e de longa persistência. Por estas razões, o controle de emissão de tais espécies está entre as prioridades nas legislações ambientais em todo o mundo, sendo que as concentrações dos mesmos em água, solo e ar são fatores importantes na utilização de áreas para uso residencial, recreativo ou industrial (HIGARASHI *et al.*, 2000).

Existe hoje a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes nos recursos naturais (WANG *et al.*, 2001). Dentre os processos de tratamento comumente utilizados industrialmente para fitossanitários, a incineração e o tratamento biológico são os mais eficientes, no que diz respeito à destruição de compostos tóxicos, uma

vez que promovem a oxidação e redução dos contaminantes. Apesar de apresentarem também desvantagens como o alto custo da incineração e a possível formação de traços de dioxinas e furanos como subprodutos de oxidação incompleta (DAVIS, 1994). Quanto ao tratamento biológico, o mesmo vem vivenciando um grande desenvolvimento nos últimos anos, graças principalmente aos avanços da Microbiologia (BITTON, 1994). No entanto, este processo requer um tempo longo para que o efluente atinja os padrões exigidos, ainda que apresente um avanço com relação a outros processos físico-químicos, como por exemplo, a adsorção utilizando carvão ativado, processo largamente utilizado que se baseia somente na transferência de fase dos contaminantes, sem que estes sejam destruídos (SURI *et al.*, 1993 e MANAHAN, 1994).

Os processos enzimáticos correspondem a uma das mais recentes tecnologias para o tratamento biológico de efluentes. Dentro deste contexto, cabe às enzimas ligninolíticas (lignina peroxidase e manganês peroxidase) um papel de destaque, em função da sua capacidade para degradar um grande número de substâncias tóxicas e persistentes.

Obviamente, o emprego de processos enzimáticos somente será viável economicamente, se as enzimas forem imobilizadas em um suporte adequado. Estudos recentes têm mostrado uma grande potencialidade dos processos enzimáticos para a degradação de efluentes provenientes da indústria papelreira (RODRIGUES, 2001).

Devido à extrema complexidade dos efluentes industriais e a diversidade de compostos organoclorados que podem ser encontrados nos mesmos, cada estudo de viabilidade de tratamento deve ser realizado de maneira isolada. Isto é, os processos desenvolvidos devem ser direcionados a um tipo particular de efluente, já que não existem procedimentos padronizados que possam ser aplicados no tratamento de um grande número de efluentes. Em função deste fato, muitas alternativas têm sido estudadas como se observa na figura 1. De maneira geral, procura-se uma alternativa

que permita, não somente a remoção das substâncias contaminantes, mas sim a sua completa mineralização.

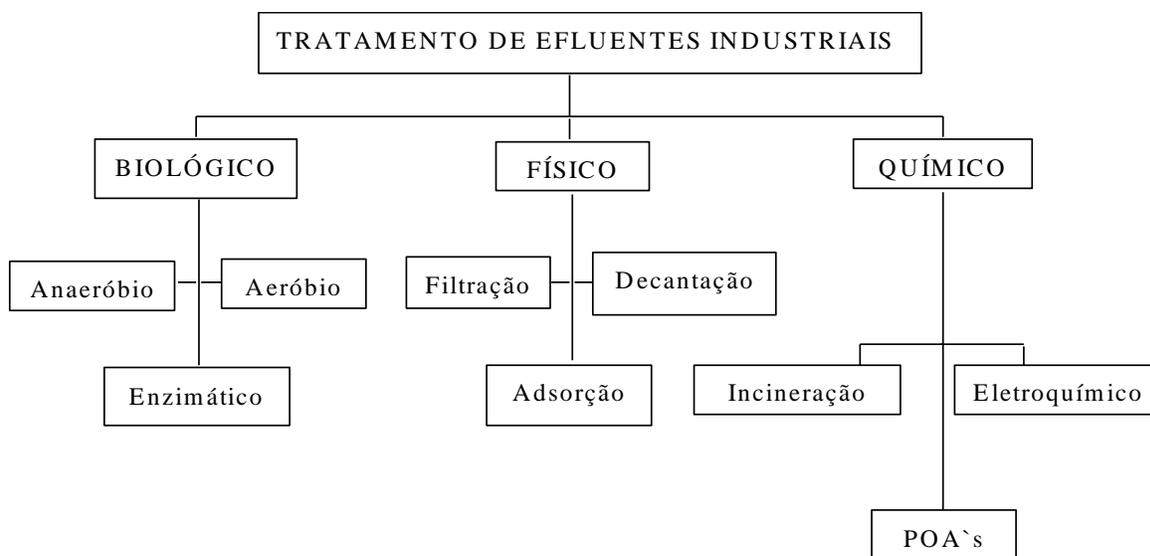


Figura 1. Classes de tratamento de efluentes industriais.

Dentre os novos processos de descontaminação ambiental que vem sendo desenvolvidos, os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POAs) vêm atraindo grande interesse por serem sustentáveis em longo prazo (BITTON,1994). Tais procedimentos são baseados na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), agente energético que devido à sua alta reatividade ($E^0 = 2,81\text{V}$) podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos e persistentes, tais como os compostos organoclorados, promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como CO_2 e água (LEGRINI *et al.*, 1993 e NOGUEIRA *et al.*, 1998).

Segundo NOGUEIRA *et al.*, 1998, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Entre os POAs, pode-se citar os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton e óxidos semicondutores (fotocatálise heterogênea).

O peróxido de hidrogênio junto ao tratamento UV (ultravioleta) forma um processo usado para degradar diversos tipos de contaminadores orgânicos em águas subterrâneas e no solo, sendo denominado Sistema UV/H₂O₂. O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante muito forte que é capaz de destruir compostos halogenados e não halogenados em meios aquosos (MATTOS *et al.*, 2003). A luz UV possui a capacidade de degradar substâncias poluentes pela clivagem das ligações. Entretanto, a escala dos contaminantes que a luz UV degrada é muito limitada e tal degradação é lenta. Daí o interesse na combinação dos dois tratamentos, como alternativa para a eficiente remediação de substratos de relevância ambiental.

A fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada principalmente nas duas últimas décadas (LEGRINI *et al.*, 1993, OLLINS *et al.*, 1991 e HOFFMANN *et al.*, 1995). No âmbito de remediação de efluentes, a fotocatalise heterogênea tem sido utilizada com sucesso na degradação de celulose (VESELY *et al.*, 1991), lignina (KOBAYAKAWA *et al.*, 1989 e ZELTNER *et al.*, 1993), dioxinas (FRIESEN *et al.*, 1990), di, tri e tetracloro derivados de metano e etano (HISANAGA *et al.*, 1990 e GLAZE *et al.*, 1993), fenol (AUGUGLIARO *et al.*, 1992) e pentaclorofenol (MILLS *et al.*, 1993), utilizando-se TiO₂ como catalisador.

A utilização de óxidos semicondutores, como catalisadores em processos destinados à degradação de compostos orgânicos de interesse ambiental, tem sido objetivo de importantes estudos. As principais limitações na utilização deste tipo de catalisadores (TiO₂, ZnO, CdS, Fe₂O₃, etc.), estão relacionadas à penetração de luz, num sistema que contém uma fina suspensão de partículas opacas e às dificuldades existentes na etapa de remoção deste material particulado. Para contornar esses inconvenientes, a utilização de catalisadores imobilizados tem-se mostrado como uma boa alternativa (SABATE *et al.*, 1992 e BIDEAU *et al.*, 1995). Os suportes utilizados com maior frequência são: vidro, teflon, materiais poliméricos, sílica, carvão ativado, cerâmicas, aço, etc (OLLINS *et al.*, 1991 e BIDEAU *et al.*, 1995).

2. ASPECTOS AMBIENTAIS RELACIONADOS À UTILIZAÇÃO DE PESTICIDAS (FITOSSANITÁRIOS)

O termo pesticida é definido pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) como qualquer substância ou mistura de substâncias que seja utilizada para prevenir, destruir, repelir ou atenuar qualquer “peste”. Estas “pestes” podem ser divididas em categorias como ervas daninhas, insetos, fungos, nematóides, roedores, microorganismos, etc. Sendo base para o surgimento de termos mais específicos para os pesticidas, como herbicidas, inseticidas, fungicidas, acaricidas, etc (JORENS e SCHEPENS, 1993 e LEHOTAY, 1997).

Segundo a Lei brasileira nº 7.802, de 11/07/1989; Decreto nº 98.816, de 11/01/1990, Fitossanitários são produtos químicos destinados ao uso nos setores de produção, 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-los de ação danosa de seres vivos considerados nocivos bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes dessecantes estimuladores e inibidores de crescimento (Art 2º, XX, dec. 98.816/90).

Os fitossanitários são, em geral, substâncias tóxicas, podendo sua utilização oferecer perigo para o ser humano. A segurança que se pode ter em seu uso está diretamente relacionada com a toxicidade do composto, o grau de contaminação e o tempo de exposição a ele durante a aplicação. As principais classes de fitossanitários conhecidas estão representadas na tabela 1.

O principal problema gerado pelos fitossanitários é sua utilização indiscriminada (ZAMBRONE, 1986). Estimasse que a segurança com relação a estas substâncias não se deve limitar aos que aplicam o produto, mas estender-se desde o fabricante até a população consumidora de produtos em que foram aplicados.

A contaminação por essas substâncias se dá de forma direta ou indireta (LEHOTAY, 1997). A primeira é consequência da exposição excessiva das pessoas que trabalham com estas substâncias e a forma indireta resulta da exposição da população aos pesticidas, seja acidentalmente ou pela contaminação do ambiente por resíduos industriais ou por consequência de aplicações pouco criteriosas ou ainda por contaminação dos produtos de consumo.

As taxas de intoxicações devido a fitossanitários estão relacionadas à falta de controle no uso e desconhecimento sobre os riscos envolvidos. Deve-se levar em conta que, segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), para cada caso notificado de intoxicação ter-se-ia 50 outros não notificados.

A toxicidade dos fitossanitários pode ser compreendida através das suas características físico-químicas. Os fitossanitários organoclorados, por exemplo, apresentam elevada estabilidade química, baixa solubilidade em água e volatilidade à temperatura ambiente (VAZ *et al.* 1996), efeitos que os tornam uma categoria de compostos de difícil degradação, de fácil acumulação em tecidos e potenciais contaminantes de ar, água e solos.

Tabela 1. Principais classes de fitossanitários

	Família	Exemplos
Fungicidas	Ditiocarbamato	mancozeb, maneb, metiram, zineb
	Imidazol	carbendazim, imazalil, tiabendazol
	Ftalimida	ptocimidona, captan, captafol, folpet
	Triazol	miclobutanil, propiconazol
Herbicidas	Acetamida	alaclor, dicormid, metalaclor
	Clorofenóxi	2,4-D , 2,4,5-T, MCPA, silbes
	Dinitroanilina	pentimetalin, trifluralin, dinitramina
	Imidazolinas	imazaquin, imazapir, imazetapir
	Fenilfenóxi	fomesafen, bifenox, butil-fluazifop
	Feniluréia	linuron, diuron, tidazuron, neburon
	Sulfoniluréia	clorsulfuron, etil-clorimuron
	Tiocarbamato	vernolate, asulam, butilato, tiobencarb
Inseticidas	Triazina	atrazina, ametrina, simazina, prometon
	Carbamato	carbofurano, aldicarb, propoxur, oxamil
	Organoclorado	metoxiclor, DDE, lindano, endosulfan
	Organofosforado	diazinon, clorpirifos, acefato, etion
	Piretróide	permetrina, ciflutrin, fenvalerato, bifentrin

2.1. FITOSSANITÁRIOS ORGANOCLORADOS

Os compostos organoclorados têm sido considerados como grandes responsáveis pelos problemas de contaminação ambiental, principalmente porque estas substâncias são geralmente, altamente tóxicas; de difícil degradação natural e tendem a se bioacumular no meio ambiente (BRIGHT *et al.*,1996 e HARNLY *et al.*,1995).

Dioxinas e furanos clorados, por exemplo, podem ser liberados no meio ambiente em processos de combustão incompleta e existem evidências da alta toxicidade e persistência destes tipos de compostos, destacando dentre outros, o 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD), com potente ação carcinogênica (PETRIER *et al.*, 1998) e o pentaclorofenol (PCP), usualmente conhecido com pó da china, herbicida de larga utilização industrial (MALATO *et al.*, 1998). Grande parte da ação tóxica destas substâncias pode ser constatada em microorganismos aquáticos, nos quais é comum o aparecimento de anormalidades no sistema reprodutivo e imunológico (LOGANATHAN *et al.*, 1995).

Embora controlada, a utilização de pesticidas organoclorados tem sido uma das principais fontes de contaminação nas últimas décadas. As grandes plantações, particularmente as monoculturas, favorecem o aumento das espécies consideradas pragas e para combater as pragas foram desenvolvidos inseticidas, herbicidas, fungicidas, produtos que, quando utilizados de maneira indiscriminada, contaminam grandes regiões. O mais clássico deles, o DDT (dicloro-difenil-tricloroetano), foi o primeiro pesticida organo-halogenado desenvolvido. Nos primeiros anos de uso, o DDT foi elogiado como de grande contribuição à saúde da humanidade, e o seu uso foi incentivado indiscriminadamente. Os efeitos da acumulação do DDT no organismo humano não foram percebidos imediatamente; somente após 20 anos é que apareceram os primeiros sintomas patogênicos. Hoje, sabe-se que o DDT é resistente à degradação, possui propriedades carcinogênicas, mutagênicas e teratogênicas, além de outros efeitos como a má formação uterina (PONTIN e MASSARO, 1993).

O fenômeno de contaminação por organoclorados tem-se difundido de uma maneira tão generalizada, que pode ser observado até em regiões bastante isoladas do planeta. Na última década, por exemplo, tem-se registrado a presença de compostos organoclorados na região ártica (BAKER e HITES, 1999; BUSER, 1995 e KLEIVANE e SKAARE, 1998).

2.2. HERBICIDAS

Os herbicidas são compostos químicos usados no combate de ervas daninhas (gramíneas) e arbustos (arbustivas), mas também para conter o recrescimento da lavoura do ano anterior. Eles servem para reduzir o fardo manual do trabalhador de retirar o mato e o capim, ou seja, as espécies de plantas que nascem ainda que não sejam plantadas, e que não interessam economicamente ao homem. Os romanos já haviam percebido que se podiam utilizar certas substâncias, como sais e cinzas, para “limpar” os campos.

Os herbicidas ideais devem apresentar as seguintes características:

- 1- Serem eficazes em baixas concentrações;
- 2- Serem econômicos, ou seja, de baixo custo comercial;
- 3- Não serem tóxicos ao homem e aos animais domésticos;
- 4- Não se acumularem no tecido adiposo;
- 5- Serem de fácil acesso e manipulação.

Um herbicida deve ainda apresentar ação específica, isto é, serem prejudiciais a um tipo específico de planta (ervas daninhas) e não serem tóxicos às plantas de interesse ao homem (OKI e PEREIRA, 1999).

Os herbicidas dividem-se em dois grupos, segundo o modo como atuam. Os da primeira categoria, que inclui o monuron e a simazina, interfere com a fotossíntese provocando a morte da planta por falta de energia. O segundo grupo é tipificado pelo 2,4-D (2,4 - ácido diclorofenoxiacético) e pelo 2,4,5 - T (2,4,5 - ácido triclorofenoxiacético), de utilização corrente. As plantas herbáceas de folhas largas são particularmente susceptíveis ao 2,4-D, enquanto que o 2,4,5-T e uma mistura de 2,4-D com 2,4,5-T atuam com eficácia nas plantas lenhosas.

No Brasil, o uso de fitossanitários está cada vez mais intenso e descontrolado. Em 1995, segundo a Secretaria de Políticas Agrícolas do Ministério da Agricultura, o valor total desses produtos comercializados no País foi de US\$ 1.600.000.

Em 1997 o total das vendas no Brasil foi de US\$ 2.181.091.000 e em 1998 de US\$ 2.560.290.000, segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Defensivos Agrícolas – SINDAG, e deste montante, a venda de herbicidas representa 53,40%.

Dada a magnitude dos valores, em moeda estável, pode-se perceber que em apenas quatro anos quase que se dobrou o volume de vendas de tais produtos como se observa no tabela 2. (SINDAG, 1999).

Tabela 2. Venda de produtos fitossanitários no Brasil, em US\$, entre os anos de 1989 e 1998.

SEGMENTO	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Herbicidas	507.650	546.588	533.591	515.714	588.597	775.762	834.976	1.005.112	1.214.818	1.367.155
Inseticidas	234.604	273.403	231.185	194.594	195.894	300.246	339.028	375.548	464.796	582.799
Fungicidas	147.451	170.990	147.112	144.827	166.384	211.080	227.021	276.331	356.604	428.362
Acaricidas	90.804	93.352	56.219	64.360	73.816	90.826	99.660	92.237	86.714	113.843
Outros	nd	nd	19.953	27.914	25.120	26.133	34.963	43.443	58.159	68.031
Total	980.509	1.084.333	988.060	947.409	1.049.811	1.0404.047	1.535.648	1.792.671	2.181.091	2.560.190

Fonte: SINDAG – Elaborada por SPA/MA – Secretaria de Políticas Agrícolas do Ministério da Agricultura.

Tendo em vista o que foi exposto na tabela 2, a grande quantidade de herbicidas utilizado no Brasil desperta muitos interesses de cunho econômico, comercial e dentro da ciência. Parte dos herbicidas aplicados no campo se perde devido à ação microbiana, escoamento aos rios ou por lixiviação às águas subterrâneas. As perdas acarretam em maiores gastos no plantio e em maior contaminação ambiental. (PRADO, 2001).

Dentre os herbicidas, o 2,4-D tem sido associado ao aumento dos índices de câncer do tipo linfoma de não-Hodgkin entre os agricultores que o aplicam e já se comprovou que as dioxinas, substâncias extremamente tóxicas e cancerígenas, ocorrem como contaminantes nos fitossanitários tais como o "agente laranja" (uma mistura de 2,4-D e de 2,4,5-T) e no PCP (pentaclorofenol). O PCP é amplamente utilizado como herbicida, inseticida, moluscicida e fungicida (na preservação da

madeira e no tratamento de sementes), sendo considerado como uma das maiores fontes de dioxinas no ambiente (BAIRD, 2002).

2.2.1. Herbicidas do tipo fenoxiacético

Os herbicidas fenoxiacéticos possuem DL₅₀ oral de 80 mg/kg para seres humanos, 370 mg/kg para coelhos e 1400 mg/kg (via derme) para camundongos. É bem absorvido pela pele, por ingestão e inalação, podendo produzir neurite periférica e diabetes transitórias no período da exposição (VIEIRA *et al.*, 1998).

Existem dois representantes, o 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) e o 2,4,5 triclorofenoxiacético (2,4,5-T). O 2,4 diclorofenoxiacético (2,4 D) é amplamente utilizado no país, principalmente em pastagens e plantações de cana açúcar, para combate a ervas de folhas largas. É bem absorvido pela pele, por ingestão e inalação, podendo produzir neurite periférica e diabetes transitória no período da exposição.

O 2,4,5 triclorofenoxiacético (2,4,5 T), tem uso semelhante ao anterior, apresenta uma dioxina (tetraclorodibenzodioxina) como impureza, responsável pelo aparecimento de cloracnes, abortamentos e efeitos teratogênico e carcinogênico.

A mistura do 2,4-D com o 2,4,5-T representa o principal componente do *agente laranja*, utilizado como agente desfolhante na Guerra do Vietnã, responsável pelo aparecimento de cânceres, entre eles linfomas, nos veteranos de guerra, e de mal-formações congênitas em seus filhos. O nome comercial dessa mistura é Tordon.

De maneira geral, o modo de ação dos fenoxiacéticos envolve:

- Baixa ou moderada toxicidade aguda para mamíferos.
- Lesões degenerativas, hepáticas e renais (em altas doses).
- Lesões do Sistema Nervoso Central.
- Neurite periférica retardada.
- 2,4,5-T apresenta dioxina (TCDD - composto teratogênico).

Dentre os principais sintomas de intoxicação contam-se:

- Primários: Perda de apetite, Irritação da pele exposta, Enjôo e Irritação do trato gastrointestinal.
- Secundários: Esgotamento, Vômitos, Dores torácicas e abdominais, Fraqueza muscular, Fasciculação muscular, Confusão mental, Convulsões e Coma.

2.2.2. Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)

O 2,4-D se apresenta como um dos herbicidas mais utilizados no Brasil e possui um interesse tanto comercial quanto científico.

É um composto orgânico sintético que possui uma massa molar de 224,01g/mol, dois átomos de cloro nas posições 2 e 4 do anel aromático e ligado ao carbono alfa do ácido acético conforme a figura 2.

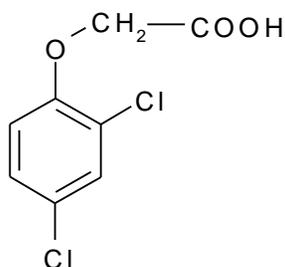


Figura 2. Fórmula estrutural do 2,4-D

O 2,4-D puro pode ser encontrado como flocos, pó, pó cristalino ou material maciço. É branco e pode ser inodoro ou ter um aroma fenólico. O composto é estável e seu ponto de fusão está entre 135 - 142 °C (EPA, 1988). O herbicida forma sais solúveis em água com metais alcalinos e aminas. Agentes seqüestrantes são adicionados geralmente para impedir a precipitação de sais de cálcio e de magnésio na água dura (WALTERS, 1991). O composto é solúvel na maioria de solventes orgânicos, porém, é insolúvel em óleos de petróleo e benzeno (EPA, 1988).

Entretanto, os ésteres são solúveis em óleos (MEISTER e SENO, 1994) e são formulados geralmente como emulsões. Os sais do 2,4-D são formulados como soluções aquosas.

O seu uso é em ataques a ervas daninhas de folhas largas, como mencionado anteriormente, agindo como herbicida sistêmico e seletivo sendo absorvido pelas raízes das plantas e transportado até as folhas, onde se acumulam. A acumulação do herbicida ocorre nas regiões meristemáticas da planta. O 2,4-D imita o efeito das auxinas, ou outros hormônios reguladores do crescimento de vegetais, estimulando assim o crescimento, rejuvenescendo células velhas, e superestimulando as células jovens a crescimentos anormais e à morte das plantas daninhas (MULLISON, 1987). As plantas tratadas com o herbicida frequentemente exibem má formação das folhas, hastes e raízes. Afeta também o metabolismo da planta, estimulando sínteses nucléicas e de proteínas que afetam a atividade de enzimas, respiração e divisão celular (EPA, 1988). Frequentemente, as células no floema de plantas tratadas, com o produto, são destruídas ou desconectadas, interferindo com o transporte normal de alimento (MULLISON, 1987) que pode deixar partes da planta mal nutridas ou possivelmente as conduzir à morte.

Um outro aspecto associado ao 2,4-D é que quando o mesmo está misturado com o 2,4,5-T há uma contaminação por dioxinas do tipo TCDD (tetraclorodibenzodioxina). O TCDD além de ser um contaminante do 2,4,5-T pode vir a ser de outros herbicidas do tipo clorofenóxi. Tais dioxinas são um potente mutagênico em sistemas experimentais e é suspeito de ser mutagênico em seres humanos em concentrações extremamente baixas. Com base em estudos com animais, as dioxinas extremamente tóxicas são aquelas com três ou quatro átomos de cloro nas posições beta (β) dos anéis aromáticos como mostrado na figura 3.

