

FÁBIO ALESSANDRO BELEZE

**DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS UTILIZANDO-SE
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS
FUNDAMENTADOS EM OZONIZAÇÃO**

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

Orientador: Prof. Dr. Airton Kunz

CURITIBA

2003

TERMO DE APROVAÇÃO

**DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS POR PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS FUNDAMENTADOS EM OZONIZAÇÃO**

por

FÁBIO ALESSANDRO BELEZE

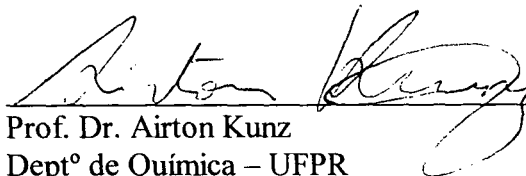
Dissertação aprovada como requisito

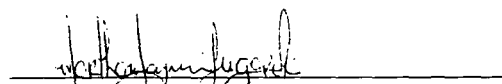
parcial para obtenção do grau de

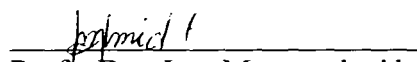
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:


Prof. Dr. Airton Kunz
Deptº de Química – UFPR
EMBRAPA – SC


Profª. Dra. Martha Mayumi Higarashi
EMBRAPA – SC


Profª. Dra. Iara Messerschmidt
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 10 de outubro de 2003.

DEDICATÓRIA

**“Dedico este trabalho aos meus
queridos pais Jarbas e Honória
pelo amor, carinho, dedicação
e apoio e ao grande amor de
minha vida Juliana Erthal”**

AGRADECIMENTOS

Ao Airton pela orientação.

Ao Professor Patricio Peralta Zamora, pela co-orientação e amizade.

Aos colegas do grupo Tecnotrater. Em especial ao colega Elias pela cooperação nas análises de toxicidade.

À todos os professores e funcionários do DQ-UFPR pelo apoio.

Ao pessoal da oficina da UFPR e oficina de vidraria pela dedicação e atenção na resolução dos problemas técnicos.

E a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a minha formação profissional.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xvii
1.INTRODUÇÃO.....	1
1.1 PESTICIDAS.....	2
1.2 PESTICIDAS E O MEIO AMBIENTE.....	3
1.3 CARACTERÍSTICAS DOS COMPOSTOS EM ESTUDO.....	5
1.4TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR PESTICIDAS.....	7
1.4.1 PROCESSOS CONVENCIONAIS.....	7
1.4.1.1 PROCESSOS FÍSICOS.....	7
1.4.1.2 PROCESSOS BIOLÓGICOS.....	7
1.4.2 PROCESSOS ALTERNATIVOS DE TRATAMENTO.....	8
1.4.2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	8
1.5 OZÔNIO.....	9
1.5.1 HISTÓRICO.....	9

SUMÁRIO

1.5.2 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO OZÔNIO.....	9
1.5.3 SISTEMAS COMBINADOS COM OZÔNIO.....	13
1.5.3.1 SISTEMA CATALÍTICO.....	13
1.5.3.3 SISTEMA O ₃ /UV.....	13
1.5.3.4 SISTEMA O ₃ /H ₂ O ₂ /UV.....	14
1.5.4 GERAÇÃO DO OZÔNIO.....	14
1.5.5 VANTAGENS DA TECNOLOGIA OZÔNIO.....	15
2. OBJETIVO GERAL.....	17
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	18
3.1 GERAÇÃO DE OZÔNIO.....	18
3.2 SISTEMA DE OZONIZAÇÃO.....	20
3.3 MEDIDA DA QUANTIDADE DE OZÔNIO PRODUZIDA PELO SISTEMA.....	21
3.4 OZONIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE PESTICIDAS.....	23
3.5 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS.....	23
3.5.1 ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS.....	23
3.5.2 DETERMINAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS.....	23