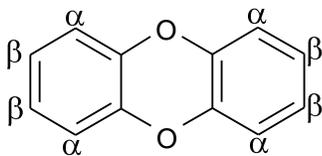


Figura 3. Estrutura de uma dioxina com as possíveis posições de substituição aos anéis aromáticos.

As dioxinas formadas durante a produção do 2,4,5-T possuem as quatro posições beta substituídas por átomos de cloro e por isso é considerada extremamente tóxica. Já durante o processo de obtenção do 2,4-D a possível formação de dioxinas resultariam em dioxinas de baixa toxicidade em relação a 2,3,7,8-TCDD, como mostrado na figura 4.

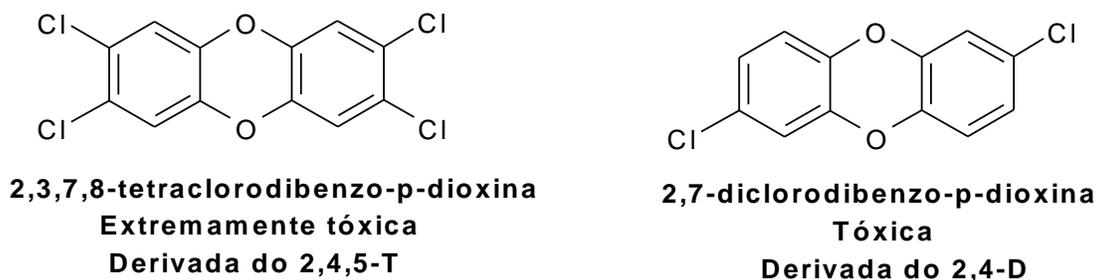


Figura 4. Comparação entre as dioxinas obtidas a partir do 2,4,5-T e do 2,4-D

As dioxinas permanecem no solo ou nas águas por tempo superior a um ano. Desta forma mesmo quando o 2,4-D ou o 2,4,5-T já desapareceram ou foram completamente degradados, a dioxina permanece, exercendo seus efeitos.

No meio ambiente, o ácido 2,4-diclorofenoxiacético é um composto hidrofílico que tende a permanecer na água e a não adsorver ao solo. A volatilização no ar é considerada insignificante para a maioria de suas formulações à exceção dos ésteres de alta volatilidade. Na água, o ácido hidrolisa ao ânion 2,4-diclorofenoxilato acético e é sujeito à degradação microbiana como a rota principal da degradação. Tais taxas de degradação aumentam nos solos que tenham sido tratados previamente

com o herbicida. O 2,4-D não é considerado persistente no solo desde que tenda a não adsorver no mesmo a menos que tenham altos níveis do carbono orgânico. O composto apresenta relativa mobilidade, mas devido às taxas e aos tipos de aplicações (geralmente foliar) junto à taxa relativamente elevada da degradação microbiana, o 2,4-D provavelmente não sofre lixiviação.

Com relação a fatores toxicológicos, o composto tem pouca tendência ao bioconcentração no tecido animal e é excretado geralmente, sem ser metabolizado, através da urina à exceção de alguns dos ésteres de baixa volatilidade que bioacumulam na ausência de metabolização (HOWARD, 1991). Algumas formulações, como o éster butílico, podem ser altamente tóxicas para peixes. Nos seres humanos, o ácido 2,4-D é excretado, em sua maior parte, inalterado com nenhuma evidência da acumulação nos tecidos (efeito agudo) ou de metabolização a metabólitos reativos.

Segundo o PAN (Pesticide Action Network/Pesticide Database) dos Estados Unidos, os principais efeitos observados, com relação à toxicidade do 2,4-D puro, nos seres humanos e em outros seres vivos se manifestam como sintetizado abaixo:

Efeitos agudos: vômitos, diarreias, perda da visão, memória e concentração, severa dermatite, neurotoxicidade e tóxico para os rins e fígado, irritante gastrointestinal e causa a morte por fibrilação ventricular.

Efeitos crônicos: altamente tóxico, se acumula no tecido adiposo, pode inibir a função imunológica do timo, pode causar efeitos mutagênicos em microorganismos, células humanas e animais, considerado como alterador do sistema endócrino e reprodutor, diminui o número de esperma e sua mobilidade.

3. TRATAMENTO DE RESÍDUOS

3.1. TRATAMENTOS BIOLÓGICOS

A tecnologia empregada no tratamento biológico dos despejos baseia-se no processo natural de biodegradação da matéria orgânica, que ocorre no curso de um rio ou num lago poluído por despejos orgânicos. Trata-se da *autodepuração*, cujos princípios são aplicados nas estações de tratamento de esgotos.

Assim, nas estações de tratamento de esgotos, o homem procura repetir os processos naturais de decomposição dos compostos orgânicos que se observam nos rios e lagos, criando condições favoráveis ao desenvolvimento rápido de microrganismos e uma intensa atividade decompositora (TORRES, 2004).

Os processos biológicos são os mais econômicos dentre os utilizáveis na remoção de matéria orgânica. Por esse motivo, são amplamente utilizados no tratamento de efluentes líquidos.

Além da remoção de matéria orgânica, os processos biológicos podem ser aplicados para a oxidação de compostos reduzidos, como nitrogênio amoniacal e sulfetos, bem como na redução de nitratos (desnitrificação) e de sulfatos.

Na tabela 3 são mostrados as principais aplicações dos processos biológicos e seus subprodutos.

Tabela 3. Principais aplicações dos processos biológicos para efluentes líquidos

Tipo	Substrato	Processo	Subproduto
Efluente Líquido	Matéria Orgânica	Aeróbio	CO ₂ , SO ₄ ²⁻ , NH ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
Efluente Líquido	Matéria Orgânica	Anaeróbio	CO ₂ , CH ₄ , NH ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , S ²⁻
Efluente Líquido	NH ₃ – NH ₄ ⁺	Aeróbio	NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻
Efluente Líquido	NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	Anaeróbio	NH ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , N ₂ , H ₂ S

A tabela acima mostra que apenas os processos aeróbios são capazes de produzir compostos estáveis que consomem oxigênio. Como no processo de nitrificação e remoção de sulfeto para sulfato, que só podem ocorrer com a presença abundante de oxigênio (MARÇAL, 2004).

A tratabilidade biológica de um efluente é avaliada por um parâmetro operacional denominado Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Quanto maior o valor da DBO, maior a labilidade biológica dos compostos orgânicos presentes num dado efluente.

Por outro lado, a recalcitrância desta mesma carga orgânica pode ser avaliada por outro parâmetro denominado Demanda Química de Oxigênio (DQO), a qual é obtida após uma oxidação drástica da matéria orgânica. Assim, para um mesmo efluente, a relação DQO/DBO nos diz muito sobre que tipo de oxidação será efetiva na destruição da carga orgânica presente, como mostra a tabela 4 (JARDIM e CANELA, 2004).

Tabela 4. Tratabilidade dos resíduos em função da relação DQO/DBO

Relação DQO/DBO	Indicativo de Tratabilidade do Efluente
< 2,5	Facilmente biodegradável
2,5 < DQO/DBO < 5	Cuidados na escolha do processo biológico
> 5	Processo biológico possui pouca chance de eficiência

3.1.1. Tratamento aeróbio de resíduos

Fundamentam-se na utilização de bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular. As sua formas mais comuns de aplicação industrial são representadas pelas lagoas aeradas e pelos sistemas de lodos ativados.

3.1.1.1. Lagoas aeradas

Sistema mecanizado onde o oxigênio é fornecido por equipamentos mecânicos - os aeradores - ou por ar comprimido através de um difusor submerso. A remoção do DBO é função do período de aeração, da temperatura e da natureza do esgoto. O despejo de efluente industrial deve ser controlado para não prejudicar a eficiência do processo. Os sólidos dos esgotos e as bactérias sedimentam, indo para o lodo do fundo, ou são removidos em uma lagoa de decantação secundária. O processo tem baixa produção de maus odores, sendo a eficiência na remoção de

DBO de 70 a 90% e na eliminação de patogênicos de 60 a 99%. Requerem menos área do que os sistemas naturais, porém ocupam mais espaço que os demais sistemas mecanizados. O consumo de energia já é razoavelmente elevado. Na aeração há produção de lodo biológico, que tem de ser removido, em períodos entre 2 a 5 anos, antes do lançamento dos efluentes no corpo receptor. Por este motivo emprega-se uma segunda lagoa que tem como função a retenção e digestão desse resíduo (MARÇAL, 2004 e BORSOI *et al.* , 1997).

3.1.1.2. Sistemas de lodos ativados

A remoção da matéria orgânica é feita pelas bactérias que crescem no tanque de aeração e formam uma biomassa a ser sedimentada no decantador. O tratamento parte do princípio que deve ser evitada a fuga descontrolada de bactérias ativas, produzidas no sistema e que, deve-se recircular de modo a se manter a maior concentração possível de microrganismos ativos no reator aerado.

Os microrganismos produzem flocos que podem ser removidos facilmente por sedimentação em decantador secundário (ou flotador por ar dissolvido). Parte do lodo secundário é descartada para tratamento e destino final. O lodo do decantador secundário é retornado, por bombeamento, ao tanque de aeração, para aumentar a eficiência do sistema. O oxigênio é fornecido por aeradores mecânicos superficiais ou por tubulações de ar no fundo do tanque. Tais sistemas podem operar continuamente ou de forma intermitente, e quase não produzem maus odores, insetos ou vermes. A eliminação de DBO alcança de 85 a 98% e a de patogênicos de 60 a 90%. A instalação requer área reduzida, mas envolve a necessidade de diversos equipamentos (aeradores, elevatórias de recirculação, raspadores de lodo, misturador de digestor, etc.). Seu custo de implantação é elevado devido ao grau de mecanização e tem alto custo operacional graças ao consumo de energia para movimentação dos equipamentos. Necessita de tratamento para o lodo gerado, bem como sua disposição final (MARÇAL, 2004 e BORSOI *et al.* , 1997).

Um esquema de um sistema de lodos ativados está representado na figura 5.

A desvantagem dos processos aeróbios é a necessidade de fornecimento de oxigênio ao meio, através de equipamentos que consomem energia. Considera-se, também, como desvantagem dos processos aeróbios, o excesso de lodo biológico produzido, que deve ser descartado diariamente. Este excesso de lodo produzido, expresso em Sólidos Suspensos Voláteis, é cerca de cinco a dez vezes superiores, àquele produzido por processos anaeróbios (MARÇAL, 2004).

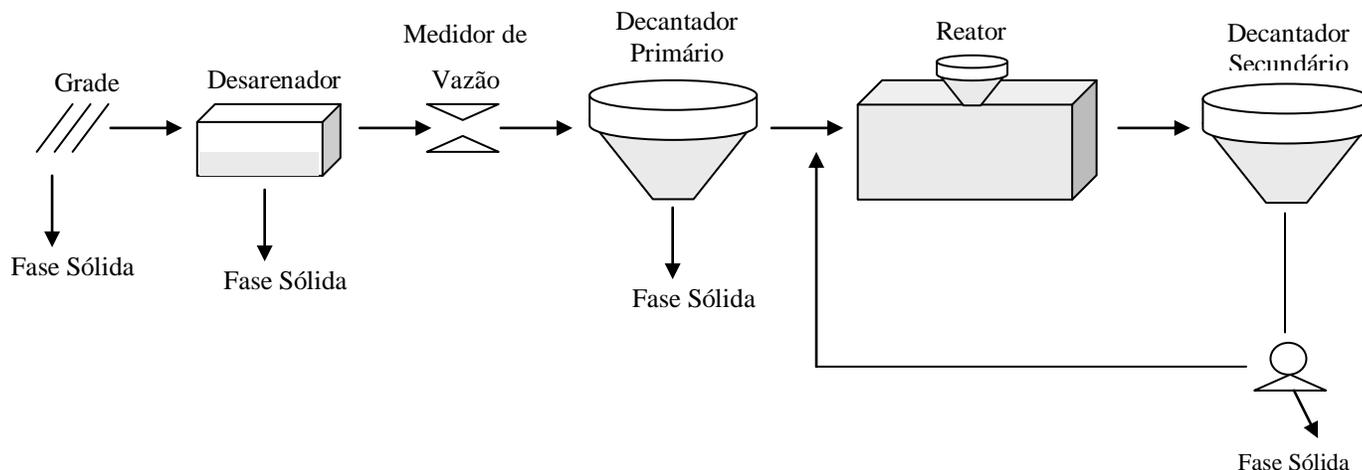


Figura 5. Representação esquemática de um sistema convencional de lodos ativados.

3.1.2. Tratamento anaeróbio de resíduos

A biodigestão anaeróbia é um processo fermentativo microbiano de flora mista onde a matéria orgânica, na ausência de oxigênio livre, é convertida a gases, compostos predominantemente de metano e dióxido de carbono (BARANA, 2001). A formação de metano não ocorre em ambientes onde o oxigênio, o nitrato ou o sulfato encontram-se prontamente disponíveis como aceptores de elétrons .

A produção de metano ocorre em diferentes ambientes naturais tais como pântanos, solo, sedimentos de rios, lagos e mares, assim como nos órgãos digestivos de animais ruminantes. Estima-se que a digestão anaeróbia com formação de metano seja responsável pela completa mineralização de 5 a 10% de toda a matéria orgânica disponível na terra (FUNDAMENTOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA). A digestão anaeróbia representa um sistema ecológico delicadamente balanceado, onde cada microrganismo tem uma função essencial.

O processo é utilizado no tratamento de efluentes para estabilização de grande parte da matéria orgânica. A digestão anaeróbia de compostos orgânicos é normalmente considerada um processo de dois estágios. No primeiro estágio, um grupo de bactérias facultativas e anaeróbias, denominadas acidogênicas ou fermentativas, convertem compostos orgânicos complexos como carboidratos, proteínas e lipídios em materiais orgânicos mais simples, principalmente ácidos voláteis. No segundo estágio ocorre a conversão dos ácidos orgânicos, gás carbônico e hidrogênio em produtos finais gasosos, o metano e o gás carbônico. Esta conversão é efetuada por um grupo especial de bactérias, denominadas metanogênicas, as quais são estritamente anaeróbias. As bactérias metanogênicas dependem do substrato fornecido pelas acidogênicas, configurando, portanto uma interação comensal.

A figura 6 trás um esquema típico de um sistema de tratamento anaeróbio.

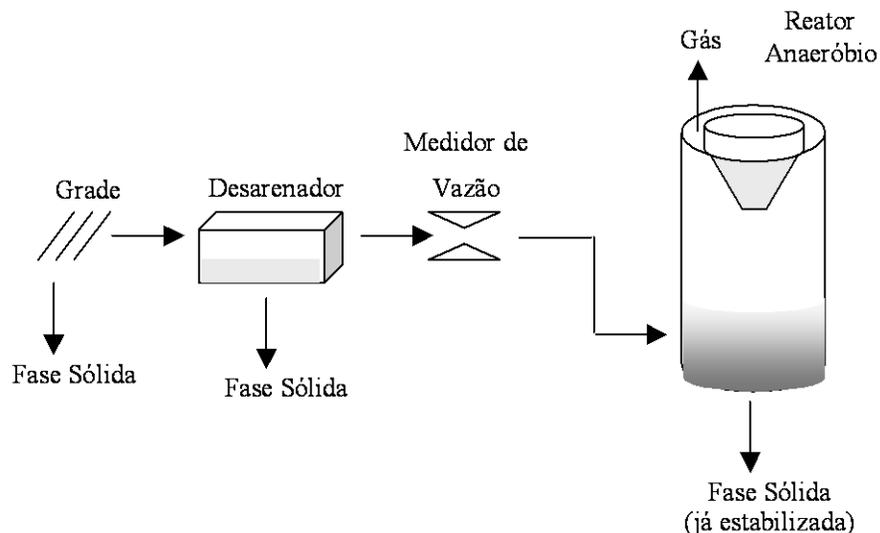


Figura 6. Representação esquemática de um sistema anaeróbio com reator de manta de lodo.

Como um método de tratamento de águas residuárias, a digestão anaeróbia oferece um número de vantagens significantes sobre os sistemas de tratamento aeróbios convencionais disponíveis atualmente, como é mostrado na tabela 5.

Tabela 5. Vantagens e desvantagens dos processos anaeróbio em relação aos aeróbios.

Vantagens	Desvantagens
Baixa produção de lodo biológico	Não são eficientes na remoção de DBO, N e P.
Dispensa energia para aeração	Demora de até 6 meses para chegar em sua eficiência estável quando há baixa carga orgânica nos efluentes.
Há produção de metano	
Há pequena necessidade de nutrientes	Nem sempre atende a legislação;
O lodo pode ser preservado ativo durante meses sem alimentação	A partida dos reatores pode ser lenta devido às bactérias metanogênicas;
O processo pode trabalhar com altas e baixas taxas orgânicas	Falta de tradição em sua aplicação.
Baixa demanda de área, reduzindo os custos de implantação.	

Algumas vezes, como no caso de remediação de solos contaminados por derivados de petróleo, muito embora a oxidação biológica possa ser viável em muitos casos, a cinética da reação é geralmente muito lenta, e a oxidação química aparece como a opção mais atrativa sob os aspectos risco/benefício e custo/benefício (JARDIM e CANELA, 2004).

3.2. TRATAMENTOS QUÍMICOS

Os tratamentos químicos têm sido investigados para vários tipos de efluentes, principalmente para tratamentos de resíduos resistentes à degradação biológica. (RODRIGUES, 2001) Caracterizam-se pela utilização de produtos químicos, sendo raramente adotados isoladamente. Dentre os mais comuns encontramos: floculação, precipitação química, oxidação química, cloração e correção do pH (SOTTORIVA, 2002). De todas essas opções, a cloração merece destaque no tratamento de águas em ETA's (Estações de Tratamento de Águas). A

cloração inicial, chamada de pré-cloração, destrói os microrganismos e as algas pela adição de cloro à água, mantendo-a livre de contaminação ao longo de todo o tratamento. Essa etapa faz parte do processo de desinfecção. Na última etapa do tratamento de águas, a água filtrada recebe finalmente mais cloro (pós-cloração), que vai garantir sua pureza na rede de distribuição para a cidade. Sabemos que, em quantidades adequadas, o cloro é completamente inofensivo ao nosso organismo, matando apenas microrganismos, especialmente bactérias. Além disso, ele também reduz gostos e odores da água e evita a putrefação do material lodoso que se deposita no fundo dos tanques (CESAR, SEZAR e BEDAQUE, 2002).

Contudo, a cloração não é de todo adequada contra a maioria dos poluentes químicos tais como: metais pesados, diversos ânions, solventes orgânicos como hidrocarbonetos e fitossanitários ou alguns de seus produtos (dioxinas). A cloração de águas doces pode causar a formação de trihalometanos (THM), tais como clorofórmio e outras formas cloradas (RODRIGUES, 2001).

3.2.1. processos oxidativos avançados

Em função da crescente necessidade de procedimentos que apresentem uma maior eficiência no tratamento de efluentes, várias técnicas têm sido testadas nas últimas décadas.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm-se destacado nos últimos anos como uma tecnologia alternativa ao tratamento de várias matrizes ambientais. A grande vantagem desses processos reside no fato deles serem um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase como na separação com carvão ativo, filtração, injeção de vapor e dessorção térmica, mas sim, degradados através de uma série de reações químicas.

Os POAs, como descritos anteriormente, são tratamentos que se baseiam na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), altamente oxidantes ($E^0 = 2,8\text{V}$) e capazes de reagir com, praticamente, todas as classes de compostos orgânicos, abstraindo hidrogênios e gerando radicais orgânicos (Reação 1). A adição de oxigênio

molecular leva à produção de radicais peróxidos que são pouco estáveis e tendem a degradar formando fragmentos de menor toxicidade (Reação 2) (SOTTORIVA, 2002).



Estes processos vêm-se destacando no tratamento de matrizes contaminadas com substâncias altamente tóxicas e persistentes, tais como os organoclorados e derivados de petróleo, levando-os à formação de intermediários mais biodegradáveis e muitas vezes à total mineralização, ou seja, tendo como produtos finais do tratamento o CO_2 , H_2O e íons inorgânicos.

Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), fotocatalise e o Reagente Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) (FREIRE *et al.*, 2000).

Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos com geração de radicais hidroxila com ou sem irradiação ultravioleta, como mostrado na Tabela 6 (LEGRINI *et al.*, 1993).

Tabela 6. Sistemas de tratamentos por POAs.

Homogêneos		Heterogêneos	
<i>Com Irradiação</i>	<i>Sem Irradiação</i>	<i>Com Irradiação</i>	<i>Sem Irradiação</i>
O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Catalisador/UV	Eletro-Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	O_3/OH^-	Catalisador/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$		

3.2.1.1. Processos homogêneos

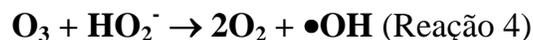
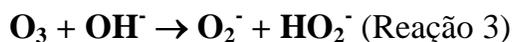
Os processos homogêneos, como o próprio nome indica, caracterizam-se por ocorrerem numa fase única. Dentro destes processos, tem-se a utilização de ozônio,

peróxido de hidrogênio e do Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) como geradores de radicais hidroxila, na presença ou na ausência de irradiação luminosa.

3.2.1.1.1. Ozônio

Os processos que utilizam o ozônio têm sido muito estudados para o tratamento de efluentes industriais e águas potáveis, uma vez que este tratamento, além de destruir as moléculas de contaminantes, possui um alto poder de desinfecção, sendo também capazes de eliminar os microorganismos presentes.

O ozônio, por ser um oxidante enérgico, é muito utilizado em processos de degradação de compostos orgânicos, tais como os organoclorados e pode reagir via dois mecanismos: reação direta (eletrofílica ou por cicloadição) e reação indireta, através do radical livre hidroxila ($\bullet\text{OH}$) formado pela decomposição do ozônio (MASTEN e DAVIS, 1994 e FREIRE *et al.*, 2000).



A reação indireta é muito mais eficiente, uma vez que o poder oxidante do radical hidroxila ($E^\circ = 2,8\text{V}$) é mais elevado do que o do ozônio molecular ($E^\circ = 2,07\text{V}$), podendo assim promover uma oxidação mais enérgica (FREIRE *et al.*, 2000). Além do mais, as reações com o ozônio molecular tendem a ser seletivas (ataques a centro nucleofílicos), enquanto que os radicais hidroxila, como a maioria das reações radicalares, não reagem seletivamente (STOCKINGER *et al.*, 1995). Desta forma, o emprego do ozônio por via indireta é muito mais versátil, sendo a tendência apresentada na literatura recente.

Nestes processos os radicais hidroxila são gerados pela decomposição do H_2O_2 através da fotólise do ozônio segundo as reações abaixo (SÝKORA *et al.*, 1997):



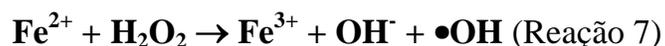
Este método tem sido empregado na degradação de mistura de organoclorados, observando, por exemplo, uma completa degradação de pentaclorofenol em tempos de reação da ordem de 30 min (FRESHOUR *et al.*, 1996 e HAUTANIEMI *et al.*, 1998).

A adição de peróxido pode melhorar o desempenho do método, atuando como fonte adicional de radicais. A principal desvantagem apontada para estes processos é a dificuldade de transferência de uma massa significativa de ozônio gasoso para a fase líquida, fato este que faz com que haja grande probabilidade do processo ser ineficiente no tratamento de matrizes sólidas. Além disso, a geração de ozônio deve ser muito bem controlada para que o mesmo seja totalmente consumido no processo ou realizado em sistema fechado, uma vez que o ozônio pode causar danos ao meio ambiente e/ou a saúde humana devido ao seu alto poder oxidante.

3.2.1.1.2. Sistema Fenton

Os radicais hidroxilas também podem ser obtidos a partir de uma mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos (ENGWALL *et al.*, 1999 e KWON *et al.*, 1999), usualmente conhecida como “Reagente de Fenton”, por ter sido Fenton quem observou esta reação pela primeira vez.

O poder oxidante do Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) é atribuído aos radicais hidroxila provenientes da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em meio ácido, cuja reação geral é representada abaixo:



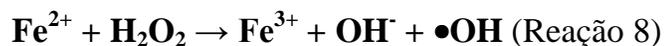
Este reagente tem sido estudado no tratamento de efluentes contendo pesticidas não voláteis na presença e na ausência de iluminação, sendo que tem sido

observado um forte aumento no poder oxidante quando combinado à radiação UV ou UV-visível (SUN e PIGNATELLO, 1993). A desvantagem do processo reside no fato de ele não possuir uma ação prolongada, cessando tão logo quando todo o peróxido se tenha decomposto. Isto pode levar à formação de muitos intermediários que podem persistir no meio. Além disso, o processo requer um pH específico (ácido pH<3,0) para que ele ocorra com eficiência, o que muitas vezes é difícil de ser obtido em matrizes ambientais ou pode causar perturbações ainda mais graves que a própria contaminação em si.

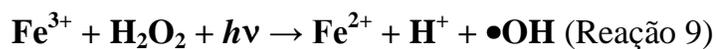
3.2.1.1.3. Sistema foto-Fenton

A reação de foto Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) tem atraído grande interesse no tratamento de efluentes, pois é um processo altamente oxidante, devido a geração de radicais hidroxila, os quais são capazes de destruir elevada gama de compostos orgânicos [33]. No caso do DCA, o ácido dicloroacético, na concentração de 1mM, a destruição total dos carbonos orgânicos se dá em apenas 10 minutos (NOGUEIRA *et al.*, 2000).

O processo foto Fenton engloba a reação de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) juntamente com a luz UV. Primeiramente, a reação de degradação se dá pelo processo Fenton, no qual o Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} , gerando o radical $\bullet\text{OH}$ e o ânion OH^-



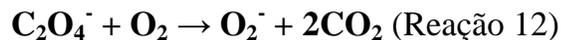
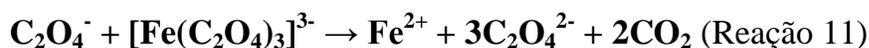
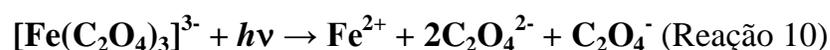
Em contato com a radiação UV, o Fe^{3+} , gerado pela oxidação, é fotorreduzido a Fe^{2+} , sendo o meio enriquecido com H^+



Nota-se que o meio reacional, nas duas reações, é suprido pelo radical $\bullet\text{OH}$, fazendo com que a degradação se de em termos mais elevados, pela geração

adicional do mesmo. Fator determinante para o rendimento da reação é a quantidade de H_2O_2 , pois é ela que determinará a quantidade de radical $\bullet\text{OH}$ gerada no meio. Uma vez consumido todo o H_2O_2 , a reação não prosseguirá mais, sendo necessário a sua reposição (OLIVEIRA *et al.*, 2001).

Outro meio utilizado para geração de Fe^{2+} é por meio dos complexos carboxilados, os quais formam fortes complexos com o Fe^{3+} e geram rapidamente o íon Fe^{2+} , via reação fotoquímica utilizando luz solar



Altos níveis de degradação foram observados utilizando FeOx ao invés de TiO_2 e Fe^{3+} na degradação de tolueno e tricloroetileno (NOGUEIRA *et al.*, 2000).

Como o processo é dependente da luz, podendo ser ela artificial ou solar, seu poder de penetração no interior da solução é fundamental para conseguir altos níveis de degradação. No caso de se utilizar luz artificial irradiando a solução superficialmente, é importante levar-se em conta a distância até a superfície da solução e a profundidade do reator. Reatores muito profundos podem não receber luz no fundo, sendo parte da solução não atingida pela luz, conseqüentemente, não tendo os mesmos níveis de degradação que a superfície. O mesmo se aplica para o processo foto Fenton utilizando a luz solar. No processo foto Fenton com irradiação artificial interna, o problema da distância da luz até a solução é suprimido, pois a fonte de energia fica no centro do reator, proporcionando uma irradiação mais igualitária para toda a solução.

Níveis insuficientes de irradiação proporcionarão perdas no rendimento, devido a problemas de geração de radicais $\bullet\text{OH}$, de acordo com a reação que possibilita a passagem do processo Fenton para o foto Fenton

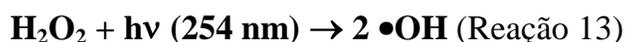
Não só a concentração de radicais $\bullet\text{OH}$ será prejudicada, como também a fotorredução do Fe^{3+} a Fe^{2+} estará comprometida (NOGUEIRA *et al.*, 2000).

Um dos problemas que o processo foto-Fenton enfrenta é a quantidade de energia consumida, agravada ainda mais se for empregado para tratamento de grandes concentrações. No caso de nosso país, privilegiado por grande irradiação solar quase o ano inteiro, o processo foto Fenton utilizando luz solar tem grandes possibilidades de crescimento, pois apresenta resultados tão bons quanto o processo que utiliza luz artificial, podendo ser tratado grandes quantidades de efluentes, variando de 80 m³/dia (no inverno, com 8 horas de luz solar) até 200 m³/dia (no verão, com pelo menos 10 horas de luz solar) em área de mais ou menos 10 m², caso válido para ácido dicloroacético e 2,4-diclorofenol (NOGUEIRA *et al.*, 2000).

3.2.1.1.4. Sistema UV/H₂O₂

O radical hidroxila também pode ser obtido a partir de uma mistura de ozônio e peróxido de hidrogênio, na ausência ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) ou presença da radiação ultravioleta ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), ou simplesmente utilizando-se de um meio fortemente alcalino (O_3/pH elevado). Compostos organoclorados, tais como o tricloroetano e percloroetano podem ser completamente mineralizados (SUNDER e HEMPEL, 1997). Este processo parece ser o mais promissor para o uso em tratamento de efluentes industriais (MASTEN e DAVIS, 1994).

A utilização de peróxido de hidrogênio e radiação UV ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), também gera radicais hidroxila com a decomposição de vários poluentes orgânicos (LIAO e GUROL, 1995 e INCE *et al.*, 1997). A equação geral abaixo exemplifica a formação do radical hidroxila.



Na avaliação da decomposição de clorofenóis, observa-se que o 2-clorofenol, por exemplo, é degradado em quase 100%, com 1 hora de tratamento (SHEN *et al.*, 1995).

A eficiência do processo de geração do radical hidroxila é dependente do pH e da concentração do substrato a ser tratado. Em geral, um excesso de peróxido favorece à recombinação radical-radical, produzindo novamente H₂O₂ e reduzindo, conseqüentemente, a eficiência da reação.



3.2.1.1.5. Aspectos mecanísticos da fotocatalise homogênea

Dentre os métodos, de foto-oxidação química, encontrados nos processos homogêneos, o sistema foto-peróxido ou H₂O₂/UV é sem sombra de dúvidas o mais estudado e portando, um detalhamento de seus mecanismos será descrito.

O peróxido de hidrogênio tem sido utilizado como oxidante auxiliar na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos, na prevenção de odores de sulfetos de unidades de coleta e tratamento, remoção de sulfitos, hipocloritos, nitritos e cianetos (patrícia). Como mencionado anteriormente, a associação do peróxido de hidrogênio com a luz UV aumenta o potencial de oxidação do sistema e isso se deve à formação do radical hidroxila.

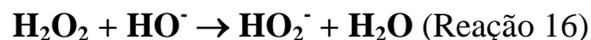
A produção do radical, a partir do peróxido de hidrogênio, envolve a quebra da ligação O—O do tipo sigma, altamente energética (202,73 kJ.mol⁻¹), necessitando dessa forma, uma fonte de radiação de energia com comprimento de onda em torno de 254 nm. Como resultado, tem-se uma cissão homolítica em uma única etapa, originando 2 mols de radical para cada mol de peróxido de hidrogênio. O mecanismo do processo, como já evidenciado na reação 13, é conhecido há décadas, entretanto somente encontrou aplicações limitadas devido à baixa absorvidade molar para o H₂O₂ a 254 nm ($\epsilon_0 = 18,6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), onde a emissão das lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio está localizada. Com o advento de novas

lâmpadas de média e alta pressão, ou outras fontes de radiação como os arcos Xe-Hg ou as lâmpadas excimer (complexos de moléculas que possuem estados excitados pouco definidos que emitem radiação em 172, 160, 185 e 190 nm), vem chamando a atenção de um grande número de pesquisas em novos campos de utilização.

Há evidências que alguns estudos utilizem a própria água como fonte de radical hidroxila, através de sua fotólise, que exigem níveis mais energéticos, da ordem de 172 nm, como exemplificado na reação 15.



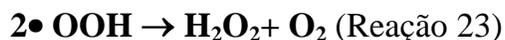
Estudos recentes destacam que a taxa de fotólise de uma solução aquosa de H_2O_2 depende do pH e aumenta com a alcalinidade do meio reacional. Este fato é devido à alta absorvidade molar do ânion peróxido a 254 nm ($\epsilon_0=240 \text{ L/mol.cm}$), como se exemplifica nas reações abaixo.



A oxidação dos compostos orgânicos, através dos radicais hidroxila, pode ocorrer de acordo com 3 mecanismos básicos: abstração de prótons (reação 18); transferência de elétrons (reação 19) e adição radicalar (reação 20).



As seguintes reações, apresentadas abaixo, são consideradas determinantes, pois representam como pode ocorrer o desfavorecimento do processo devido à vias diferentes daquela relativa a formação do radical hidroxila.



A reação 24 especificamente representa um processo de inibição devido a excesso de radical hidroxila. Com base nisso, alguns estudiosos relatam que os níveis do agente oxidante devem ser próximos ao estequiométrico.

Verifica-se também que a presença de “scavengers” (espécies que podem capturar os radicais hidroxila fotoquimicamente gerados) pode resultar em uma diminuição da eficiência do processo. Um bom exemplo é representado pela presença de íons carbonatos e bicarbonatos que reagem com os radicais hidroxila formando radicais carbonatados que possuem menor poder oxidante.



3.2.1.2. Processos heterogêneos

Um outro POA de extrema importância dentro do contexto das novas alternativas para a degradação de poluentes é a fotocatalise heterogênea (FREIRE *et al.*, 2000 e SUNDER e HEMPEL, 1997). Trata-se de um processo fotoquímico em que uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). A região entre as duas bandas é denominada “bandgap”, conforme mostrado na Figura 7 (RICHTER *et al.*, 1998).

Com o elétron promovido para a BC e com a lacuna (h^+) gerada na banda BV, criam-se sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar reações químicas, que podem ser utilizadas no tratamento de efluentes industriais. A degradação ocorre através da oxidação da matéria orgânica que pode ser transformada em CO_2 e H_2O (FREIRE *et al.*, 2000; ZIOLLI e JARDIM, 1998 e ZAMORA *et al.*, 1997).

Vários semicondutores têm sido utilizados como catalisadores nos POAs heterogêneos, dentre os quais o *dióxido de titânio* tem demonstrado ser o mais adequado pela sua eficiência, estabilidade, atoxicidade e insolubilidade em água (PERCHERANCIER *et al.*, 1995).

A fotocatalise heterogênea utilizando o semicondutor TiO_2 tem sido amplamente estudada para a descontaminação ambiental e o tratamento de efluentes industriais líquidos (ZIOLLI e JARDIM, 1998) ou gasosos (ALBERICI e JARDIM, 1997).

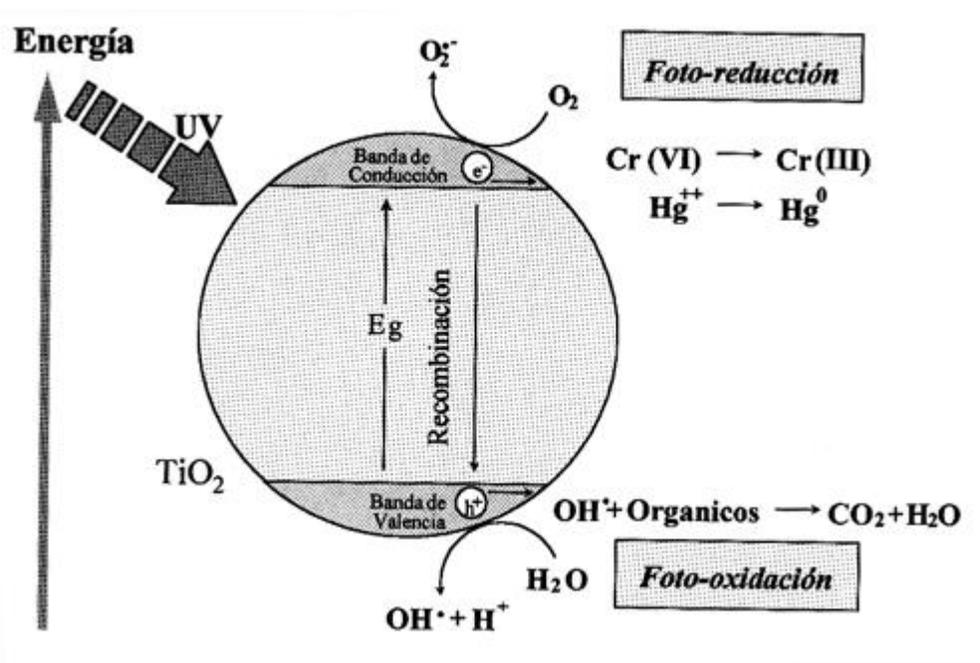


Figura 7. Representação do processo de foto-excitação da partícula de um semicondutor (TiO_2).

Apesar de muitos estudos práticos com o TiO₂ terem sido desenvolvidos, seu mecanismo de reação ainda não é totalmente compreendido. Contudo, há passos do mecanismo em que a maioria dos pesquisadores concorda, tais como: a excitação da espécie semicondutora e a conseqüente formação dos pares h⁺_{BV} e e⁻_{BC}, o processo de recombinação entre elas, a adsorção de O₂, H₂O e espécies orgânicas na superfície do semicondutor, “trapping” em que espécies químicas doam ou recebem elétrons do par e⁻/h⁺ impedindo a recombinação. Acredita-se também, que o O₂ é a principal espécie responsável em dar continuidade às reações iniciadas no processo de foto-oxidação, reagindo com o radical orgânico formado e levando-o à completa mineralização (CHOI e HOFFMANN, 1997 e CHEN *et al.*, 1999).

O processo por via direta dá-se quando a lacuna fotogerada na banda de valência do semicondutor reage diretamente com o composto orgânico (HOFFMANN *et al.*, 1995).



Já o processo de oxidação indireto ocorre quando a lacuna fotogerada na banda de valência reage com a molécula de H₂O adsorvida na superfície do semicondutor produzindo o radical hidroxila, que vai oxidar a matéria orgânica (HOFFMANN *et al.*, 1995; LINSEBIGLER *et al.*, 1995 e CHOI e HOFFMANN, 1997).



Obs.: R₁ representa um composto neutro e R₂ a um oxidado.

As limitações no uso do TiO₂ advêm da dificuldade da sua remoção após o tratamento, da sua eficiência exigir contato com a substância a ser degradada (o que pode ser difícil e caro em várias situações) e do fato da oxidação do material orgânico ser inespecífica. Devido ao seu elevado potencial redox, o radical [•]OH é

capaz de oxidar (mineralizar) virtualmente qualquer matéria orgânica com o qual entre em contato, e isto pode, eventualmente, alterar algumas características do meio tratado. Por exemplo, no caso de tratamento de solos contaminados, pode ocorrer a modificação de algumas propriedades físico-químicas dependentes do teor de matéria orgânica e produzir problemas para o normal desenvolvimento da biota (BITTON, 1994).

A utilização do *óxido de zinco* tem fundamentação semelhante ao do dióxido de titânio. Nos últimos anos, a maioria dos trabalhos de descontaminação ambiental fotocatalítica tem se concentrado na utilização de TiO_2 , entretanto existem alguns trabalhos que estudam o ZnO como uma outra alternativa nos POAs heterogêneos, para destruição de compostos orgânicos clorados voláteis (do inglês VOCs) como o tricloroetileno (DRIESSEN *et al.*, 1998).

3.2.1.2.1. Aspectos mecanísticos da fotocatalise heterogênea

A fotocatalise teve origem a aproximadamente 20 anos, sendo reconhecida pela primeira vez como uma tecnologia que poderia ser aplicada à remediação ambiental em 1983, quando foi demonstrada a mineralização do clorofórmio e tricloroetileno através da irradiação de uma suspensão de TiO_2 (RODRIGUES, 2001). Desde então, a fotocatalise heterogênea tem sido apontada como método de destruição de poluentes orgânicos e inorgânicos, apresentando a vantagem de poder fazer uso da energia solar como fonte de irradiação.

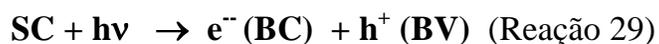
Atualmente a fotocatalise heterogênea usando semicondutores poderia ser aplicada à poucos compostos e misturas e com um custo relativamente igual ao de tratamento convencionais. Para sua aplicação numa faixa mais ampla, ainda se fazem necessários maiores estudos nesta área para que, um conhecimento mais profundo dos mecanismos envolvidos, permita a otimização do processo e a viabilização de tratamento em grande escala. Enquanto muitos estudos têm sido realizados sobre a cinética de fotodegradação de compostos orgânicos, o mecanismo de reação destes processos ainda não foi completamente elucidado, principalmente

no que diz respeito ao iniciador do processo fotocatalítico de oxidação (RODRIGUES, 2001). Duas são as possibilidades: ou o substrato orgânico é oxidado pela lacuna fotogerada (via direta) ou pela interação com o radical hidroxila que resulta da reação entre a lacuna e íons hidroxila adsorvidos na superfície do semicondutor. O envolvimento de outras espécies oxidantes, como por exemplo o oxigênio singlete ou o ânion radical superóxido, também vem sendo investigados (ZIOLLI e JARDIM, 1998). Outro ponto ainda não elucidado é a fase em que ocorre a fotooxidação, se em solução, nas vizinhanças do catalisador, ou se adsorvido na própria superfície do semicondutor. Existem ainda, algumas dúvidas com relação à participação da água no mecanismo de degradação de alguns compostos orgânicos, inclusive quanto à origem do radical hidroxila envolvido na fotomineralização de substratos orgânicos (HERMANN, 1999).

3.2.1.2.2. Mecanismo geral da fotocatalise heterogênea

3.2.1.2.2.1. Excitação

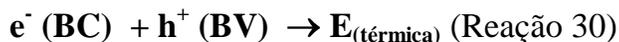
A primeira etapa do processo fotocatalítico inicia-se com a absorção de fótons pelo semicondutor (SC), gerando-se os pares elétron/lacuna (e^-/h^+). A energia do fóton deve ser maior ou igual a energia do "band gap" do semicondutor, de maneira a permitir uma transição eletrônica (excitação) que se caracteriza pela promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Esta transição eletrônica leva a formação de sítios oxidantes e redutores, capazes de catalisar reações químicas, conforme ilustrado na figura 7.



3.2.1.2.2.2. Recombinação

A recombinação é um processo termodinamicamente favorável, caracterizado principalmente pela interação eletrostática do par e^-/h^+ . A equação abaixo representa o processo de recombinação. Observa-se que quando esta ocorre, a energia potencial

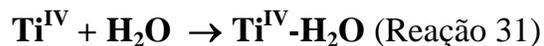
elétrica é transformada em energia térmica, que se dissipa através da superfície do semicondutor.



3.2.1.2.2.3. Adsorção

Os processos de adsorção e dessorção são determinados pelas propriedades do adsorvente e do soluto (adsorbato). Vários fatores relativos à estrutura do soluto são relevantes, entre eles, o comprimento da cadeia, estrutura do anel e grupos polares. Além de características do adsorvente e do adsorbato, fatores externos também afetam o processo de adsorção tais como pH, temperatura e agitação.

As equações abaixo e a figura 8 mostram a interação entre o TiO_2 e a água (ZIOILLI e JARDIM, 1998).



Quando o átomo de oxigênio da molécula de água aproxima-se do átomo de titânio da superfície, forma-se um complexo. Na adsorção dissociativa, o átomo de hidrogênio da molécula de água migra para o átomo de oxigênio adjacente no retículo do óxido (RODRIGUES, 2001).

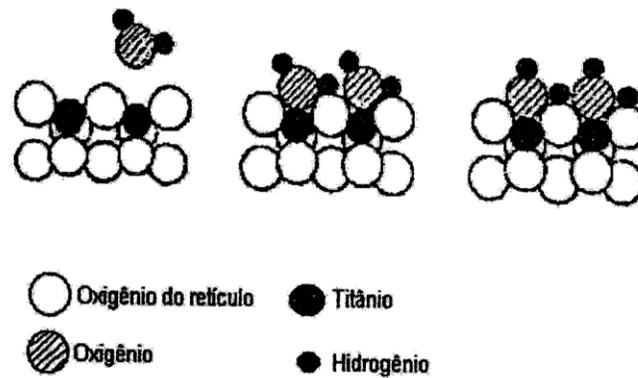


Figura 8. Representação da adsorção dissociativa da água na superfície do TiO_2

A adsorção dissociativa ocorre primariamente em sítios de defeitos (figura 9) (ZIOILLI e JARDIM, 1998), onde a adsorção molecular favorece o átomo de titânio próximo ao defeito, por esta razão, o comportamento de adsorção de uma superfície de TiO_2 livre de defeitos é bem diferente da superfície real, na qual a presença de defeitos conduz a uma maior atividade fotocatalítica. A superfície livre de defeitos é composta de colunas de átomos de oxigênio ligados em ponte com os átomos de titânio. Dois tipos de sítios podem ser produzidos pela remoção de um átomo de oxigênio da ponte ou um átomo de oxigênio do retículo do TiO_2 . Compostos orgânicos, representados por **R** na equação anterior, também podem ser adsorvidos nos sítios ativos do semiconductor.