SUMÁRIO

3.5.3 DETERMINAÇÃO DE CLORETOS.....	24
3.4.4 DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	24
3.5.5 ENSAIO DE TOXICIDADE.....	25
3.5.6 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA.....	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
4.1 MONTAGEM E OTIMIZAÇÃO DO EQUIPAMENTO PARA OZONIZAÇÃO.....	26
4.2 MEDIDA DA PRODUÇÃO DE OZÔNIO.....	28
4.3 DEGRADAÇÃO DO (2,4D) ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXI- ACÉTICO.....	29
4.3.1 SISTEMA DE ADIÇÃO DIRETA DE OZÔNIO (O ₃).....	29
4.3.2 SISTEMA DE ADIÇÃO DE OZÔNIO COMBINADO COM RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (O ₃ /UV).....	36
4.3.3 SISTEMA DE ADIÇÃO DE OZÔNIO COMBINADO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (O ₃ /H ₂ O ₂).....	42
4.3.4 SISTEMA DE ADIÇÃO DE OZÔNIO COMBINADO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV).....	47

SUMÁRIO

4.4 DEGRADAÇÃO DO DIURON (N-(3,4-DICLOROFENIL)-N,N-DIMETILURÉIA).....	52
4.4.1 SISTEMA DE ADIÇÃO DIRETA DE OZÔNIO (O ₃).....	52
5. CONCLUSÕES.....	59
6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60

Figura 1. Exemplos de pesticidas organoclorados.....	4
Figura 2. Fórmula Estrutural do 2,4-D (a) e Diuron (b)	5
Figura 3. Estrutura ressonante do ozônio.....	10
Figura 4. Alguns exemplos de oxidação direta com ozônio.....	12
Figura 5. Reações de decomposição do ozônio formando Espécies radicalares	12
Figura 6. Tipos de reações iniciadas pelo radical hidroxila.....	13
Figura 7. Geração de ozônio por efeito corona.....	15
Figura 8. Tubo de Berthelot ; Entrada de O ₂ pela parte inferior e saída de O ₂ e O ₃ pela superior; em azul eletrodo interno e externo	19
Figura 9. Esquema do ozonizador.....	19
Figura 10. Diagrama esquemático do sistema de ozonização.....	20
Figura 11. Reator e frasco lavador utilizado para medir quantidade ozônio produzida pelo sistema.....	22
Figura 12. Estudo da reprodutibilidade da vazão de O ₂ em 10 e 15(±1) L.h ⁻¹	28
Figura 13. Planejamento fatorial 2 ² para otimização do sistema O ₃ /2,4D; Volume de solução 2,4D:50 mL; tempo de reação: 2 min; Resposta em (Abs/Abs ₀).....	30

- Figura 14.** Espectro UV-VIS característico de soluções aquosas de 2,4D; concentração 30 mg.L⁻¹; sinais característicos centrados em 216 e 273 nm..... 31
- Figura 15.** Estudo cinético de degradação do sistema O₃/2,4D; volume de solução 300 mL e concentração 30 mg.L⁻¹; vazão de O₂ 15 L.h⁻¹..... 32
- Figura 16.** Monitoramento do processo de degradação através de fenóis totais O₃/2,4D; resposta: absorvância medida em 700 nm (Abs/Abs₀)..... 33
- Figura 17.** Monitoramento de Íons Cloreto do processo de degradação sistema O₃/2,4D; resposta [Cl]/ [Cl]₀..... 34
- Figura 18.** Evolução da toxicidade aguda do sistema O₃/2,4D; frente a bactéria E.coli..... 35
- Figura 19.** Planejamento fatorial 2² para otimização do sistema O₃/UV/2,4D; volume de solução 2,4D:50 mL; tempo de reação: 2 min; Resposta em Abs/Abs₀)..... 37
- Figura 20.** Estudo cinético de degradação sistema O₃/UV/2,4D ; volume de solução 2,4D 300 mL e concentração 30 mg.L⁻¹; vazão O₂ 15 L.h⁻¹..... 38
-