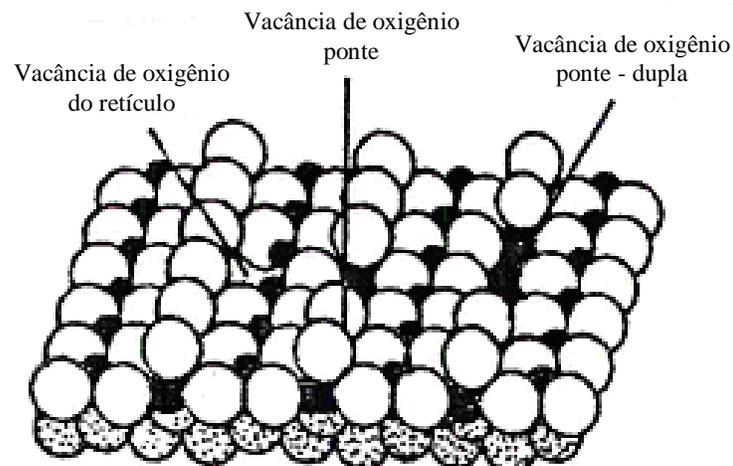


Figura 9. Modelo estrutural da superfície do dióxido de titânio (TiO_2)

3.2.1.2.2.4. Outras espécies oxidantes

Durante a fotocatalise heterogênea, outras espécies de caráter oxidante também são detectadas, como por exemplo, o oxigênio singlete (O_2) e o íon radical superóxido ($\bullet O_2^-$). Observa-se entretanto, que estas espécies se apresentam em concentrações bastante reduzidas e possuem reatividade inferior à do radical hidroxila (SUN e PIGNATELLO, 1995 e PICHAT *et al.*, 1995).

3.2.1.2.3. Catalisadores semicondutores

Os catalisadores empregados na degradação de matéria orgânica em fotocatalise heterogênea são normalmente os óxidos de metais de transição. Estes óxidos são semicondutores, ou seja, possuem uma pequena diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução ("bandgap"). Para vencer esse bandgap é necessário que os elétrons da banda de valência recebam energia maior do que este "bandgap", e esta energia pode ser fornecida por radiação luminosa ($h\nu$). A figura 10 mostra uma relação de semicondutores mais empregados em fotodegradação catalítica, e o seu respectivo bandgap de energia (GOUVÊA, 2000).

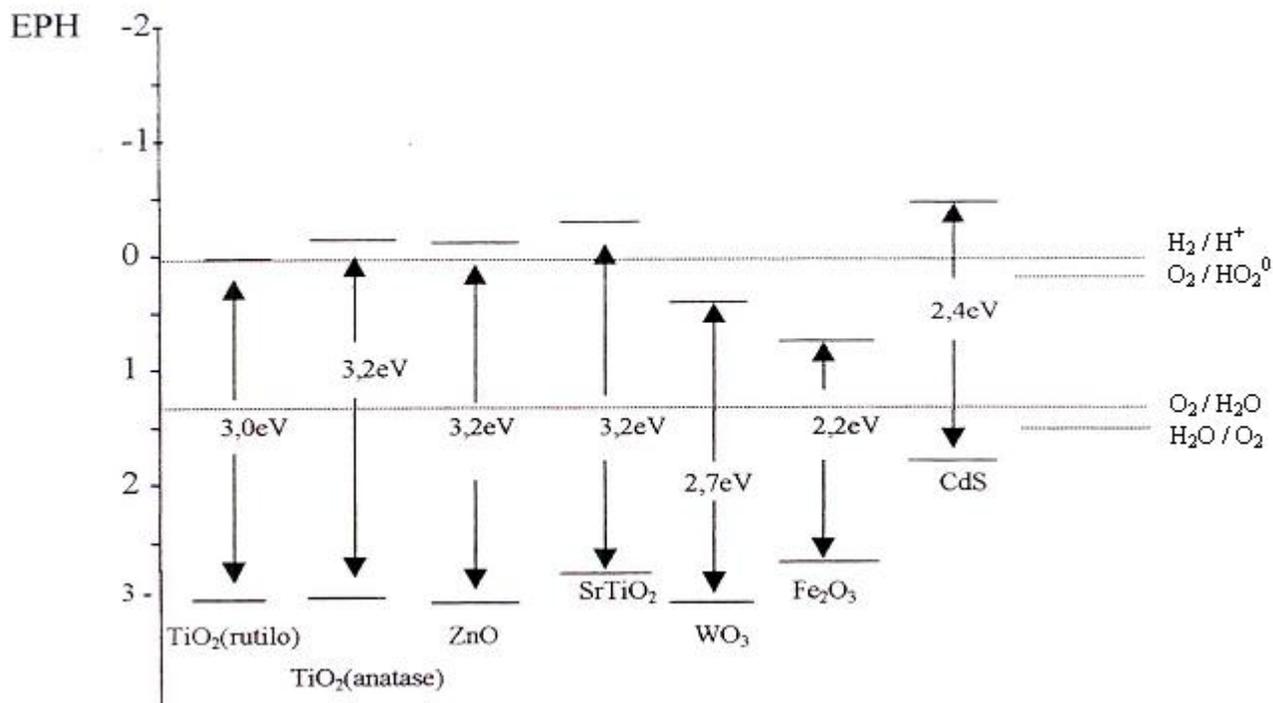


Figura 10. Comparação dos "bandgaps" de energia de alguns semicondutores relativos ao potencial de redução da água. Os níveis de energia são apresentados para um pH=0 em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).

Para a utilização em fotocatalise, um catalisador deve preencher cinco requisitos básicos: ser fotoativo, utilizar luz visível ou ultravioleta próximo, ser fotoestável (pouca fotocorrosão), ser biologicamente e quimicamente inerte e possuir baixo custo.

Ainda há poucos semicondutores que preenchem os requisitos acima, dentre estes, cita-se o dióxido de titânio (TiO_2) e o dióxido de zinco (ZnO).

3.2.1.2.3.1. Dióxido de Titânio - TiO_2

O dióxido de titânio é o semicondutor que mais tem sido pesquisado em relação as suas propriedades fotocatalíticas, uma vez que esse preenche todos os requisitos citados. O óxido de titânio apresenta-se em três variedades polimórficas, bruquita, anatase e rutilo. As formas anatase e rutilo apresentam atividade catalítica, sendo a anatase a de maior atividade (GOUVÊA, 2000). As estruturas das formas

cristalinas rutilo e anatase podem ser descritas como cadeias octaédricas de TiO_6 . A figura 11 mostra a estrutura cristalina do dióxido de titânio rutilo e anatase⁶¹.

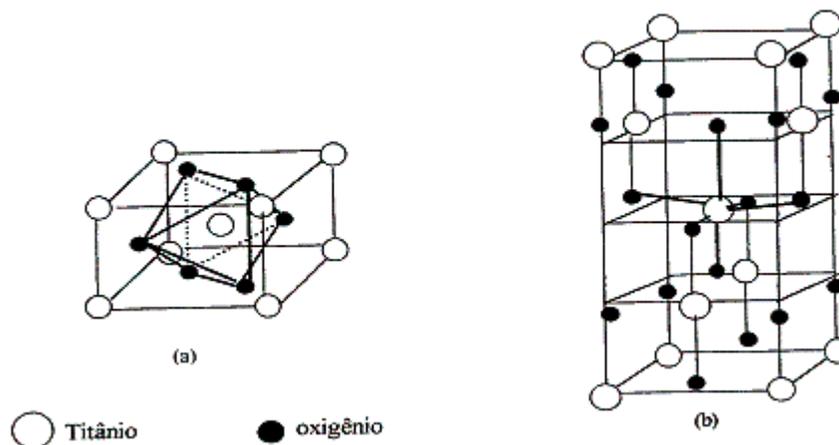


Figura 11. Estrutura cristalina do óxido de titânio rutilo (a) e anatase (b).

As duas estruturas cristalinas diferem entre si basicamente pela distorção de cada octaedro. Cada Ti^{4+} está rodeado por seis O^{2-} formando um octaedro, onde na fase rutilo este octaedro possui uma leve distorção ortorrômbica. Na forma anatase esta distorção é maior. As distâncias entre os átomos de titânio na forma anatase são maiores que na forma rutilo (3,79 e 3,04 Å contra 3,57 e 2,96 Å na forma rutilo), ao passo que as distâncias entre as moléculas de titânio e oxigênio são menores que na forma rutilo (1,934 e 1,980 Å na anatase contra 1,949 e 1,980 Å na forma rutilo).

4. POTENCIAL TECNOLÓGICO DOS POAs

As maiores dificuldades existentes para a real aplicabilidade de qualquer tecnologia consistem nas transições tecnológicas. Neste sentido, os maiores avanços acontecem quando os trabalhos são realizados por grupos de características heterogêneas que utilizam a interdisciplinaridade como ferramenta (RODRIGUES, 2001).

Muitos Processos Oxidativos Avançados estão atualmente situados nestas fases de transição, alguns já ultrapassaram as fases piloto e já se encontram

disponíveis comercialmente. A Tabela 7 apresenta algum destes estados em função do tipo de contaminante (EPA, 1998).

A Tabela 8 mostra os tipos de processos para o tratamento de água contaminada.

Tabela 7. Níveis de desenvolvimento dos Processos Oxidativos Avançados

GRUPO CONTAMINANTE	FASES DOS POA'S DESENVOLVIDOS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA			
	UV/ fotólise	UV/oxidação	Foto-fenton	Fotocatálise Heterogênea
Compostos orgânicos Voláteis (VOC)	1	4	4	4
Compostos Orgânicos Semivoláteis (SVOC)	1	4	4	2
Bifenilas Policloradas (PCP)	1	1	1	2
Pesticidas e Herbicidas	1	3	2	2
Dioxinas e Furanos	2	1	2	1
Substâncias Húmicas	1	1	1	2
Inorgânicos	1	1	1	2
Corantes	1	3	1	2

4: Escala Comercial; **3:** Escala Piloto; **2:** Escala de bancada; **1:** Estudos em desenvolvimento.

Tabela 8. Processos de tratamento de água contaminada.

PROCESSOS DE OXIDAÇÃO COM UV							
Matriz do contaminante	Grupo contaminante	Processo	Sistema	Dados do desempenho			Custo aproximado (Dólar 1998)
				Contaminante	Concentração	Percentual de remoção	
Lençol de água	SVOC	UV/H ₂ O ₂	Calgon perox-pure™	Pentaclorofenol (PCP)	15 mg/L	99,3	\$1,20/m ³ (O&M)
			Calgon Rayox®	Fenol	2 mg/L	>99,9	\$0,10/m ³ (O&M)
	VOCs	UV/H ₂ O ₂	Magnum CAV-OX®	Benzeno	250 a 500 µg/L	99,9	\$0,32 a \$1,50/m ³ (O&M)
PROCESSOS FOTO-FENTON							
Matriz do contaminante	Grupo contaminante	Processo	Sistema	Dados do desempenho			Custo aproximado (Dólar 1998)
				Contaminante	Concentração	Percentual de remoção	
Lençol de água	SVOC	Photo-fenton	Calgon Rayox® ENOX	Pentaclorofenol (PCP)	1,000 µg/L	Reinjeção de água: 90 Descarga de água: 99	\$0,36/m ³ (O&M)
Água residual da Indústria	VOCs		Calgon Rayox® ENOX	COD	3,000 mg/L	>98,4	\$44,00/m ³ (O&M)

4.1. APLICABILIDADE DOS POAs

A grande maioria dos estudos experimentais utilizando os POAs, ainda são realizados em escala laboratorial, com alguns poucos trabalhos em escala piloto. A utilização de ozônio na desinfecção de águas de abastecimento nos Estados Unidos é uma das raras exceções de utilização de POAs em escala de campo. Os relatos disponíveis na literatura dessa área descrevem experiências realizadas, predominantemente em meio aquoso, nos quais se obtém uma eficiência próxima de 100% na destruição de compostos altamente tóxicos e persistentes como organoclorados e fenóis, em poucos minutos (Fenton) ou poucas horas (fotocatálise). Por outro lado, comparativamente, poucos trabalhos relatam a utilização destes processos na descontaminação de matrizes sólidas, nomeadamente, o solo. Este fato deve-se à dificuldade de transferência de massa no meio sólido e, no caso dos processos que envolvem a presença de luz, à baixa permeabilidade da luz nestas matrizes.

O sistema foto-Fenton tem tido bastante sucesso na destruição e mineralização de pesticidas em meio aquoso (SUN e PIGNATELLO, 1993 e MAZZELIER *et al.*, 1997) e em solos (MUSZKAT *et al.*, 1995 e RAVILKUMAR e GUROL, 1994), pois embora a luz não penetre além de alguns milímetros no solo, o Reagente de Fenton gera radicais hidroxila mesmo em sua ausência.

Apesar da já citada dificuldade de transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a sólida, estudos recentes relatam o uso do ozônio nos tratamentos de solos contaminados com PAHs (MASTEN e DAVIES, 1997).

A fotocatalise heterogênea tem sido bastante estudada para eliminar compostos tóxicos em matrizes ambientais líquidas como águas contaminadas e efluentes industriais nos quais se obtém a total mineralização dos compostos alvos, com o catalisador utilizado tanto em suspensão (HUANG *et al.*, 1993) como suportado (TENNAKONE e KOTTEGODA, 1996). Da mesma forma, têm-se obtido resultados bastante promissores na destruição de VOCs em fase gasosa utilizando reatores tubulares de vidro com o TiO_2 suportado na sua parede e lâmpada instalada

no seu interior (HERMANN, 1999). Existem poucos estudos da aplicação de fotocatalise em meio sólido, em geral, os trabalhos existentes nesta área relatam experiências realizadas com suspensões aquosas de solo e TiO_2 , iluminadas em reatores e constantemente homogeneizadas por agitação (WATTS *et al.*, 1990 e PELIZZETTI *et al.*, 1992). O processo sugere, portanto, um tratamento que envolveria a remoção e a transferência do solo para um reator aberto ou com iluminação artificial (tratamento *ex-situ*).

Recentemente, foram realizados estudos nos quais foram avaliadas as possibilidades de utilização do semicondutor incorporado diretamente ao solo contaminado, com aproveitamento de luz solar como fonte de energia para a promoção da fotocatalise de pesticidas organoclorados. Estas experiências demonstraram que o semicondutor aumenta grandemente a velocidade de degradação, mesmo para compostos persistentes como o pentaclorofenol e o 2,4-diclorofenol, apresentando tempo de meia-vida de 20 a 30 horas de irradiação. Na ausência do catalisador, após 120 horas de irradiação apenas cerca de 20% dos clorofenóis haviam desaparecido do solo (HIGARASHI e JARDIM, 1999)

Este tipo de tratamento só tem validade para contaminações de superfície, uma vez que ele é efetivo somente nos primeiros centímetros do solo, entretanto a sua importância é relevante, visto que muitos pesticidas possuem baixa mobilidade no meio, podendo permanecer na superfície do solo pelo tempo suficiente para que o mesmo possa ser totalmente degradado.

Os estudos em que se utiliza o Reagente de Fenton no tratamento de solos são mais abundantes do que a fotocatalise heterogênea, pois, comparativamente, este processo tem-se mostrado mais rápido na avaliação feita em meio aquoso (SPACEK *et al.*, 1995). Além disso, neste processo, a geração dos radicais $\cdot\text{OH}$ ocorre mesmo na ausência de luz, fato que não é observado na fotocatalise. Por outro lado, no solo a degradação ocorre mais lentamente e, além disso, existe uma grande quantidade de matéria orgânica no meio que pode consumir todo o peróxido, deixando o contaminante intocado. Isto faz com que seja interessante avaliar o procedimento

utilizando semicondutores, pois a ação destes é mais prolongada que a do Fenton que cessa assim que todo o peróxido é consumido. O semiconductor, por sua vez, pode permanecer gerando radicais indefinidamente, tendo assim maior probabilidade de mineralizar os contaminantes. O manejo utilizando o semiconductor é bem mais simples, uma vez que o mesmo é atóxico, não corrosivo e pode ser facilmente incorporado no solo utilizando os equipamentos freqüentemente existentes nas propriedades rurais, num procedimento semelhante à incorporação de calcário ou adubo no solo.

Estudos recentes vêm apontando para a utilização de tratamentos associados, ou seja a utilização de processos integrados que reúnem as vantagens de dois ou mais tipos de tratamentos, como por exemplo, utilizar o reagente de Fenton para degradar moléculas persistentes e gerar intermediários menos tóxicos que podem ser, posteriormente, destruídos por tratamentos biológicos. Outra alternativa que poderia ser avaliada é a utilização de dois tipos de POAs, como a utilização de Fenton que degradaria rapidamente os compostos alvos e a seguir utilizar a fotocatalise como um “polimento” do tratamento, ou seja, degradar qualquer intermediário que porventura possa ter restado no meio.

5. TECNOLOGIAS APLICADAS AO 2,4-D

O 2,4-D possui relativa sensibilidade à degradação microbiológica, tendo seus tempos de meia-vida variando em alguns meses (VILLAS-BÔAS *et al.*, 2002).

A maioria dos produtos fitossanitários degrada-se mediante ao ataque de microrganismos, decompondo-se em vários outros subprodutos. No caso do 2,4-D, o ataque da *Flavobacterium sp* leva à geração de 2,4-diclorofenol e 3,5-diclorocatecol, enquanto que o *Azotobacter chroococum* produz 4-clorofenoxiacetato e 4-clorofenol (VILLAS-BÔAS *et al.*, 2002). Nota-se nesse pequeno caminho de degradação microbiana, que os produtos formados são, igualmente ao 2,4-D, tóxicos e de alta periculosidade. A formação destes subprodutos de toxicidade parecida com a do produto alvo da biodegradação, pode

afetar a flora local, interrompendo o processo. A biodegradação é uma operação complicada, devido à diversificação e complexidade das vias metabólicas, tempo requerido para uma substancial degradação, susceptibilidade do herbicida e os diversos fatores ambientais envolvidos. Devido a estas complicações, os microrganismos desejáveis são aqueles presentes no ambiente contaminado, uma vez que estes já estão ambientados ao herbicida (VILLAS-BÔAS *et al.*, 2002).

Uma degradação bacteriana dá resultados medianamente satisfatórios, em meses. Mas utilizando fungos, especificamente o *Trichoderma harzianum*, em 5 dias, 70% de 2,4-D (concentração menor que 100 ppm) presente em amostra de solo foi mineralizado. O que possibilitou uma degradação a estes níveis foi a presença de enzimas oxidativas, como é o caso da lignina peroxidase, manganês peroxidase e fenoloxidasas (VILLAS-BÔAS *et al.*, 2002).

Além do fungo *Trichoderma harzianum*, existe outro fungo que apresentou resultados satisfatórios na degradação do 2,4-D, em concentrações menores, variando de 10 a 40 ppm. O fungo em questão é o *Phanerochaete chrysosporium*, um basidiomiceto, que demonstrou degradar 55% da amostra em 17 dias, na concentração de 40 ppm. Em 4 dias, na mesma concentração, a degradação foi de 20%. A variação da concentração, 10 a 40 ppm, foi utilizada pois proporcionou maior estabilidade às enzimas. Concentrações maiores que 40 ppm, demonstraram menor eficiência na degradação, variando de 25 a 30% (SOUZA *et al.*, 2002).

O herbicida quando aplicado no solo, depois de meses, terá sido degradado quase totalmente pela flora microbiana local. Mas este processo natural pode ser acelerado, sendo este fato chamado de biodegradação acelerada. A biodegradação acelerada ocorre em solos onde o mesmo herbicida é aplicado repetidas vezes, durante anos, devido à indução dos subprodutos da biodegradação (metabólitos) em relação aos compostos pais. Esses metabólitos são originados por hidrólise, sendo estes, partes da molécula principal. Em solos onde ocorre este fato, a flora microbiana é aumentada, sendo presentes fungos, bactérias e actinomicetos. O fato é comprovado, onde, durante 32 anos, 2,4-D foi aplicado: na concentração de 1,12

kg/ha, encontrou-se 5700 microrganismos/g solo, e na concentração de 0,42 kg/ha, somente 2500 microrganismo/g solo (MELO *et al.*, 1997). Em outro exemplo, desta vez utilizando EPTC, a degradação do solo contaminado passou de 13 para 4 dias. A degradação acelerada não ocorre para fitossanitários de metabólitos tóxicos (herbicidas fenoxialcanóicos 2,4,5-T) e herbicidas desinteressantes como substrato (2,4,5-triclorofenol) (MELO *et al.*, 1997).

No solo, além da biodegradação por microrganismos, pode ocorrer também processos abióticos, como processos químicos ou fotoquímicos. Estes processos degradam parcialmente uma molécula de herbicida, sendo o restante degradado por microrganismos ou incorporado a componentes orgânicos do solo (MELO *et al.*, 1997).

O processo natural de biodegradação pode ser incrementado pela adição de nutrientes, presentes nos vegetais. Este processo baseia-se no aumento da taxa C/N, sendo este aumento estimulador da atividade microbiana. Acreditava-se que alterando a taxa C/N, sendo esta deficiente em N, estimularia o ataque de microrganismos a fontes de N, no caso os herbicidas (MELO *et al.*, 1997).

Em uma biodegradação, cada microrganismo que utilizar o 2,4-D como substrato produzirá metabólitos diferentes. Independente deste fato, o metabólito de maior presença na degradação do 2,4-D é o 2,4-diclorofenol [6], o qual provoca, quando inalado; queimação tosse, falta de ar, dor de garganta; em contato com a pele, vermelhidão e bolhas; nos olhos, vermelhidão, dor, queimaduras severas; quando ingerido, cólicas, queimação e dor de garganta.

A figura 12 trás um esquema da biodegradação do 2,4-D, a partir de *Flavobacterium sp* e *Azotobacter chroococum*, proposto por Eva Young e Dong Jun Oh, da Universidade de Minnesota.