Figura 21. Monitoramento do processo de degradação através de fenóis totais sistema $O_3/UV/2,4D$; resposta: absorvância lida a 700 nm.....	39
Figura 22. Monitoramento de Íons Cloreto do processo de degradação sistema $O_3/UV/2,4D$; resposta $[Cl]/[Cl_0]$	40
Figura 23. Evolução da toxicidade aguda sistema $O_3/UV/2,4D$ frente a bactéria E.coli.....	41
Figura 24. Carbono Orgânico Total sistema $O_3/UV/2,4D$; tempo inicial zero min; tempo total 60 min; vazão de O_2 $15 L.h^{-1}$	41
Figura 25. Planejamento fatorial 2^2 para otimização do sistema $O_3/H_2O_2/2,4D$; volume de solução 2,4D:50 mL ; tempo de reação:2 min; Resposta em $(mg.L^{-1})$ de íons cloretos...	43
Figura 26. Estudo cinético de degradação sistema $O_3/H_2O_2/2,4D$; volume de solução 2,4D 300 mL e concentração $30 mg.L^{-1}$; vazão O_2 $15 L.h^{-1}$	44
Figura 27. Monitoramento do processo de degradação através de fenóis totais sistema $O_3/H_2O_2/2,4D$; resposta: absorvância medida a 700nm (Abs/Abs_0)	45

Figura 28. Monitoramento de Íons Cloreto do processo de degradação sistema $O_3/H_2O_2/2,4D$; resposta $[Cl]/[Cl_0]$	46
Figura 29. Evolução da toxicidade aguda $O_3/H_2O_2/2,4D$; frente a bactéria <i>E.coli</i>	47
Figura 30 . Planejamento fatorial 2^2 para otimização do sistema $O_3/H_2O_2/UV/2,4D$; concentração 30 mg.L^{-1} ; volume: 50 mL; tempo de reação: 2 min; Resposta em mg.L^{-1} de íons cloretos.....	48
Figura 31. Estudo cinético de degradação $O_3/H_2O_2/UV/2,4D$; volume de solução 2,4D 300 mL e concentração 30 mg.L^{-1} ; vazão $O_2\ 15\text{ L.h}^{-1}$	49
Figura 32. Monitoramento do processo de degradação através de fenóis totais sistema $O_3/H_2O_2/UV/2,4D$; Resposta: absorvância medida a 700nm (Abs/Abs_0).....	49
Figura 33. Monitoramento de Íons Cloreto do processo de degradação sistema $O_3/H_2O_2/UV/2,4D$;resposta; $[Cl]/[Cl_0]$	50
Figura 34. Evolução da toxicidade aguda $O_3/H_2O_2/UV\ 2,4D$; frente a bactéria <i>E.coli</i>	51

Figura 35. Espectro UV-Vis característico de soluções aquosas de diuron concentração 30 mg.L ⁻¹ ; sinal característico centrado (233,3 nm).....	52
Figura 36. Otimização para degradação do sistema O ₃ /diuron;concentração diuron :30 mg.L ⁻¹ ; volume:50 mL; tempo de reação: 2 min; Resposta em (Abs/Abs ₀).....	53
Figura 37. Estudo cinético de degradação O ₃ /Diuron ; volume de solução 300 mL e concentração 30 mg.L ⁻¹ ; vazão O ₂ 15 L .h ⁻¹	54
Figura 38. Monitoramento do processo de degradação através de fenóis totais O ₃ /diuron; absorbância lida a 700 nm (Abs/Abs ₀).....	55
Figura 39. Monitoramento de Íons Cloreto do processo de degradação O ₃ /Diuron; resposta [Cl ⁻]/[Cl ₀]	56
Figura 40. Cromatogramas da cinética de degradação para O ₃ /Diuron.....	57

Tabela 1: Potencial padrão de redução..... **11**

Tabela 2. Resumos dos resultados..... **59**

CLAE - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CNMAD - Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento

DDP - Diferença de Potencial

2,4-D - Ácido 2,4-diclorofenoxiacético

HO[•] - Radical Hidroxila

min - Minutos

mA - Miliamper

nm - Nanômetro

TOC - Carbono Orgânico Total

POAs - Processos Oxidativos Avançados

UV-VIS - Ultravioleta-Visível

USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

Degradação de Pesticidas Utilizando-se Processos Oxidativos Avançados Fundamentados em Ozonização

Aluno: Fábio Alessandro Beleze

Orientador: Prof. Dr. Aírton Kunz

Neste trabalho foi avaliada a eficiência do Ozônio na degradação de pesticidas organoclorados. O método empregado se baseia na oxidação química do contaminante, utilizando-se Processos Oxidativos Avançados. As atividades desenvolvidas foram divididas em três etapas: (1) Construção e otimização do sistema de ozonização; (2) Testes de degradação de compostos orgânicos (pesticidas), em especial Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (**2,4-D**), N-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetiluréia (**Diuron**); (3) Avaliação cinética dos processos de maior eficiência, utilizando-se as técnicas analíticas disponíveis: carbono orgânico total (TOC); cloretos; fenóis totais; toxicidade aguda e avaliação qualitativa por CLAE). As soluções aquosas de trabalho (30 mg.L^{-1}) foram submetidas a ozonização segundo condições de pH, vazão de O_2 e H_2O_2 pré-determinadas pelo planejamento fatorial e utilizando os sistemas O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. O uso do Ozônio na remediação de águas contaminadas com pesticidas organoclorados mostrou ser bastante eficiente. A degradação dos pesticidas em estudo se processa de maneira bastante rápida (degradação superior a 80% em tempos de reação da ordem de 60 min) na maioria dos sistemas. Além disso, o custo do sistema de ozonização é baixo, para testes de bancada e tratamento de pequenas quantidades de resíduos.

Degradation of Pesticides Using Ozonized Advanced Oxidative Processes

Author: Fábio Alessandro Beleze

Advisor: Prof. Dr. Ailton Kunz

In this work the efficiency of ozone was evaluated in the treatment of contaminated water by organochloride pesticides. The method is based on the pesticide chemical oxidation through Advanced oxidation processes. The developed activities were divided in three parts: (1st) Construction and optimization of the ozonation system; (2nd) degradation tests of organic compounds (pesticides) mainly (2,4-D) 2,4-dichlorophenoxy acetic acid, (Diuron) N-(3,4-dichlorophenyl)-N,N- dimethyl urea; (3rd) kinetics evaluation of the most efficient process, using the available analytical techniques: total organic carbon (TOC); chlorides; total phenols, acute toxicity and qualitative evaluation (HPLC). The aqueous work solutions (30 mg.L⁻¹) were submitted to ozonation under conditions of pH, O₂ flow and H₂O₂ predetermined by factorial planning and using the systems O₃, O₃/UV, O₃/H₂O₂, O₃/UV/H₂O₂. The use of ozone in treatment of contaminated water by organochloride pesticide was very efficient. The degradation of the pesticides was very fast (degradation higher than 80% at reaction time of 60 min) in all the studied systems. Additionally, the cost of the ozonation system is extremely low for laboratory tests and treatment of small volumes of residues.

1. INTRODUÇÃO

Desde nossos ancestrais, o homem se viu na necessidade de interagir e explorar o meio em que vive, de forma a retirar da natureza toda espécie de recursos necessários a sua sobrevivência, desde alimentos até energia. Ao longo do tempo com os avanços científicos da humanidade, a capacidade de exploração e utilização dos recursos naturais pelo homem cresceu. Em contrapartida, aumentou também a velocidade com que o homem consegue destruir e degradar o meio em que vive.

Foi a partir da Revolução Industrial, que a humanidade tem testemunhado o aumento da contaminação generalizada do meio ambiente e a crescente degradação de grande parte dos seus recursos naturais. Entre os poluentes, tem sido dada especial atenção aqueles oriundos de processos industriais, uma vez que a natureza não é dotada de mecanismos próprios para a destruição da maioria desses poluentes. Por esta razão, compostos desta natureza podem persistir no meio, particionando-se nos compartimentos ambientais de acordo com suas características físico-químicas (solubilidade, volatilidade, entre outros). No final da década de 80, estimativas indicaram que a indústria química produzia anualmente cerca de 1000 novos compostos, sendo que estes acabam de alguma forma aportando no meio ambiente^[1].

Na década de 90, após a conferência das nações unidas sobre o meio ambiente e desenvolvimento (CNMAD – Rio 92), o homem vem se conscientizando de que é necessário preservar os recursos naturais e a biodiversidade, pois a nossa sobrevivência e a de futuras gerações está diretamente dependente desta condição^[1].

Apesar disso, com o aumento da produção nos tempos modernos, o processo de destruição do meio ambiente tem aumentado em proporções cada vez mais elevadas chegando em alguns casos ser catastrófica. A partir do momento em que a destruição do meio ambiente torna-se uma ameaça à vida de forma geral, pesquisadores passam a buscar soluções economicamente viáveis para desacelerar este processo. Há muitas soluções, porém, economicamente inviáveis à produção em grande escala. Apesar das tentativas de controlar a poluição desenfreada, muitas indústrias não vão deixar de produzir. Diante desta circunstância é necessário achar soluções que estejam aliadas a uma produção contínua porém menos poluente.

1.1 PESTICIDAS

De acordo com a USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), **pesticida** é definido como sendo qualquer substância ou mistura de substâncias destinadas à prevenir, destruir, repelir ou mitigar qualquer peste. Pestes podem ser insetos, roedores e outros animais, ervas daninhas, fungos ou microrganismos como bactérias e vírus^[2].

O uso de pesticidas para proteger a lavoura é uma prática tão antiga quanto a própria agricultura. Entretanto, na década de 40, as indústrias passaram a produzir em grande escala, compostos cada vez mais tóxicos e efetivos para combater as pragas das lavouras, devido a um racionamento generalizado de alimentos conseqüente de um grande *déficit* da produção agrícola após a Segunda Guerra Mundial^[2,3].

Somente no Brasil, são utilizados cerca de 300 princípios ativos em 2 mil formulações comerciais diferentes.

Em função da grande diversidade de produtos existentes, os pesticidas podem ser classificados de acordo com a sua função, como por exemplo, inseticidas, herbicidas, fungicidas, algicidas, dentre outros, e também de acordo com o seu poder tóxico. Esta segunda classificação é fundamental para o conhecimento da toxicidade aguda de um determinado pesticida. No Brasil, a classificação toxicológica está a cargo do Ministério da Saúde e compreende quatro classes distintas de compostos: classe I (extremamente tóxicos - faixa vermelha), classe II (altamente tóxicos - faixa amarela), classe III (medianamente tóxicos - faixa azul) e classe IV (pouco ou muito pouco tóxicos - faixa verde)^[2,3].

1.2 PESTICIDAS E O MEIO AMBIENTE

Entre os diversos pesticidas, a classe dos organoclorados (**Figura 1**) destaca-se em função da alta toxicidade e da longa persistência no meio ambiente. Por esta razão, 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^[4-8].

O impacto de tais substâncias no meio ambiente foi de tal ordem que em alguns países da Europa, Estados Unidos e Canadá deram origem a legislações ambientais cada vez mais restritivas, visando minimizar a presença de compostos tóxicos no meio ambiente e diminuir os riscos de futuros incidentes. Muitos pesticidas organoclorados já

tiveram a sua produção e comercialização restringida e/ou banida na maioria dos países, fruto de seus efeitos nocivos sobre a saúde humana e/ou ambiental^[4-8].