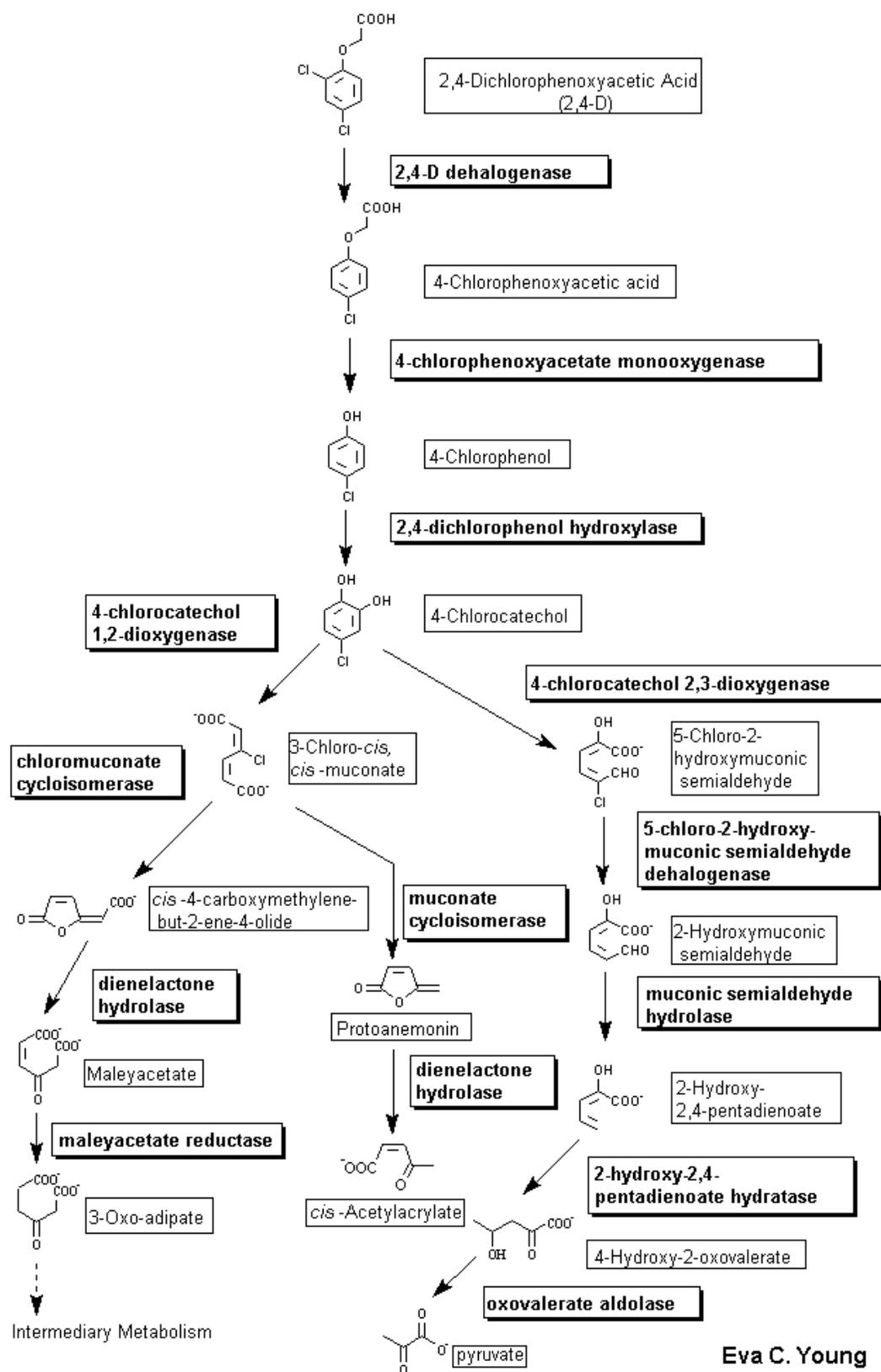


Figura 12. Rota de biodegradação do 2,4-D, proposta pelos estudiosos da Universidade de Minnesota, a partir de *Flavobacterium sp* e *Azotobacter chroococum*

6. TRATAMENTOS CONVENCIONAIS X POA'S

A degradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético pelos processos oxidativos avançados (POA's) já é bem sedimentada, fato este comprovado por diversos trabalhos. Para degradação do 2,4-D, o processo de Fenton e o processo foto Fenton são os mais utilizados e recomendados. No processo foto Fenton, tanto a luz artificial como a solar são utilizadas, esta última com mais chances de se tornar um processo em grande escala, devido ao problema de alto consumo de energia (NOGUEIRA *et al.*, 2000). O processo foto Fenton, o mais indicado para tratamento, consegue obter em poucos minutos, um valor considerável no teor de degradação, tanto para o 2,4-D, como para nitrofenóis (GOI e TRAPIDO, 1999), nitrobenzenos (RODRÍGUEZ *et al.*, 1999), clorofenóis (NOGUEIRA, 2000) e outros compostos.

Utilizando o processo foto Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), em 45 minutos, consegue-se mineralização total do 2,4-D. Durante a degradação, subprodutos como 2,4-diclorofenol (principal subproduto), 2,4-dicloro-1-(clorometóxi)benzeno, 6,8-dicloro-2H-1,4-benzodioxan-3-one e ácidos fórmicos hidratados são formados, até a completa mineralização. Para o processo de Fenton, os mesmos subprodutos formam-se, mas ao invés dos ácidos fórmicos hidratados, tem-se o ácido oxálico. A reatividade dos subprodutos no processo foto Fenton é de 3 minutos, sendo no processo de Fenton, bem superior, 20 minutos, comprovando o poder destrutivo da luz UV, juntamente com os outros reagentes (SUN e PIGNATELLO, 1993).

Os POA's, em geral, conseguem degradar ampla faixa de compostos, sendo um processo muito versátil e eficiente. Os outros tipos de tratamentos empregados têm certa restrição quanto ao tipo de substância, toxicidade, carga orgânica e outros fatores que podem interferir o processo em seu andamento. Procura-se um processo que além de remover as substâncias contaminantes, consiga mineralizá-las (FREIRE *et al.*, 2000), características as quais são encontradas nos POA's.

A gama para tratamento de resíduos é imensa, sendo ela composta de tratamentos físicos, biológicos e químicos. Os processos físicos abrangem

decantação, filtração e adsorção, tendo grande importância na depuração dos efluentes, já que a degradação não ocorre, pois o contaminante é apenas transferido de fase. Eles têm papel importante também no polimento do processo final e no pré-tratamento. Os processos biológicos são empregados na remoção de matéria orgânica (DQO, DBO e COT). Conseguem remover consideráveis níveis de toxicidade aguda, mas deixam a desejar quanto a toxicidade crônica e cor (processos aeróbicos). Demandam de altos custos de implantação e geram altas quantidades de lodo (lodo ativado), além de considerável perda de substâncias tóxicas por volatilização. Os processos anaeróbicos conseguem diminuir a toxicidade de espécies cloradas, para posterior tratamento aeróbico, fato que demanda um uso combinado processo aeróbico-anaeróbico. Os processos enzimáticos têm tido grandes resultados, com o uso das enzimas ligninolíticas (lignina peroxidase e manganês peroxidase), mas somente em suportes adequados. Já os processos químicos, dividindo-se em incineração, eletroquímica e POA's, são os mais destrutivos. A incineração apresenta algumas restrições quanto a compostos tóxicos, sendo um processo muito caro. A eletroquímica consegue trabalhar com uma gama bem grande de compostos, variando e íons metálicos, cianetos, organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. O processo se dá por redução ou oxidação dos compostos, utilizando o O_3 e o H_2O_2 como oxidantes (FREIRE *et al.*, 2000).

Todos os processos têm suas restrições, sendo muito interessante o acoplamento dos mesmos. Apesar das particularidades individuais, os POA's conseguem atingir ótimos resultados em muito pouco tempo (minutos), ao passo que os outros processos levam horas. As restrições quanto ao fator toxicidade não são pertinentes nos POA's, sendo a diminuição do mesmo a níveis seguros para descarte que proporcionou o crescimento e o desenvolvimento dos POA's nesses anos.

7. ANÁLISE DE TOXICIDADE E BIOENSAIOS

A ecotoxicologia pode ser descrita como uma vasta e complexa disciplina que emprega várias tomadas de campo para investigações, incluindo análises de resíduos, biomarcadores e testes de toxicidade.

Uma das principais finalidades da ecotoxicologia é avaliar os efeitos adversos de agentes químicos ou físicos ao ecossistema o que, pela complexidade e diversidade dos sistemas naturais, é ainda uma tarefa difícil (VIDOTTI e ROLLEMBERG, 2004).

Os testes de toxicidade aguda têm sido utilizados para determinar a concentração de agentes químicos ou efluentes contaminados que produzem um efeito deletério ou imobilização de um determinado grupo de organismos teste durante um curto período de exposição e em condições controladas.

A medida da toxicidade aguda mais freqüentemente utilizada é a CE50 (concentração que causa imobilidade a 50% dos organismos teste em 48 horas de exposição), outras unidades podem ser utilizadas, como MEC90 (máxima concentração efetiva que causa 90% de imobilização).

É de grande interesse a condução de ensaios biológicos que se aproximem das condições ambientais. Para tanto, organismos de diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar podem ser utilizados. Dentre eles pode-se utilizar bactérias (*Spirillum volutans*, *Photobacterium phosphoreum*), algas (*Selenastrum capricornutum*, *Chlorella vulgaris*), microcrustáceos (*Daphnia similis*, *Daphnia magna*), peixes (*Cheirodon notomelas*, *Poecilia reticulata*), e outros (SIVIEIRO *et al.*, 1998).

Embora, testes de toxicidade em laboratório sejam conduzidos em condições “não naturais”, os resultados são geralmente aceitos como estimativa do efeito potencial do efluente no ambiente (RAND & PETROCELLI, 1985).

Uma concepção errada dos cientistas era acreditar que as plantas não eram tão sensíveis aos agentes tóxicos quanto os animais. Conceito esse derrubado em 1984 por Wang em seu editorial sobre o uso de plantas aquáticas na ecotoxicologia.

A sensibilidade de um organismo teste perante uma substância tóxica é um assunto complexo, que envolve o tipo de agente tóxico, condições ambientais, métodos de testes e outros fatores. Alguns estudos têm demonstrado que a sensibilidade de plantas e outros grupos de organismos modifica enormemente entre os tóxicos. Os estudos de Miller *et al.* (1985) e Thomas *et al.* (1986) relataram que a sensibilidade dos organismos frente a Cd, Cu e Zn decresce seguindo a ordem: algas > dáfrias > bactérias > sementes de plantas > minhocas. Já a ordem de decréscimo da sensibilidade perante a herbicidas é outra: sementes de plantas >> algas = bactérias > dáfrias >> minhocas.

Os testes de fitotoxicidade (tais como os com algas e germinação de sementes) devem fazer parte das baterias de testes realizados afim de se estabelecer um perfil compreensível da toxicidade de compostos químicos em geral, fitossanitários, efluentes ou locais contaminados potencialmente perigosos.

7.1. TESTES DE GERMINAÇÃO DE SEMENTES

Testes de toxicidade com plantas, principalmente a germinação de sementes e o crescimento das raízes, vêm apontando muitas vantagens frente aos testes feitos com os animais. Uma delas é que as sementes podem ser compradas em grandes quantidades e estocadas por até um ano ou mais. O custo de manutenção é mínimo e o teste pode ser feito rapidamente.

As amostras de água com baixo teor de oxigênio dissolvido (águas subterrâneas ou certos efluentes) não requerem aeração, pois os testes com plantas dispensam tal técnica, preservando assim a integridade da amostra e ainda, se essa possuir alta turbidez, não é necessário efetuar uma filtração. Entretanto, se o teste fosse com algas, dáfrias ou peixes, essa etapa deveria ser feita. Observa-se também, que os testes de germinação e crescimento de raiz não necessitam de nutrientes na água de controle (WANG e FREEMARK, 1994).

As principais vantagens e desvantagens relacionadas aos testes de toxicidade com plantas, em especial aqueles que se fazem uso do crescimento da raiz e da

germinação das sementes, comparadas aos testes feitos com animais estão apresentados na tabela 9 (WANG e FREEMARK, 1994).

Tabela 9. Vantagens e desvantagens dos testes de toxicidade com plantas (especialmente os pertinentes à germinação de sementes e crescimento de raiz) comparados com os testes feitos com animais.

Vantagens	
1. Versátil	Aplicabilidade para ar, água, efluentes, solo, amostras de sedimento e lixiviados
2. Vários parâmetros para detecção do ponto final	Biomassa, razão de crescimento, altura, área, teor de clorofila
3. Produção de O ₂	Aeração de amostras líquidas é dispensável
4. Cor ou Turbidez	Filtração de amostras líquidas é dispensável
5. Espécimes para teste	Sementes que podem ser compradas em grandes quantidades
6. Custo de manutenção	Mínimo
7. Luz	O teste de germinação das sementes pode ser realizado tanto na presença como na ausência de luz
8. Solução para ensaio	Nutrientes não precisam ser agregados à solução
9. Toxicidade	Especialmente útil para substâncias fitotóxicas
10. Tipo de teste	Aplicável em laboratórios, estufas e em biomonitoramento <i>in situ</i>
Desvantagens	
1. Fonte de dados	Muito pequena em comparação com os testes feitos com animais
2. Exposição aos agentes tóxicos	Tempo de exposição relativamente longo
3. Efeitos tóxicos	Podem ser inibitórios ou estimulatórios dependendo da concentração
4. Efeitos relativos ao solo	O solo possui efeitos importantes na planta e nos agentes tóxicos

7.2. TESTES COM ALGAS

A utilidade das algas como organismos testes tem por base seu ciclo de vida curto, facilitando os estudos de exposição com várias gerações, além das altas taxas de crescimento, da facilidade em manter culturas e da capacidade de crescer em meios sintéticos bem definidos. A origem dos bioensaios com algas é atribuída ao trabalho do Prof. Martinus Beijerinck (1890), primeiro a obter uma cultura pura de algas – imprescindível para os métodos de bioensaios.

Os ensaios com algas são fonte de informações quantitativas importantes sobre a disponibilidade das substâncias químicas, nutrientes ou substâncias potencialmente tóxicas e seus efeitos nos ecossistemas e ainda nos permitem identificar materiais que afetam o crescimento e determinar curvas dose-resposta para as substâncias limitantes do crescimento.

Diversos efeitos podem ser observados nas condições experimentais utilizadas, desde a estimulação até a inibição e assim, o significado ecológico de um teste com algas é demonstrado pela continuação da resposta após a remoção da substância potencialmente tóxica (VIDOTTI e ROLLEMBERG, 2004).

As algas são consideradas em três diferentes Reinos: Monera, Protista e Plantae, sendo que as pertencentes ao Reino Protista foram utilizadas para os testes neste trabalho, algumas considerações serão feitas:

- Os organismos do Reino Protista são unicelulares (embora existam formas pluricelulares de organização simples);
- Autótrofos ou heterótrofos (dependem de outros seres para se alimentarem);
- Suas células apresentam envoltório nuclear e organelas membranosas (organismos eucariontes);
- São organismos de grande simplicidade e constituem o primeiro grupo onde ocorrem mitocôndrias, cloroplastos, retículo endoplasmático e complexo de Golgi bem desenvolvidos, apresentando, em geral, um único núcleo;
- As algas pertencentes ao reino protista apresentam pigmentos – clorofilas, carotenos e xantofilas – organizados em organelas denominadas plastos, que permitem a fotossíntese;

As comunidades de algas são controladas por muitos fatores ambientais, bióticos e abióticos, os quais podem, por sua vez, ser afetados por espécies químicas estranhas ao meio (contaminantes), produzindo mudanças na estrutura e no funcionamento da comunidade. As algas podem sofrer efeitos diretos, em espaços de tempo muito curtos, e também, efeitos indiretos, sendo estes resultantes dos efeitos

diretos sobre outros organismos no meio. Como exemplo temos a interação das algas com compostos orgânicos: compostos organoclorados agem diretamente sobre as algas inibindo a fotossíntese; compostos organofosforados são ainda mais tóxicos na inibição da fotossíntese das algas, mas, sendo menos persistentes no ambiente, não representam uma ameaça crônica para as comunidades de algas, a menos que continuamente introduzidos no sistema aquático. Herbicidas diminuem a biossíntese de lipídeos nas algas – e os lipídeos são elementos estruturais da membrana celular e de várias organelas, controlando o movimento de substâncias para o interior das células.

Exemplos do uso dos testes com algas como bioindicadores em algumas partes do Brasil (VIDOTTI e ROLLEMBERG, 2004).

- Amostras da água da bacia da Pampulha, Belo Horizonte, MG, foram avaliadas frente à alga *Selenastrum capricornutum*, com testes de 96 h de exposição;
- Amostras de água e água intersticial de sedimento de diferentes pontos de amostragem do Reservatório de Salto Grande, Americana, SP, foram avaliados quanto à toxicidade frente à alga *Selenastrum capricornutum*, sendo o crescimento obtido após 96 h de exposição o parâmetro utilizado; os resultados indicaram um efeito tóxico agudo nas condições de teste para o organismo considerado.

8. OBJETIVOS

O principal objetivo do presente projeto de pesquisa corresponde ao estudo do potencial dos processos oxidativos avançados (POA`s), em relação à degradação de soluções aquosas contendo 2,4-D.

Em função deste objetivo principal, surgem as etapas descritas a continuação:

1. Otimização do processo de degradação de soluções aquosas de 2,4-D (processo Fenton, foto-Fenton, UV-peróxido e fotocatalise heterogênea), utilizando-se sistemas de planejamento fatorial de experimentos.
2. Avaliação cinética do processo de degradação, utilizando-se parâmetros analíticos.
3. Construção do ambiente para realização dos experimentos fora da UFPR.
4. Eventualmente, realização de estudos tendentes a elucidar possíveis mecanismos de degradação.
5. Estudos relacionados a bioensaios para verificar a eficiência do tratamento.

9. PARTE EXPERIMENTAL

9.1. REAGENTES

2,4-D (Aldrich), foi utilizado em solução aquosa de 30 mg.L^{-1} . TiO_2 (Degussa, P25) e ZnO (Merck) foram utilizados como recebidos. Corantes reativos da indústria têxtil foram fornecidos pela UFPR grupo TECNOTRATER. Peróxido de hidrogênio (Nuclear, 30% m/m), foi utilizado em solução aquosa. Quando necessário, a sua concentração foi determinada por titulação permanganométrica. Oxigenações foram realizadas com ar sintético, contendo entre 20 e 30% de oxigênio. Outros reagentes (ácidos, bases, sais), foram de grau analítico P.A.

9.2. METODOLOGIA

O tratamento fotoquímico foi realizado em um reator de 300 mL de capacidade, equipado com refrigeração por água, agitação magnética e sistema de oxigenação (Figura 13). A radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo. Neste reator, amostras de 100 mL, em valores otimizados de pH, foram adicionadas de quantidades, também otimizadas de semicondutor, sais de ferro (FeSO_4) e/ou peróxido de hidrogênio, e borbulhados com ar sintético.

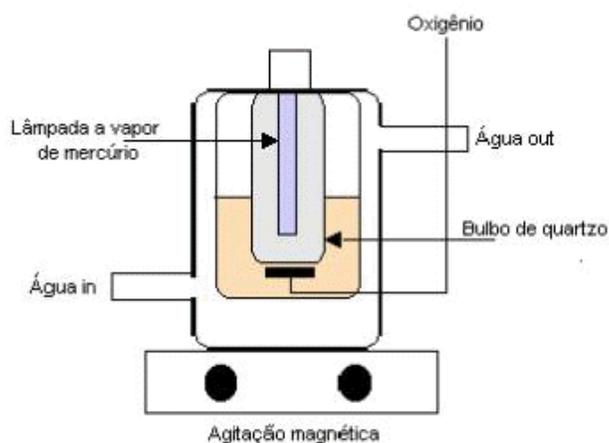


Figura 13. Diagrama esquemático do reator fotoquímico com irradiação interna.

Estudos preliminares de otimização, testes de equipamentos e do ambiente construído foram realizados em um reator de 100 mL de capacidade, utilizando-se corantes reativos da indústria têxtil como substrato de estudo. Nestes estudos, o sistema foi irradiado superficialmente, localizando-se a lâmpada a uma distância padrão de 10 cm da superfície da solução (figura 14).

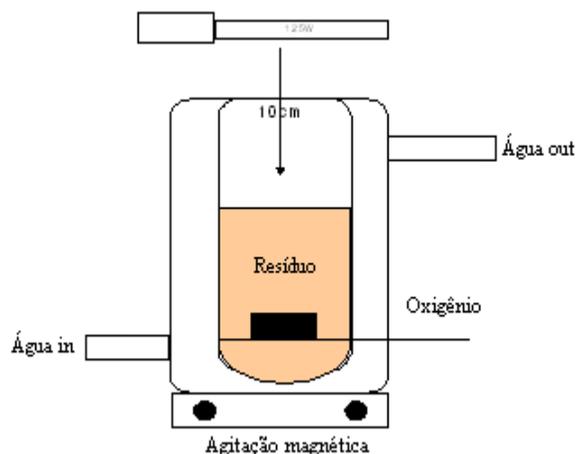


Figura 14. Diagrama esquemático do reator fotoquímico com irradiação externa.

9.3. CONTROLE ANALÍTICO

9.3.1. Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (190-700nm) foram obtidos em espectrofotômetro Cary 50 da VARIAN, utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

9.3.2. Determinação de Fe^{2+} e Fe^{3+}

A determinação de Fe^{2+} foi realizada para as amostras que sofreram degradação fotoquímica no sistema Fenton. Tal determinação se deu através da análise espectrofotométrica com complexação do íon metálico com o-fenantrolina.

A determinação de Fe^{3+} foi realizada para as amostras que sofreram degradação no sistema foto-Fenton. Tal determinação se deu através da análise espectrofotométrica com complexação do íon férrico com KSCN.

9.3.3. determinação de Cl^-

A determinação foi realizada potenciométricamente, utilizando-se um Analisador Multiparâmetro C835T da CONSORT (Bélgica) e um eletrodo de íon seletivo para cloretos. O potencial foi determinado comparado com uma curva padrão de cloreto de sódio que variava de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ a 1000 mg.L^{-1} em cloreto.

9.3.4. Fenóis totais

A determinação foi realizada espectrofotometricamente, utilizando-se a reação entre as espécies fenólicas e o reagente de Folin-Ciocalteu. A 2 mL de amostra adicionou-se $500 \mu\text{L}$ de tampão carbonato-tartarato (solução 20 g de carbonato de sódio e 1,2 g de tartarato de sódio em 100 mL de água destilada) e $50 \mu\text{L}$ do reagente de Folin-Ciocalteu. Deixou-se a solução em repouso por 30 minutos e mediu-se o valor de absorbância em 700 nm.

9.3.5. Ensaios de toxicidade aguda

A toxicidade aguda foi avaliada através de dois bioensaios: germinação e medição da taxa de crescimento da raiz das sementes da espécie *Lactuca sativa*, Linné, conhecida popularmente com alface e, testes de inibição do crescimento de algas da espécie *Selenastrum capricornutum*, algas do tipo clorofícias.

A técnica para os ensaios de germinação e medição da taxa de crescimento de raiz seguiu-se a seguinte metodologia (CUNHA e CASALI, 1989 e GABRIEL *et al.*, 2002):

- Dez sementes de alface foram colocadas em placas de Petri com papel de filtro;

- O papel de filtro da placa de Petri do controle foi embebido em água, já para as outras placas, o papel foi embebido com a solução do herbicida (sem tratamento e com tempos diferentes de tratamento);
- As placas permaneceram no escuro por cinco dias a 24,5 °C sendo a seguir contadas as sementes germinadas
- Além da quantidade de sementes germinadas, a protusão da radícula também foi avaliada.

A técnica para o ensaio com as algas seguiu-se de acordo com a norma ISO 8692 para Qualidade de Água – Teste de inibição de crescimento de algas com *Selenastrum capricornutum*.

Todos os ensaios foram realizados em triplicatas de acordo com suas técnicas e métodos.

10. RESULTADOS E DISCUSSÕES

10.1. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Dentro do contexto dos processos oxidativos, a fotocatálise heterogênea conduzida na presença de dióxido de titânio corresponde a uma das alternativas mais estudadas (LITTER, 1999). Por este motivo, o sistema UV/TiO₂ foi usado como referência. Além deste semicondutor, o óxido de zinco está tendo também um papel de destaque e por isso foi utilizado nesta etapa de otimização. A otimização preliminar do sistema foi realizada a partir de um planejamento fatorial 2³, apresentado na Tabela 10.

Tabela 10. Planejamento Fatorial 2³ – Fotocatálise Heterogênea. Herbicida 2,4-D; concentração: 30 mg L⁻¹; volume: 100 mL; tempo reacional: 30 min

Variável	Nível (-)		Nível (+)	
pH	4		7	
Massa (M, mg)	10		30	
Semicondutor (S)	A (TiO ₂)		B (ZnO)	
Experimento	Variáveis			% Degradação
	pH	M	S	
1	-	-	A	20,61%
2	+	-	A	59,21%
3	-	+	A	33,77%
4	+	+	A	51,10%
5	-	-	B	32,60%
6	+	-	B	23,99%
7	-	+	B	25,00%
8	+	+	B	25,40%

Efeitos Principais	Efeitos de Segunda Ordem	Efeitos de Terceira Ordem
pH: 12,93%	pH x M: -3,07%	pH x M x S: 7,57%
M: -0,29%	pH x S: -16,03%	
S: -14,43%	M x S: -2,81%	

Utilizando-se como resposta a diminuição do sinal espectroscópico em tempos de 30 min, observa-se que somente as variáveis pH e semicondutor apresentam relevância. O valor calculado para o efeito do semicondutor (-14,43) indica que melhores eficiências de degradação são conseguidas com a utilização de TiO_2 . Isto é, quando se utiliza ZnO , a resposta diminui, em média, 14 pontos percentuais. Com relação ao pH, o efeito positivo (+12,93) indica que o processo de degradação é favorecido em elevados valores desta variável. Com base nestas observações, as condições dos ensaios 2 e 4 poderiam ser selecionadas para posteriores estudos. Entretanto, soluções aquosas contendo a espécie em estudo apresentam valores de pH próximos de 4. Visando evitar a necessidade de correções de pH e levando-se em consideração argumentos auxiliares, que surgiram durante o monitoramento de cloretos, condutividade e fenóis totais, os ensaios posteriores foram realizados nas condições definidas pelo ensaio 3. Isto é, pH 4, e 30 mg de TiO_2 .

Utilizando-se as condições previamente selecionadas, um estudo cinético de degradação foi realizado, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 15.

O acompanhamento espectrofotométrico revela que a partir de 15 minutos de tratamento as regiões de máxima absorção do substrato são significativamente reduzidas, o que atesta a sua degradação praticamente completa. Após 60 min, a região espectral compreendida entre 250 e 300 nm, associada a estruturas aromáticas (SILVERSTEIN, 1994), apresenta-se praticamente livre de sinal, o que garante o não acúmulo de intermediários deste tipo. O sinal residual, que corresponde a aproximadamente a 20% do sinal inicial (ver Figura 16), deve corresponder a ácidos carboxílicos, os quais, mais resistentes, acumulam durante o processo (SUN e PIGNATELLO, 1993). É interessante salientar que o sinal de máxima absorção apresentado pelo substrato decai de maneira análoga ao da área espectral compreendida entre 190 e 700 nm (Figura 16). Esta observação sugere que os intermediários de degradação são degradados simultaneamente, não precisando de tempos adicionais extremamente longos.

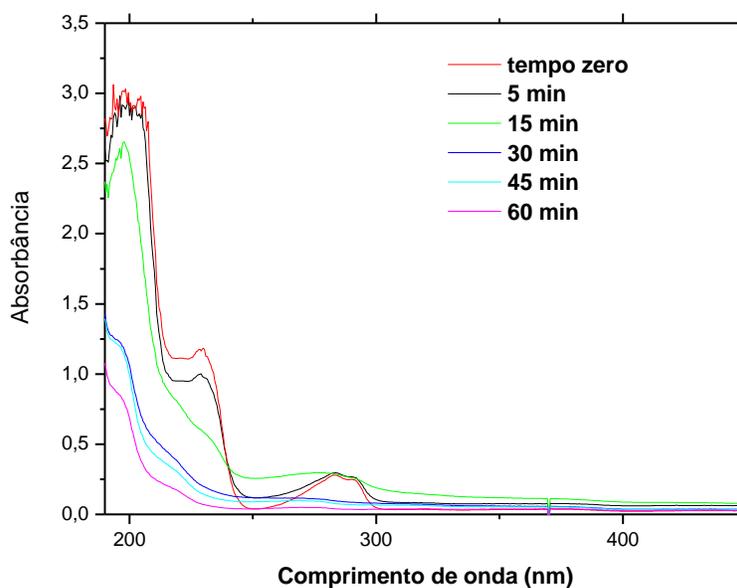


Figura 15. Monitoramento espectrofotométrico da degradação do herbicida. 2,4-D: 30 mgL^{-1} (100 mL); pH 4; TiO_2 : 30 mg.

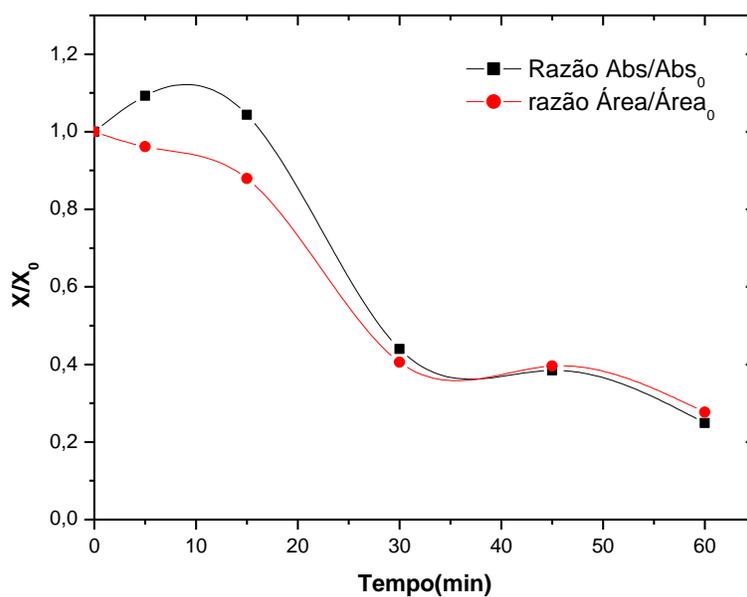


Figura 16. Monitoramento do sinal de máxima absorção (199,976 nm) e da área espectral (190 a 700 nm) durante a degradação do herbicida. 2,4-D: 30 mgL^{-1} (100 mL); pH 4; TiO_2 : 30 mg.

Um dos grandes inconvenientes práticos encontrados na aplicação dos processos de fotocatalise heterogênea está relacionado com a extrema dificuldade na remoção dos fotocatalisadores, muitos deles de tamanho nanométrico, uma vez

terminado o processo fotoquímico. O semicondutor foi removido, antes das análises espectrofotométricas, através de membranas filtrantes visando diminuir a opacidade do meio para eliminar possíveis perdas de radiação por espalhamento durante as leituras. Desta forma, a utilização de focalisadores imobilizados surge como uma boa alternativa para resolver os problemas originados pelo exposto anteriormente (TENNAKONE *et al.*, 1997).

10.2. SISTEMA UV/H₂O₂

Devido às já comentadas dificuldades dos sistemas heterogêneos, os sistemas homogêneos vêm ganhando bastante destaque, principalmente em função da sua elevada eficiência e dada a sua própria natureza e simplicidade operacional. A otimização preliminar do sistema foi realizada a partir de um planejamento fatorial 2² apresentado na Tabela 11.

Tabela 11. Planejamento Fatorial 2² – Sistema UV/H₂O₂. Herbicida 2,4-D; concentração: 30 mg L⁻¹; volume:100 mL; tempo reacional: 30 min

Variável	Nível (-)	Ponto Central (0)	Nível (+)
pH	3	6	8
Concentração H ₂ O ₂	Sem	100 mg/L	200 mg/L
Experimento	Variáveis		% Degradação
	pH	Concentração H ₂ O ₂	
1	-	-	57,78%
2	+	-	55,34%
3	-	+	72,69%
4	+	+	59,11%
5	0	0	18,65%

Efeitos Principais	Efeitos de Segunda Ordem
pH = -8,01%	pH X Concentração = -5,57%
Concentração = 9,34%	

Os valores calculados para os efeitos principais indicam que ambas variáveis influenciam significativamente o processo de degradação. Com um valor negativo (-8,01), o efeito do pH indica que maiores eficiências de degradação são obtidas em menores valores desta variável, enquanto que o valor positivo do efeito da concentração de peróxido (9,34) implica que a eficiência é maximizada em elevadas concentrações. Deste modo, as condições selecionadas para os estudos subseqüentes correspondem às do ensaio 3, que permitiu degradações superiores a 70%, em tempos de reação de 30 min.

O monitoramento espectroscópico do processo (Figura 17) indica que nos primeiros 5 minutos de tratamento a estrutura do pesticida sofre modificações vigorosas, responsáveis pela eliminação praticamente completa do caráter aromático. Em função das limitações impostas pela solubilidade do substrato, as concentrações utilizadas impedem o controle através de determinações de DQO. Entretanto, a experiência nos indica que a evolução deste parâmetro acompanha de maneira bastante próxima a redução da área espectral (TRABALHOS DO GRUPO TECNOTRATER). Sendo assim, é possível admitir que a amostra é mineralizada em uma extensão próxima a 80%, nos primeiros 10 min de tratamento (Figura 18). Trata-se de um resultado bastante superior àquele observado no processo heterogêneo.

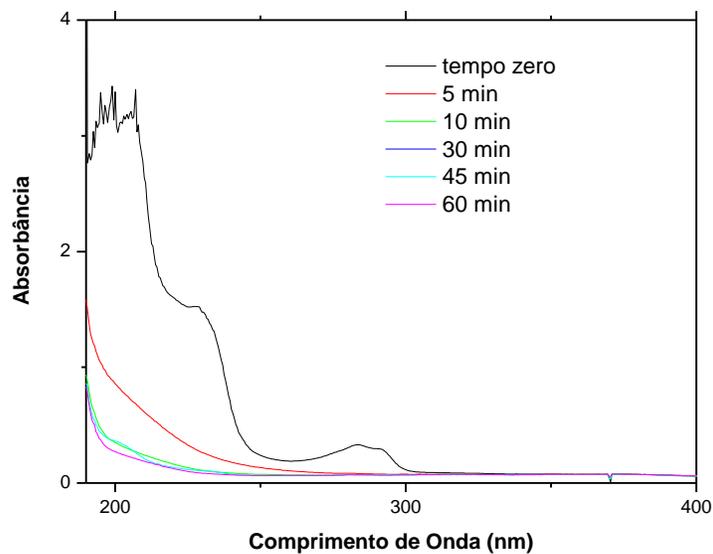


Figura 17. Monitoramento espectrofotométrico da degradação do herbicida 2,4-D: 30 mgL^{-1} (100 mL); pH 3; H_2O_2 200 mg L^{-1}

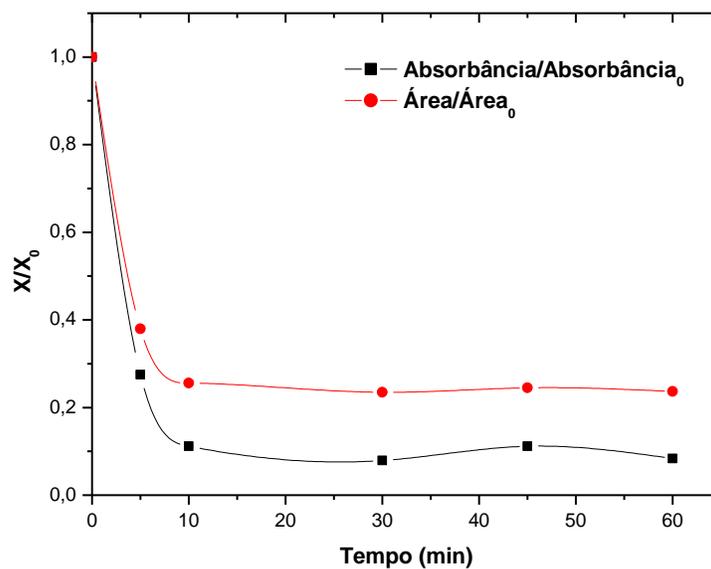


Figura 18. Monitoramento do sinal de máxima absorção (199,976 nm) e da área espectral (190 a 700 nm) durante a degradação do herbicida. 2,4-D: 30 mgL^{-1} (100 mL); pH 3; H_2O_2 200 mg L^{-1}

10.3. SISTEMA FENTON

Dentre os diversos Processos Oxidativos Avançados, o sistema Fenton é dotado de uma simplicidade única que garante a ele uma de suas maiores vantagens em relações aos outros. O sistema sem irradiação apresenta elevada eficiência na degradação de substratos tais como: fitossanitários, efluentes têxteis e papeleiros. Em geral, a eficiência do processo está diretamente relacionada ao pH e concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 (CHAMARRO *et al.*, 2001).

Devido à importância destas variáveis, um estudo de otimização foi realizado e para tal, um planejamento fatorial 2^3 foi utilizado como se segue na tabela 12.

Tabela 12. Planejamento Fatorial 2^3 – Sistema Fenton Convencional.
Herbicida 2,4-D; concentração: 30 mg L^{-1} ; volume: 80 mL; tempo reacional: 60 min

Variável	Nível (-)	Nível (+)		
pH	2	4		
H_2O_2 (mg/L)	100	200		
Fe^{2+} (mg/L)	5	15		
Experimento	Variáveis			% Degradação
	pH	H_2O_2	Fe^{2+}	
1	-	-	-	1,05%
2	-	-	+	55,58%
3	-	+	-	55,77%
4	-	+	+	-8,14%
5	+	-	-	1,55%
6	+	+	-	-10,81%
7	+	-	+	-5,56%
8	+	+	+	-3,24%

Tal como nos processos anteriores, a resposta processada corresponde à degradação do pesticida, monitorada espectroscopicamente no máximo de absorção. Desta vez, a resposta mostra-se inconclusiva, uma vez que tanto intermediários de degradação, como as espécies férricas formadas no decorrer do processo, absorvem na região monitorada (ver figura 19). Assim, a obtenção de valores de degradação

negativos (Tabela 12) pode estar associada a qualquer um destes interferentes, o que complica bastante a interpretação do planejamento.

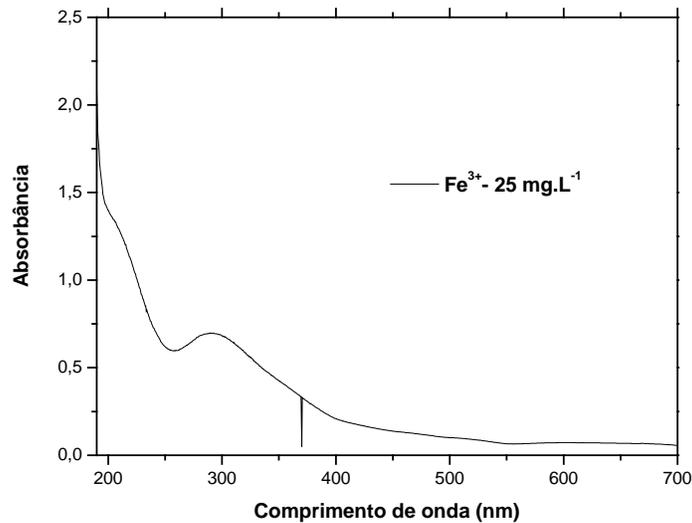


Figura 19. Sinal espectrofotométrico de íons férricos a 25 mg.L⁻¹.

Desta forma, a seleção das melhores condições foi realizada principalmente levando-se em consideração os antecedentes reportados na literatura (PÉREZ *et al.*, 2001), que sugerem melhor eficiência nas condições representadas pelo ensaio 3. Coincidentemente, estas condições permitiram a obtenção de uma diminuição do sinal espectroscópico. Resultado que, entretanto, deve ser avaliado com muitas restrições. A seqüência de espectros apresentada na Figura 20 e a evolução dos sinais apresentada na Figura 21 demonstram claramente o anteriormente exposto.

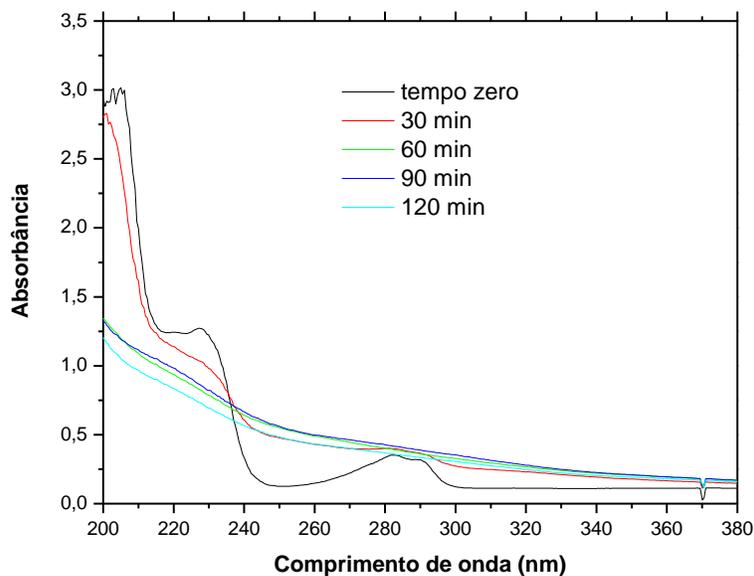


Figura 20. Monitoramento espectrofotométrico da degradação do herbicida 2,4-D: 30 mg L^{-1} (80 mL); pH 3; H_2O_2 200 mg L^{-1} ; Fe^{2+} 5 mg L^{-1}

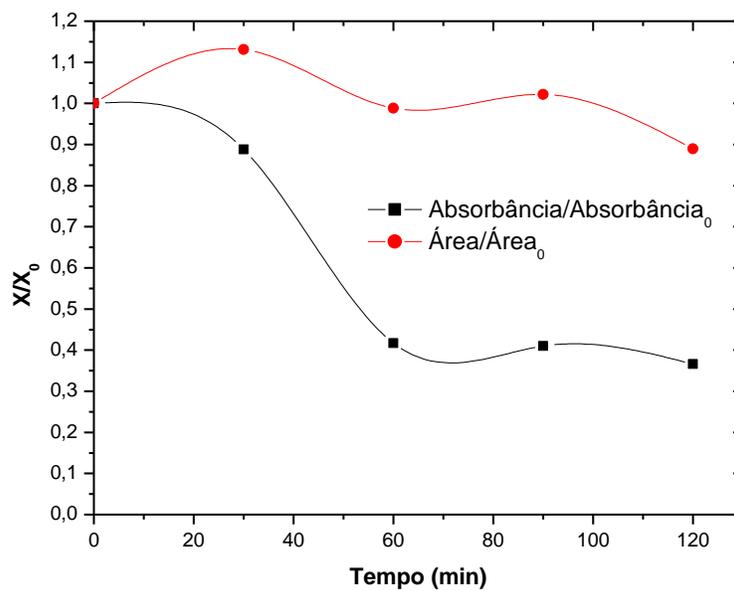


Figura 21. Monitoramento do sinal de máxima absorção (199,976 nm) e da área espectral (190 a 700 nm) durante a degradação do herbicida. 2,4-D: 30 mg L^{-1} (80 mL); pH 3; H_2O_2 200 mg L^{-1} ; Fe^{2+} 5 mg L^{-1}

10.4. SISTEMA FOTO-FENTON

Uma vez constatado que o sistema Fenton apresentou resultados insatisfatórios em relação à degradação do herbicida, uma verificação do efeito da irradiação (sistema foto-Fenton) surgiu como algo interessante a ser feito. Desta forma, o processo foi aplicado nas condições anteriormente otimizadas para o sistema Fenton, mas, utilizou-se outros fatores de observação tais como: ausência e presença de aeração do sistema, e ausência ou presença de luz. Foi verificada ainda a influência da luz irradiada ser visível ou ultravioleta. Para todos estes testes no sistema foto-Fenton a lâmpada foi inserida na solução protegida por um bulbo de vidro (luz visível) ou por um de quartzo (luz ultravioleta).

Utilizando-se a espectrofotometria UV-VIS como técnica de monitoramento verificou-se que, nos tempos finais de 60 minutos, os sistemas sem aeração mostraram-se sensivelmente mais eficientes que aqueles com aeração. Aqueles com irradiação UV alcançaram mineralização de até 93% do composto estudado.

Na figura 22, está mostrado o efeito de se realizar o experimento com irradiação visível com e sem aeração do sistema. Observou-se que o sistema sem aeração apresentou uma degradação da ordem de 31% contra 16,6% no sistema aerado.

Na figura 23, está mostrado o efeito de se realizar o experimento com irradiação ultravioleta com e sem aeração do sistema. Novamente observou-se que o sistema sem aeração mostrou uma eficiência de degradação sensivelmente superior ao sistema aerado, ou seja, um rendimento de 93,18% contra 92,46% .

Os resultados aqui mostrados vão contra os apresentados por Tolman (1993) que relataram que a ausência de oxigênio no sistema leva à degradações pouco apreciáveis de substratos no processo Fenton e foto-Fenton. Tais estudos mostram ainda que o oxigênio funciona como um captador de elétrons e como substituto do peróxido de hidrogênio como espécie oxidante. Então por que os resultados sem aeração deram resultados sensivelmente melhores que os sistemas aerados?

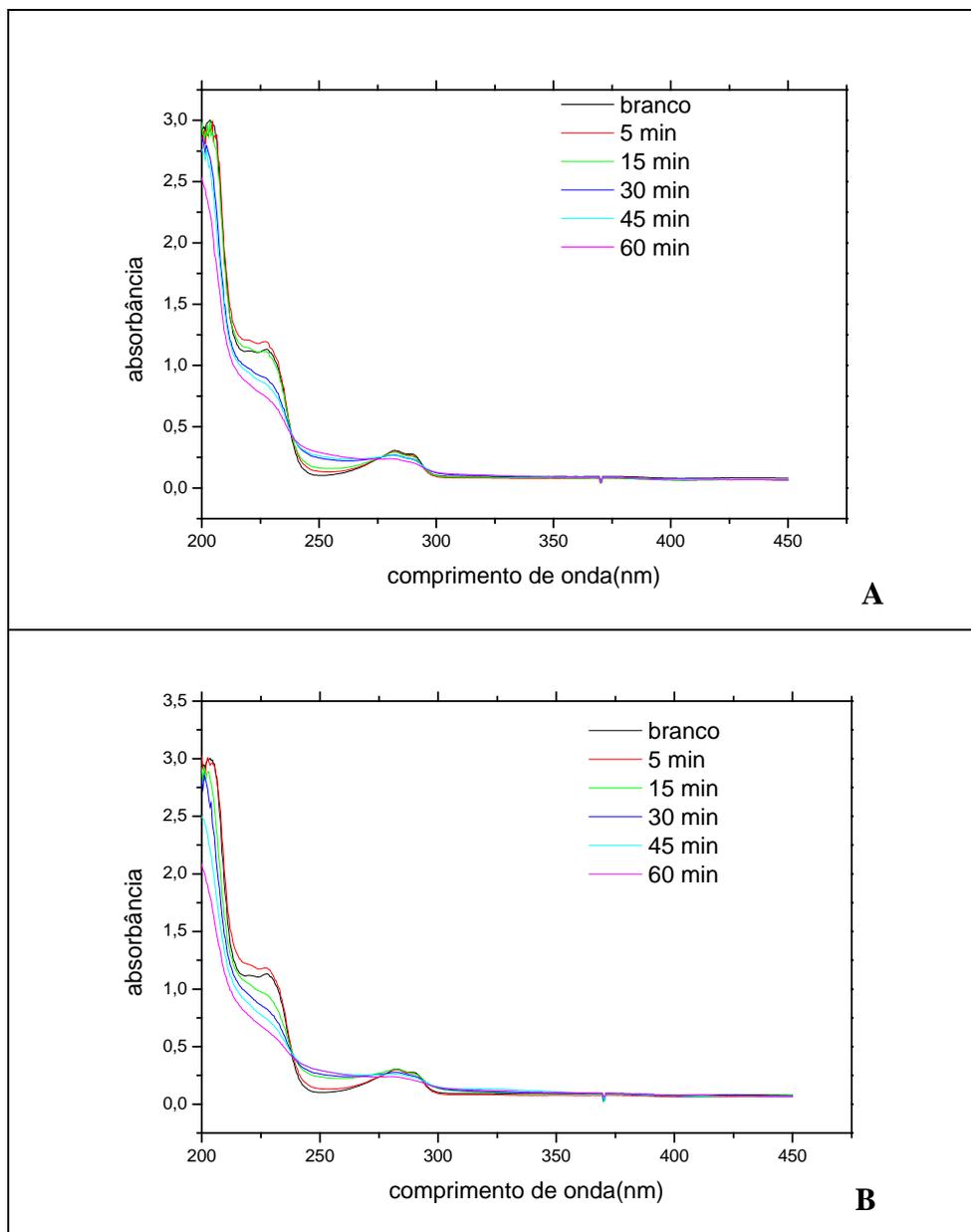


Figura 22. Monitoramento espectrofotométrico do processo de degradação do herbicida 2,4-D: 30 mgL^{-1} (80 mL); pH 3; H_2O_2 200 mg L^{-1} ; Fe^{2+} 5 mg L^{-1} no sistema foto-Fenton. Irradiação visível com aeração (A) e sem aeração (B) do sistema.