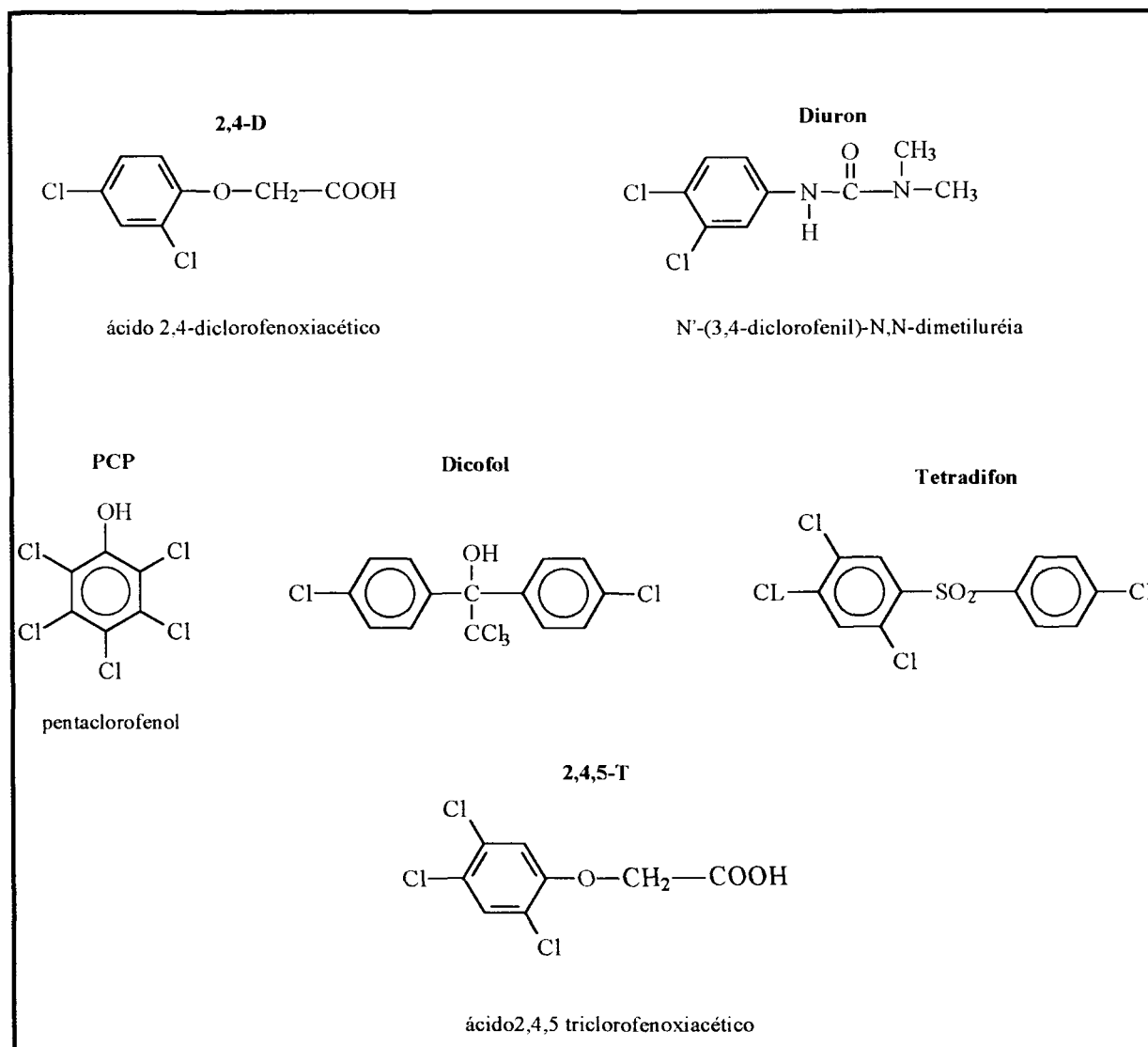


Figura 1. Exemplos de pesticidas organoclorados^[4-8]

É importante salientar que muitos destes compostos têm sido detectados em áreas remotas, muito distantes de qualquer possível fonte. Como exemplo, é possível citar o aquífero Guarani, uma reserva gigantesca de água que abrange Brasil, Paraguai, Uruguai, Argentina, que já possui níveis de concentração de herbicidas como Diuron e

o Tebutiuron próximo dos níveis máximos aceitáveis para o consumo humano. Casos similares foram registrados em subsolo, tecidos de peixes e pingüins da Antártica, o que demonstra que a eliminação destes compostos deve ser uma ação em nível global^[9].