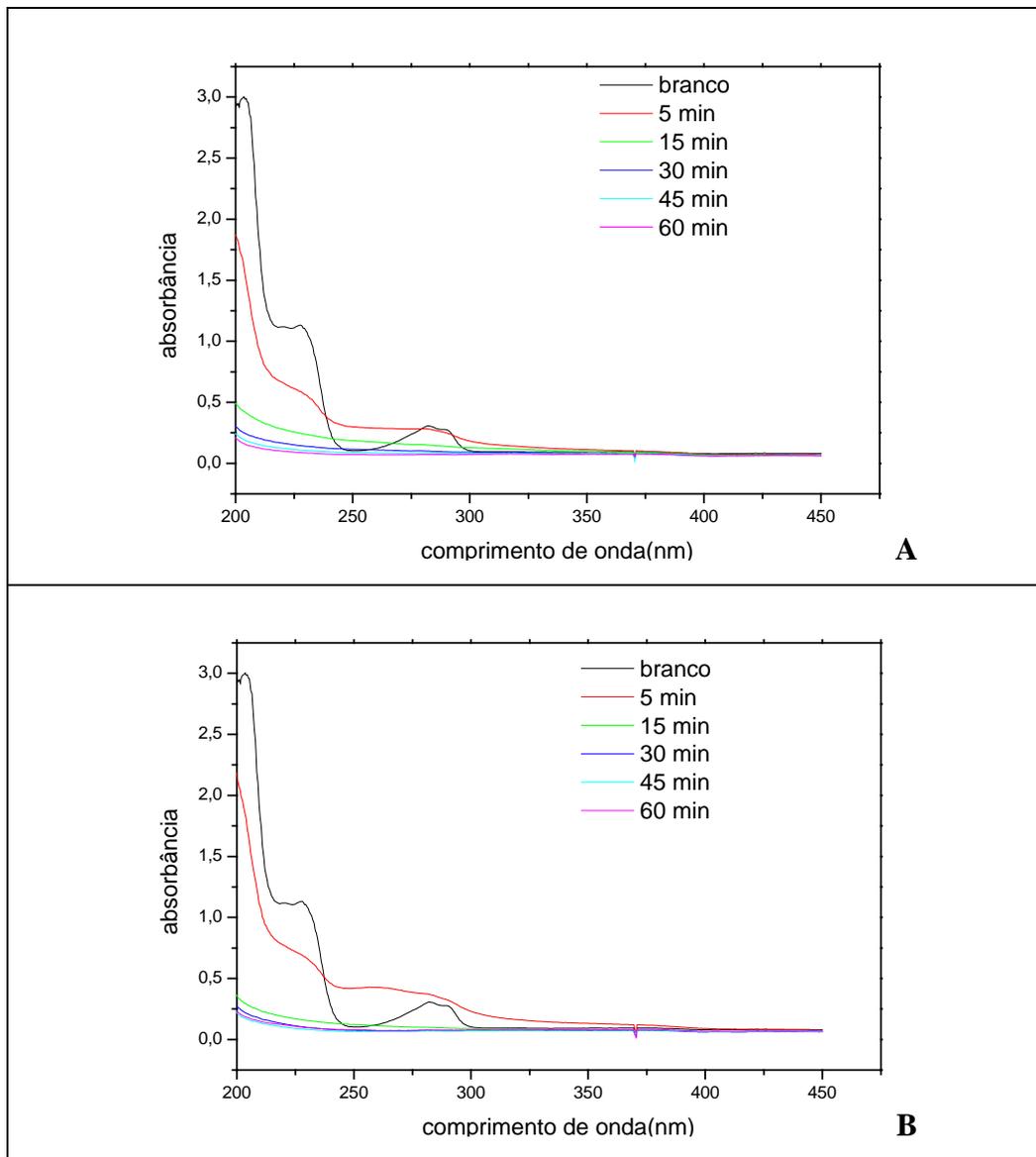


Figura 23. Monitoramento espectrofotométrico do processo de degradação do herbicida 2,4-D: 30 mgL^{-1} (80 mL); pH 3; H_2O_2 200 mg L^{-1} ; Fe^{2+} 5 mg L^{-1} no sistema foto-Fenton. Irradiação ultravioleta com aeração (A) e sem aeração do sistema (B).

Os estudos de Utset et al. (1999) mostraram que para que isso ocorresse, era necessário observar alguns pontos:

1. Concentração de H_2O_2 : verificou-se que teria de ser baixa na ordem de 5 mg.L^{-1} ; no presente experimento, utilizou-se 200 mg.L^{-1} de H_2O_2 que foi a concentração otimizada conforme já mencionado;
2. pH do meio: o pH de melhor eficiência tem de ser neutro ou levemente ácido (pH = 6,6); no presente experimento utilizou-se pH 3 pelos já mencionados motivos;
3. A concentração da espécie férrica, o fluxo de oxigênio e o tipo de oxigênio utilizado para alimentação não influenciavam no processo.

Nestas condições, os processos sem aeração apresentaram uma degradação para o herbicida em uma ordem apreciável tanto quanto dos sistemas aerados.

Após verificar a influência do oxigênio no sistema, o próximo passo seria observar em qual faixa de comprimento de onda a degradação se daria em uma extensão mais efetiva.

Observa-se que a degradação do herbicida na região do ultravioleta (figura 23B) mostrou-se mais eficiente que no sistema com luz visível (22B). Segundo os estudos de Sun e Pignatello (1993), os melhores resultados para a degradação do 2,4-D se dão quando a solução reagente recebe uma quantidade de fótons que se encontra entre 300 e 400 nm. Isso vem a confirmar a maior eficiência do sistema irradiado com luz ultravioleta proporcionando degradação na ordem 93,18% contra os 31,41% do sistema com luz visível. Tal observação não caracteriza uma má eficiência do processo com luz visível, mas sugere uma degradação mais lenta talvez um tempo maior de exposição mostraria resultados mais satisfatórios.

Para o processo irradiado com UV temos uma diminuição considerável da banda de absorção na região entre 250 e 300 nm, que indica região de absorção para benzenóides (Alaton et al., 2002), em apenas 15 minutos de exposição. Isso nos indica a não acumulação de intermediários de caráter aromático.

A figura 24 mostra o estudo cinético do processo de mineralização durante o tratamento foto-Fenton onde as razões dos sinais de máxima absorção e de área espectral trazem mais uma evidência que o processo assistido com luz UV é mais eficiente.

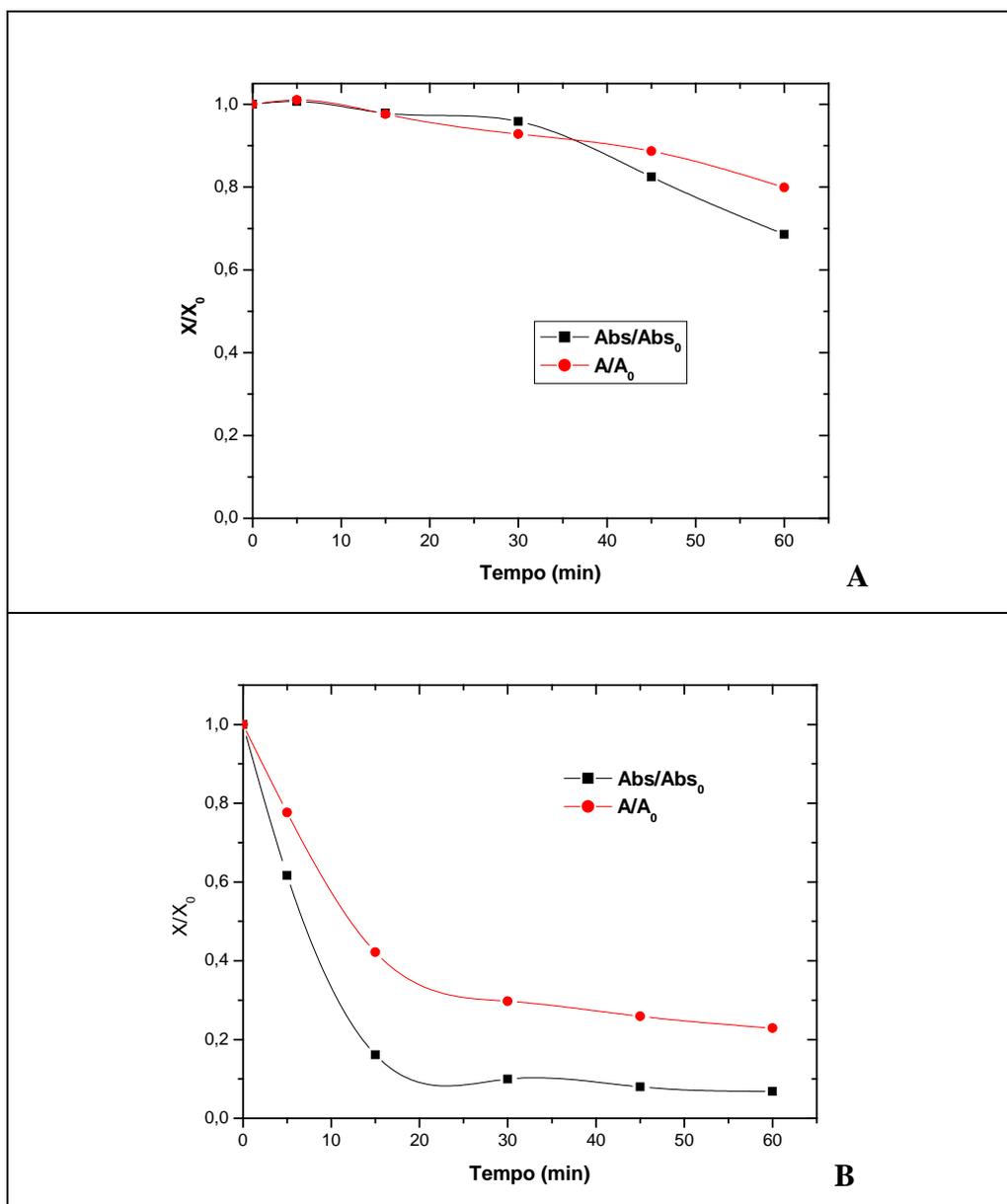
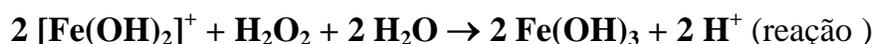


Figura 24. Monitoramento do sinal de máxima absorção (199,976 nm) e da área espectral (190 a 700 nm) do processo de degradação do herbicida 2,4-D: 30 mgL⁻¹ (80 mL); pH 3; H₂O₂ 200 mg L⁻¹; Fe²⁺ 5 mg L⁻¹ no sistema foto-Fenton. Irradiação visível (A) e ultravioleta (B) sem aeração no sistema.

A figura nos mostra que o sinal residual de 7% do inicial, para o sistema com luz UV, pode corresponder a ácidos carboxílicos tais como o acético e o fórmico como principais produtos alifáticos (Zona e Solar, 2003), que são mais resistentes ao tratamento.

Como visto nos resultados, o processo foto-Fenton foi muito eficiente sendo mais eficiente até que o processo UV/H₂O₂.

Um dos inconvenientes da técnica é o já mencionado meio ácido para se efetuar o processo. Pois as espécies férricas em pH > 3 têm a habilidade de formar hidróxidos férricos enquanto libera íons H⁺ para a solução conforme a reação PIM (Gallard et al. 1998):



Em concordância com esta reação, a formação de pequenas quantidades de um sólido marrom, que eventualmente sofre redissolução, pode ser observado segundo os estudos de Utset et al. (2000).

10.5. OUTROS PARÂMETROS ANALÍTICOS

10.5.1. Evolução de Fe²⁺ e Fe³⁺

A determinação das concentrações de Fe²⁺ e Fe³⁺ é um aspecto importante nas reações do tipo Fenton, uma vez que permite a realização de importantes observações relacionadas com o mecanismo da reação. No processo Fenton, a concentração de Fe²⁺ se reduz de 5 mg.L⁻¹ para 0,2 mg.L⁻¹, em 60 min de reação. Embora a oxidação do ferro seja favorecida na presença de peróxido de hidrogênio, percebe-se uma cinética de consumo bastante demorada.

Para o processo foto-Fenton, o monitoramento espectrofotométrico demonstra que as formas ferrosas são oxidadas com uma cinética bastante mais favorável, o que se caracteriza por uma concentração residual de 0,8 mg.L⁻¹, após 5 minutos de tratamento. A fotorredução férrica também pode ser observada, uma vez

que a concentração residual de íons ferrosos volta a aumentar no decorrer do processo, mantendo-se em níveis da ordem de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ até o final do processo.

10.5.2. Evolução de Cl^-

Segundo os relatos de Parra et al. (2000), que realizou degradações de herbicidas bromados (metabromuron), uma análise da quantidade de brometos em solução era um indício da eficiência do processo, pois, os átomos de bromo ligados ao composto seriam liberados indicando a quebra da molécula.

Com base nestes relatos verificou-se então a liberação dos íons cloretos presentes na molécula do 2,4-D também seria um indicativo da eficiência do processo devido à quebra das moléculas do herbicida.

Para o sistema UV/TiO_2 , a quantidade de cloretos serviu para a escolha da melhor condição de trabalho. Como mostrado na **tabela 10** (página 64) a condição 2 seria a melhor mas os resultados de cloretos mostraram o contrário e indicaram o experimento 3 a melhor condição uma vez que após 30 minutos de tratamento ocorreu uma liberação de 4 mg.L^{-1} de cloretos contra $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ na condição 2. Para se ter certeza na escolha, um outro parâmetro foi avaliado: a condutividade da solução. Em uma solução sem tratamento de 2,4-D a condutividade foi de $42 \mu\text{s}$ e na condição 3 de trabalho tal condutividade passou para $72 \mu\text{s}$ em 30 minutos de tratamento contra $59 \mu\text{s}$ na condição 2.

Quando a quantidade de cloretos foi avaliada no processo $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ observou-se uma liberação de íons chegando a $5,6 \text{ mg.L}^{-1}$, o que mostra uma eficiência melhor que no processo heterogêneo.

Durante o monitoramento das quantidades de cloretos no processo foto-Fenton observou-se uma liberação na ordem de 7 mg.L^{-1} nos mostrando uma eficiência ainda maior que no processo $\text{UV/H}_2\text{O}_2$. Tais resultados vão de encontro às análises feitas nos espectros de absorção e de sinal de máxima absorção e área espectral, indicando que o sistema foto-Fenton proporcionou uma degradação mais apreciável que no processo $\text{UV/H}_2\text{O}_2$.

A quantidade estequiométrica para íons cloretos na solução em estudo era de 9 mg.L^{-1} de Cl^- para cada 30 mg.L^{-1} de 2,4-D. Uma das explicações para que a quantidade estequiométrica não fosse alcançada pode ser o que foi relatado por Parra et al.(2000): “A quantidade estequiométrica pode não ter sido alcançada devido a formação de compostos intermediários com os íons, nos estudos dele seriam brometos, que poderiam ser fotorecalcitrantes nas condições estudadas”. O mesmo poderia ter acontecido com os cloretos liberados do processo de degradação do 2,4-D.

10.5.3. Fenóis totais

Os principais produtos aromáticos da degradação do 2,4-D relatados na literatura como Xavier (2002), Possidônio et al. (2003), Walters, Young e Oh (2000) são os seguintes compostos: 2,4-diclorofenol, formato de 2,4-diclorofenol, clorohidroquinona e 2,4-dicloro-1-clorometóxi-benzeno.

Todas essas estruturas representam compostos fenólicos e que possivelmente podem ser analisados pelo método de Foli-Ciocalteau para fenóis totais.

Em todos os processos os resultados mostraram uma concentração de fenóis abaixo da curva construída chegando ao não aparecimento da coloração azul característica do método. De acordo com os estudos de Sun e Pignatello (1993), o máximo de concentração das espécies fenólicas na degradação do 2,4-D se dá no primeiro 1 minuto de tratamento utilizando luz e no escuro nos primeiros 5 minutos. As condições experimentais de Sun e Pignatello incluíam o uso de uma associação de quatro lâmpadas de radiação UV de 15W cada uma e no presente trabalho foi utilizado uma lâmpada de 125W, praticamente o dobro de radiação dos estudos de Sun e Pignatello. Com isso, os compostos fenólicos podem ter sido formados e degradados em menos de um minuto de exposição.

10.5.4. Ensaios de toxicidade

10.5.4.1. Germinação de sementes

Conforme o já mencionado, as sementes de plantas, no presente estudo as sementes da espécie *Lactuca sativa*, Linné (alface), são muito sensíveis aos herbicidas. Por esse fato, somente após um tempo de 120 minutos de tratamento do 2,4-D foi observado uma germinação de 78% das sementes e um crescimento radicular da ordem de 9 mm, enquanto que no controle tal protusão se deu na ordem de 590 mm. O não crescimento acentuado da raiz pode ser devido à outras espécies presentes na solução que não são o herbicida ou seus intermediários pelos motivos já considerados.

Fez-se então um estudo com soluções contendo ferro e outras contendo peróxido de hidrogênio e não inibiram a germinação e o crescimento radicular. Então as suspeitas recaíram em cima dos cloretos liberados uma vez que testes contendo NaCl inibiram tais fatores.

10.5.4.2. Inibição do crescimento de algas

Os ensaios foram realizados com algas clorofíceas do tipo *Selenastrum capricornutum* segundo os métodos apresentados nas normas ISO 8692.

Os resultados foram os esperados de acordo com o exposto nos relatos de Miller et al. (1985) e Thomas et al. (1986), ou seja, as algas apresentaram uma sensibilidade menor ao herbicida em relação às sementes de plantas.

Para os mesmos tempos utilizados na germinação das sementes, a inibição do crescimento das algas se estabilizou em 60 minutos, em torno de 37 % de inibição, proporcionando um crescimento de 63 % das algas no meio de cultivo. Para o tempo de 120 minutos de tratamento não houve nenhuma diferença significativa, estatisticamente comprovada pelo método de comparação de médias com um nível de 95 % de confiança, entre as medidas feitas em 60 minutos de tratamento.

Uma curva também foi feita com diferentes concentrações de 2,4-D sem tratamento para se ter uma estimativa da concentração do mesmo em solução após o

tratamento. A curva compreendeu cinco pontos com concentrações que variavam de 0,75 mg.L⁻¹ a 11,2 mg.L⁻¹. A estimativa da quantidade do herbicida após o tratamento foi 3,57 mg.L⁻¹ sendo que a concentração inicial foi de 30 mg.L⁻¹.

11. CONCLUSÕES

A degradação do herbicida (ácido 2,4-diclorofenóxiacético) foi realizada através de quatro Processos Oxidativos Avançados, cujas vantagens e desvantagens puderam ser avaliadas.

Na fotocatalise heterogênea, o uso do semicondutor TiO_2 levou à obtenção dos melhores resultados, representados por degradações praticamente completas do substrato e ausência de acúmulo de intermediários de caráter aromático, em 60 min de reação. A técnica, porém, apresenta o inconveniente da remoção do semicondutor no final do processo, operação dificultada pelo pequeno tamanho de partícula do semicondutor.

O sistema UV/ H_2O_2 apresentou a melhor eficiência de degradação, com índices de remoção superiores a 80% em 10 min de reação. Adicionalmente, o peróxido de hidrogênio foi completamente consumido nos tempos praticados, o que garante a não-inclusão de outras espécies poluentes. Em função da sua natureza homogênea, o processo pode ser aplicado com relativa facilidade. Entretanto, a necessidade de fontes artificial de radiação dificultaria o desenvolvimento de sistemas operando em grande escala.

O sistema Fenton corresponde a uma das alternativas mais simples. Entretanto, o surgimento de espécies férricas interfere significativamente no monitoramento espectroscópico, o que faz com que evidências conclusivas somente possam ser obtidas com a utilização de técnicas analíticas diferenciadas (ex. cromatografia líquida), infelizmente não disponíveis para a realização dos testes. De qualquer forma, antecedentes da literatura sugerem uma baixa eficiência de mineralização dos sistemas Fenton, quando operados na ausência de irradiação. A eficiência poder ser sensivelmente melhorada com auxílio de radiação ultravioleta. Entretanto, a simplicidade que caracteriza o processo seria significativamente prejudicada.

O sistema foto-Fenton apresentou-se como o melhor dos processos estudados levando a uma degradação efetiva na ordem de 93 %. Uma outra observação foi a

constatação da redução de reagentes utilizados, principalmente os íons férricos. Seus inconvenientes residem na realização dos experimentos em escalas muito baixas de pH (em torno de pH 3) e nos custos com irradiação artificial.

Comparado com estudos realizados com a degradação do 2,4-D com radiação gama os POAs são relativamente mais econômicos sendo necessário um custo de aproximadamente 0,633 a 0,684 kWh/m³ (Alaton et al., 2002), enquanto que para uma degradação com radiação gama são necessários US\$ 1,00/m³ (Campos e Vieira, 2002).

Como etapas futuras pretende-se realizar estudos com o herbicida comercial e avaliar o comportamento de sua degradação perante aos processos aqui apresentados.

Pretende-se também aprofundar os estudos relacionados com bioindicadores e bioensaios e, questões relacionadas com a bioconcentração de fitossanitários organoclorados nas cobaias testes.

12. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALATON, I.; BALCIOGLU, I.; BAHNEMANN, D. - "Advanced oxidation of reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes" - Wat. Res. (2002) 36, p 1143-1154

ALBERICI R. M. e JARDIM W. F. "Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide" Appl. Catal. B: Environ. 14 (1997) 55.

AUGUGLIARO, V.; INGLESE, F.; PALMISANO, M. and SCHIAVELO, M. Chem. Biochem. Eng. Q. (1992), 6, 63

BAIRD, C. - "Química Ambiental" - 2a ed. São Paulo: Bookman, 2002. p 315-394.

BAKER, J. I.; HITES, R. A. - "Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in the Remote North Atlantic Marine Atmosphere" - Environ. Sci. Technol.(1999), 33,14

BARANA, A. C. - "Digestão anaeróbia de manipueira" - In: Resíduos da industrialização da mandioca no Brasil. 1 ed.São Paulo : Fundação Cargill (2001) v.4, p. 151-169.

BIDEAU, M.; CLAUDEL, B.; DUBIEN, C.; FAURE, L. and KAZOUAN, H. J. - "On the "immobilization" of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters" - Photochem. Photobiol. A.:Chem. (1995), 91,137

BITTON, Gabriel. "Wastewater Microbiology". New York: Wiley-Liss, Inc., (1994)

BORSOI, Z. ; CAMISÃO, M. ; LANARI, N. ; TORRES, S. ; GOMES, S. - "Tratamento De Esgoto: Tecnologias Acessíveis" - Informe Infra-Estrutura Área de Projetos de Infra-Estrutura 16 (1997)

BRIGHT, D. A.; GRUNDY, L.; REIMER, K. J. - "Differential Bioaccumulation of Non-ortho-Substituted and Other PCB Congeners in Coastal Arctic Invertebrates and Fish" - Environ. Sci. Technol. (1995), 29, 2504

BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I.; NETO, B. - "Como Fazer Experimentos" - Campinas, SP : Editora da Unicamp, 2001.

BUSER, H. R. - "DDT, A Potential Source of Environmental Tris(4-chlorophenyl)methane and Tris(4-chlorophenyl)methanol" - Environ. Sci. Technol. (1995), 29, 2133

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. "Use of Fenton reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability" Wat. Res., v.35, n.4, p 1047-1051, 2001.

CHEN, J.; OLLIS, D. F.; RULKENS, W. H.; BRUNING, H. - "Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (II): Photocatalytic mechanisms" - Wat. Res. (1999), 33, 669

CHOI, W.; HOFFMANN, M. R. - "Novel Photocatalytic Mechanisms for CHCl₃, CHBr₃, and CCl₃CO₂- Degradation and the Fate of Photogenerated Trihalomethyl Radicals on TiO₂" - Environ. Sci. Technol (1997) 31, 89

Curso de Tratamento de Esgoto - texto oferecido gratuitamente pela Empresa de Engenharia Ambiental - EEA disponível em www.comitepcj.sp.gov.br . Acesso em: 26 Ago. 2004. Tesxto elaborado por Emerson Marçal (2004)

Database, Chem. Eng. Biol. Abs. (Jan. 1995).

DAVIS, S. and BURNS, R.G. "Biodegradation". (1994), 5, 13

DRIESSEN M. D., MILLER T. M. e GRASSIAN V. H.- "Photocatalytic oxidation of trichloroethylene on zinc oxide: characterization of surface-bound and gas-phase products and intermediates with FT-IR spectroscopy" J. Molec. Catal. A:Chem. 131 (1998) 149.

ENGWALL, M. A.; PIGNATELLO, J. J.; GRASSO, D. - "Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction" - Wat Res. (1999), 33, 1151

Environmental Protection Agency Pesticide Fact Sheet Number: 94.2. September, 1988.

FOULKES, D. M. "Agrochemicals in the environment", in : "Chemistry Agriculture and the Environment", inc. The Royal Society of Chemistry, Great Britain, (1991), p.3.

FREIRE, R. S. ; KUNZ, A.; DURÁN, N. Environ. Sci. Technol (2000), 21, 717

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T. e DURÁN, N.; ZAMORA, P.P. Química Nova (2000) 23,4

FREIRE, R.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.; DURÁN, N.; PERALTA, P. - "Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas" - Química Nova, vol. 23, no 4, pp. 504-511, 2000

FRESHOUR, R.; MAWHINNEY, S.; BHATTACHARYYA, D. - "Two-phase ozonation of hazardous organics in single and multicomponent systems" - Wat. Res. (1996), 30, 1949

FRIESEN, K. J.; MUIR, D. C. G. and WEBSTER, G. R. B. - "Evidence of sensitized photolysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins in natural waters under sunlight conditions" - Environ. Sci. Technol. (1990), 24, 1739

FUNDAMENTOS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA DISPONÍVEL EM <http://www.flipper.ind.br/FUNDAMENTOS.htm> . Acesso em: 26 Ago. 2004

GABRIEL, A. J.; LIMA, M.; SOUZA, M.; SOUZA, S. - "Germinação de sementes de alface e de duas ervas invasoras com a aplicação de um novo análogo do estrigol, sintetizado a partir do safrol" - Hortc. bras.(2002) 20, p 544-546

GALLARD, H.; LAAT, J; LEGUBE, B. - "Influence du pH sur la vitesse d'oxitation de composés organiques par Fe²⁺/H₂O₂. Mécanisme réactionnels et modélisation" - New J. Chem. (1998) p 263-268

GLAZE, W. A.; KENNEKE, J. F. and FERRY, J. L. - "Chlorinated byproducts from the titanium oxide-mediated photodegradation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in water"- Environ. Sci. Technol (1993), 27, 177

GOI, A.; TRAPIDO, M. - "Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study" - Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 18, no 6, pp. 386-398, 1999

GOUVÊA, C.A.K. "Remediação de efluentes derivados da indústria têxtil e papeleira utilizando fotocatalise heterogênea. Desenvolvimento, caracterização e otimização de fotocatalisadores" Dissertação de Mestrado, UFPR, 2000

HARNLY, M.; STEPHENS, R.; MCLAUGHLIN, C.; MARCOTTE, J.; PETREAS, M.; GOLDMAN, L. - "Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Dibenzofuran

Contamination at Metal Recovery Facilities, Open Burn Sites, and a Railroad Car Incineration Facility" - Environ. Sci. Technol. (1995), 29, 677

HAUTANIEMI, M.; KALLAS, J.; MUNTER, R.; TRAPIDO, M. Ozone Sci. Eng. (1998), 20, 259

HERMANN, J. Catalysis Today 53 (1999), 115-120

HERMANN, J.- M. "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants" Cat. Today (1999), 53, 115

HERRMANN, J. M.; GUILLARD, C. and PICHAT, P. - "Heterogeneous photocatalysis : an emerging technology for water treatment " - Catalysis Today (1993), 17,20

HIGARASHI , Martha M.; MOREIRA, Josino C.; OLIVEIRA, Anabela S.; FERREIRA, Luís Filipe Vieira, "A Utilização de Processos Oxidativos Avançados na descontaminação do Meio Ambiente" Química, Lisboa, v.79 (2000), p. 16-20.

HIGARASHI M. M. e JARDIM W. F.- " Processos Oxidativos Avançados Aplicados à Remediação de Solos Brasileiros Contaminados com Pesticidas" Tese de Doutorado, UniCamp (1999).

HISANAGA, T.; HARADA, K. and TANAKA, K. - "Photocatalytic degradation of organochlorine compounds in suspended TiO₂" - Photochem. Photobiol. A.:Chem. (1990), 54, 113

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. - "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis" - Chem. Rev. (1995), 95, 69

HOWARD, Philip P. - "Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals" - Volume III Pesticides. Lewis Publishers. 1991.

<http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreagent.html>

HUANG C. P., DONG C. e TANG Z. - "Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment" Waste Manag.. 13 (1993) 361.

INCE, N. H.; STEFAN, M.I.; BOLTON, J. R.; J. Adv. Oxid. Technol (1997), 2, 442
INTERNATIONAL STANDARD - ISO 8692 - "Water quality- Fresh water algal growth inhibition test with *Scenedesmus subspicatus* and *Selenastrum capricornutum*" – 1989

JARDIM, W; CANELA, M. - "Fundamentos Da Oxidação Química No Tratamento De Efluentes E Remediação De Solos" - Caderno Temático Volume 01 (2004) p. 1-10

JORENS, P. G. and SCHEPENS, P. J. C. "Human Pentachlorophenol poisoning" Hum. Exp. Toxicol (1993), 479, 95

KLEIVANE, L.; SKAARE, J. V. Environ. Poll. (1998), 101, 231

KOBAYAKAWA, K.; SATO, S.; NAKAMURA, S. and FUJISHIMA, A. Bull. Chem. Soc. Jpn (1989), 62, 3433

KWON, B. G.; LEE, D. S.; KANG, N.; YOON, J. - "Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent" - Wat. Res. (1999), 33, 2110

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E. and BRAUN, A. M.; "Photochemical processes for water treatment" Chem. Rev. (1993), 93, 671

LEHOTAY, S. - "Supercritical fluid extraction of pesticides in foods" - Journal Chromatografic A,785 (1997), 289

LIAO, C.; GUROL, M. D. - "Chemical Oxidation by Photolytic Decomposition of Hydrogen Peroxide" - Environ. Sci. Technol. (1995), 29, 3007

LINSEBIGLER, A. L.; GUANGQUAN, L. and YATES, T.; Chen Res (1995), 93, 735

LITTER, M.I. "Heterogeneous Photocatalysis Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems" Appl. Catal. B: Environ., v.23, p89-114, 1999.

LOGANATHAN, B. G.; KANNAN, K.; WATANABE, I.; KAWANO, M.; KUMAR, S.; SIKKA, H. C. - "Isomer-Specific Determination and Toxic Evaluation of Polychlorinated Biphenyls, Polychlorinated/brominated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans, Polybrominated Biphenyl Ethers, and Extractable Organic Halogen in Carp from the Buffalo River, New York"- Environ. Sci. Technol (1995), 29, 1832

MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHHTER, C.; BRAUN, B.; MALDONADO, M. I. - "Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing spe" - Applied Catalysis B: Environmental 17 (1998), 347-356

MANAHAN, S. C. "Environmental Chemistry", Lewis Publishers, Boca Raton, (1994) 6ªedição, p.210

MASTEN S. J. e DAVIES S. H. R. - " Efficacy of in-situ for the remediation of PAH contaminated soils" J. Contam. Hydrol.. 28 (1997) 327.

MASTEN, S. J.; DAVIS S. H. R. Environ, Sci. Technol. (1994), 28, 180A

MAZZELIER P., JIRKOVSKY J. e BOLTE M. - "Degradation of Diuron photoinduced by iron(III) in aqueous solution" Pest. Sci.. 49 (1997) 259.

MEISTER, Richard T.; SINE, Charlotte. 1994. Farm Chemicals Handbook '94. Ohio: Meister Publishing Co. p. c106.

MELO, S. de; AZEVEDO, J. de; MONTEIRO, R. - "Microbiologia Ambiental, degradação de Fitossanitários" - Embrapa, pp.107-124, 1997

MILLER, W.; PETERSON, S.; GREENE, J.; CALLAHAN, C. - "Comparative toxicology of laboratory organisms for assessing hazardous wastes sites"- J. Environ. Qual. (1985) 14, p. 569-524

MILLS, G. and HOFFMANN, R. - "Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on titanium dioxide particles: identification of intermediates and mechanism of reaction" - Environ. Sci. Technol. (1993), 27, 1681

MULLISON, Wendell R. 1987. "Environmental Fate of Phenoxy Herbicides." In Fate of Pesticides in the Environment. Biggar, James W. and James N. Seiber, Eds. Agricultural Experiment Station, Division of Agricultural and Natural Resources, University of California. Publication 3320. 1987.

MUSZKAT L., BIR L. e FEIGELSON L. - "Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters " J. Photochem. Photobiol. A:Chem.. 87 (1995) 85.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. "Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications" *Química Nova* 21 (1) (1998)

NOGUEIRA, R.; TROVÓ, G.; MODÉ, D. - "Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4 dichlorophenol using an enhanced photo Fenton process" - *Environmental Magazine*, vol. 10, no 2, pp. 97-105, 2000

OHNISHI, H.; MATSUMURA, M.; TSUBOMURA, H. and IWASAKI, M. *Eng. Chem. Res.* (1089), 28, 719

OKI, J.; PEREIRA, E.M.; - "Poluição ambiental causada por descarte de Organoclorados: - O Impacto do uso de compostos organoclorados como pesticidas", QFL630-Química do Meio Ambiente Universidade de São Paulo - Instituto de Química 1999.

OLIVEIRA, M.; NOGUEIRA, R.; NELO, J.; JARDIM, W.; ROHWEDDER, J. - "Sistema de injeção de fluxo espectrométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação de foto Fenton" - *Química Nova*, vol. 24, no 2, pp. 188-190, 2001

OLLINS, D. F.; PELIZZETTI, E. and SERPONE, N. - "; *Environ. Sci. Technol* (1991), 25,1253

PARRA, S.; SARRIA, V.; MALATO, S.; PÉRINGER, P.; PULGARIN C. - "Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon" - *Applied Catalysis B: Environmental* 27 (2000) p. 153-168

PELIZZETTI E., MINERO C., CARLIN V. e BORGARELLO E. - "Photocatalytic soil decontamination" *Chemos.* 25 (1992) 343.

PERCHERANCIER J. P., CHAPELON R. e POUYET B. - " Semiconductor-sensitized photodegradation of pesticides in water: the case of carbetamide" J. Photochem. Photobiol. A:Chem.. 87 (1995) 261.

PÉREZ, M.; TORRADES, F. GARCIA-HORTAL, J.A.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. "Removal of Organic Contaminants in Paper Pulp Treatment Effluents under Fenton and Photo-Fenton Conditions" Appl. Catal. B: Environ., v.944, p.1-12, 2001.

Pesticides Action Network Pesticides Database disponível em http://www.pesticideinfo.org/Docs/ref_toxicitytop.html . Acesso em: 26 Ago 2004

PETRIER, C.; JIANG, Y.; LAMY, M. F. - "Ultrasound and Environment: Sonochemical Destruction of Chloroaromatic Derivatives"- Environ. Sci. Technol. (1998), 32, 1316

PICHAT, P.; GUILLARD, C.; AMALRIC, L.; RENARD, A. C.; PLAIDY, O. - "Assessment of the importance of the role of H₂O₂ and O₂ in the photocatalytic degradation of 1,2-dimethoxybenzene" - Sol. Energy Mater (1995), 38-391

PIGNATELLO J. J. e. BAEHR K. - "Ferric complexes as catalysts for "Fenton" degradation of 2,4-D metolachlor in soil" J. Environ. Qual.. 23 (1994) 365.

PONTIN, J. A.; MASSARO, S. Poluição Química, Editora Brasiliense, São Paulo - SP (1993)

PRADO, A.G.S. "Efeitos provocados por Agroquímicos livre ou ancorado em sílica na microbiota do solo" Tese de Doutorado, UNICAMP, 2001

PROJETO DE LEI No 00713, DE 1999

RAVILKUMAR e GUROL M. D. - "Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand" *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 394.

RICHTER, C.; RODRÍGUEZ, S.; GÁLVEZ, J.; MILOW, B.; RUBIO, M. - "Tratamiento de plaguicidas de la agricultura intensiva almeriense mediante la tecnología de detoxificación solar"- *Encuentro Medioambiental Almeriense* (1998)

RODRIGUES, M.B. "Degradação de Espécies Químicas de Relevância Ambiental Utilizando-se Processos Oxidativos Avançados" *Dissertação de Mestrado, UFPR, 2001*

RODRÍGUEZ, M.; KIRCHNER, A.; CONTRERAS, S.; CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, Santiago - "Influência do H₂O₂ e Fe³⁺ na fotodegradação do nitrobenzeno" - *Pergamon Maganize*; vol. 17, no 5, pp. 107-113, 1999

SABATE, J.; ANDERSON, M. A.; AGUADO, M. A.; GIMÉNEZ, J.; CERVERA-MARCH, S. and HILL, C. G. - "Comparison of TiO₂ powder suspensions and TiO₂ ceramic membranes supported on glass as photocatalytic systems in the reduction of chromium(VI)" - *J. Mol. Catal.* (1992), 71, 57

SHEN, Y.; KU, Y.; LEE, K. - "The effect of light absorbance on the decomposition of chlorophenols by ultraviolet radiation and u.v./H₂O₂ processes" - *Wat. Res.* (1995), 29, 907

SILVERSTEIN, R.; BASSLER, G.; MORRIL, T. - "Identificação espectrométrica de compostos orgânicos"- 5a ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1994.

SINDAG - Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola disponível em <http://www.sindag.com.br/new/index.php> . Acesso em 10 Fev. 2004

SIQUEIRA, M. de; ZIMIANI, M.; RESENDE, U.; BOAVENTURA, M. - "Estudo fitoquímico das cascas do caule de *Duguetia Glabriuscula*-Annonaceae, biomonitorado pelo ensaio de toxicidade frente a *Artemia Salina* Leach" - Química Nova, vol. 24, no 2, pp. 185-187, 2001

SIVIERO, A . R.; ALBUQUERQUE, A . F.; ANGELIS, D.F.; CORAUCCI, B.; ZACCARIA, B. - "Determinação das taxas de aplicação no solo de um resíduo cítrico (óleo essencial), através de bioensaios com *Daphnia similis* e *Spirillum volutans*" - Anais II reunião Nacional de Microbiologia Aplicada ao Meio Ambiente v. 2 (1998)

SOTTORIVA, P.R. "Degradação de Corantes Reativos Utilizando-se Processos Oxidativos Avançados" Dissertação de Mestrado, UFPR, 2002

SOUZA, J.; FERRAZ, A.; ESPOSITO, E., DURÀN, N. - "Papel da lignina peroxidase e manganês peroxidase de *Phanerochate chrysosporium* na degradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético" - II Encontro de Biotecnologia, Campinas/SP, pp. 232-237, 2002

SPACEK W., BAUER R. e HEISLER G. - Chemos.. 30 (1995) 477.

STOCKINGER, H.; HEINZLE, E.; KUT, O. - "Removal of Chloro and Nitro Aromatic Wastewater Pollutants by Ozonation and Biotreatment" - Environ. Sci. Technol. (1995), 29, 2016

SUN Y. e PIGNATELLO J. J. "Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/hydrogen peroxide/UV" - Environ. Sci. Technol.. 27 (1993) 304.

SUN, Y.; PIGNATELLO, J. - "Organic intermediates in the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Fe³⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂/UV" - J. Agric. Food Chem. (1993) 41, p 1139-1142

SUN, Y; PIGNATELLO, J. J. - "Evidence for a surface dual hole-radical mechanism in the titanium dioxide photocatalytic oxidation of 2,4-D" Environ. Sci. Technol 29 (1995), 2065-72

SUNDER, M.; HEMPEL, D. C. - "Oxidation of tri- and perchloroethene in aqueous solution with ozone and hydrogen peroxide in a tube reactor" - Wat. Res. (1997), 31,33

SURI, R. P. S.; LIU, J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; PERRAM, D. L. and MULLINS, M. E. "Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water" Wat. Environ. Res. (1993), 65, 665

SÝKORA, Ján; PADO, Marián; TATARKO, Miroslav; IZAKOVIC, Mário. "Homogeneous photo-oxidation of phenols: influence of metals", in: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 110 (1997), p. 167-175.

TENNAKONE K. e KOTTEGODA I. R. M. - "Photocatalytic mineralization of paraquat dissolved in water by TiO₂ supported on polythene and polypropylene films" J. Photochem. Photobiol.A:Chem. 93 (1996) 79.

TENNAKONE, K.; TILAKARATNE, C.T.K.; KOTTEGODA, I.R.M. "Photomineralization of Carbofuran by TiO₂-supported Catalysis" *Wat. Res.*, v.31, n.8, p 1909-1912, 1997.

The University of Minnesota Biocatalysis/Biodegradation Database disponível em <http://umbbd.ahc.umn.edu/index.html>. Acesso em: 13 Fev. 2003

THOMAS, J.; SKASKI, J.; CLINE, J.; McSHANE, M.; SIMPSON, J.; MILLER, W.; PETERSON, S.; CALLAHAN, C. GREENE, J. - "Characterization of chemical waste site contamination and determination of its extent using bioassays"- *Environ. Toxicol. Chem.* (1986) 5, p. 487-501

TORRES, D.P.C. - "Aspectos do tratamento biológico de esgotos domésticos" - *Revista Científica do IMAPES* (2004) p. 68-70

UTSET, B.; GARCIA, J.; CASADO, J.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. - "Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and photo-Fenton reactions" - *Chemosphere* (2000) 41, p 1187-1192

VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; MACHADO, S. A. S.; MAZOL, L. H.; MASSAROPI, M. R. C.; AVACA, L. A. "Pesticidas R. Tec. Cient. 6, (1996), 55

VESELY, M.; CEPPAN, M.; BREZOVA, V. and LAPCIK, L. "Photocatalytic degradation of hydroxyethylcellulose in aqueous Pt---TiO₂ suspension" - *J. Photochem Photobiol. A. Chem.* (1991), 61, 399

VIDOTTI, E.; ROLLEMBERG, M. - "Algas: da economia nos ambientes aquáticos à biorremediação e à química analítica" - *Química Nova* (2004) 27, p 139-145

VIEIRA, Eny Maria; PRADO, Alexandre Gustavo Soares do; LANDGRAF, Maria Diva ; REZENDE, Maria Olímpia de Oliveira , "Estudo da adsorção/dessorção do

ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica" *Química Nova* 22 (3) (1999)

VILLAS-BÔAS, S.; MANFIO, G.; ESPOSITO, E. - "Seleção de fungos para biorremediação de solos contaminados com os herbicidas Diuron e 2,4-D" - II Encontro de Biotecnologia, Campinas/SP, pp. 92-96, 2002

WALTERS, J. - "Environmental Fate of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid" - Environmental Monitoring and Pest Management Department of Pesticide Regulation Sacramento (1991)

WANG, W. - "Uses of aquatic plants for ecotoxicology"- *Environ. Int.* (1984) 10, Editorial

WANG, W.; FREEMARK, K. - "The use of plants for environmental monitoring and assessment" - *Ecotoxicology and environmental safety* (1995) 30, p 289-301

WANG, Gen-Shuh; CHEN, Huei-Wen; KANG, Shyh-Fang. "Catalyzed UV oxidation of organic pollutants in biologically treated wastewater effluents", *The Science of the total environment* 277. (2001), 87-94

WATTS R. J., UDELL M. D., RAUCH P. A., LEUNG S. W. - "The Effect of Co-Solvents in Modified Fenton's Reagent" *Haz. Waste & Haz. Mat.* 7 (1990) 335.

ZAMBRONE, F. D. A. - "Ciência hoje" 4 (1986), 22,44

ZAMORA, P. P.; ESPOSITO E.; REYES, J. e DURÁN, N. *Química Nova*, (1997), 20, 02

ZELTNER, W. A.; HILL, C. G. and ANDERSON, M. A. *Chemtec* (1993), 23, 21

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. "Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂" Química Nova 21 (1998), 03, 319

ZONA, R.; SOLAR, S. - "Oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ionizing radiation: degradation, detoxification and mineralization" - Radiation Physics and Chemistry (2003) 66, p 137-143