1.3 CARACTERÍSTICAS DOS COMPOSTOS EM ESTUDO

Diuron (N-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetiluréia) e 2,4D (Ácido 2,4-diclorofenoxiacético) são herbicidas de estrutura similar, que são muito utilizados no controle de ervas daninhas, seja em jardins, pastagens e também em diversos tipos de monoculturas. Estes compostos apresentam-se como sólidos, de odor forte e são solúveis na maioria dos solventes orgânicos e também em água. São extremamente tóxicos à cadeia alimentar, provocando efeitos carcinogênicos e teratogênicos. As fórmulas estruturais dos pesticidas Diuron e 2,4D são apresentadas na (Figura 2)^[10].

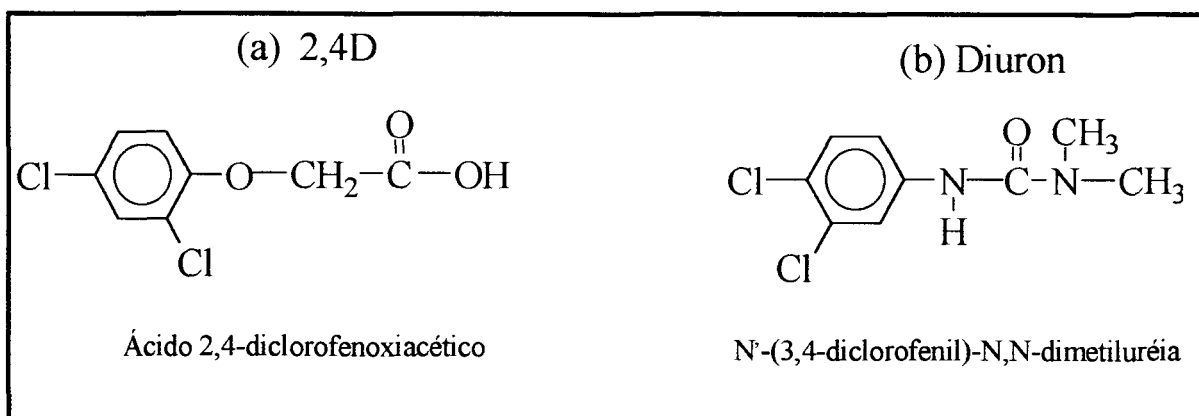


Figura 2. Fórmula Estrutural do 2,4-D (a) e Diuron (b) ^[10].

Dentre os muitos defensivos agrícolas utilizados no presente momento, 2,4-D merece um especial destaque, em função da sua intensa utilização no controle de ervas

daninhas em monoculturas como a cana de açúcar e o milho. Após aplicação, esta espécie pode ser facilmente transferida para águas naturais, principalmente devido a sua elevada solubilidade. 2,4D é considerado um agente moderadamente tóxico (classe II), o que faz com que a concentração máxima permitida em águas consideradas potáveis gire em torno de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$. Levando-se em consideração o fato deste composto poder ser eficientemente degradado por processos biológicos somente quando em concentrações inferiores a 1 mg.L^{-1} , a necessidade de desenvolver outras alternativas de tratamento torna-se fundamental. Como antecedente histórico, é importante ressaltar que o 2,4-D foi utilizado na guerra do Vietnã, fazendo parte da constituição do agente laranja que tem a função desfoliante^[10].

O pesticida Diuron é um dos mais amplamente utilizados no Brasil, principalmente para o controle de ervas daninhas nas lavouras de algodão e cana de açúcar e nas plantações de laranja. Obviamente que, além da contaminação do solo por aplicação descontrolada deste defensivo, as águas podem ser facilmente atingidas, principalmente em função da sua elevada solubilidade favorecer o transporte. A contaminação por Diuron tem sido também reportada em áreas de grande atividade náutica (marinas e clubes de iates), principalmente em função das elevadas quantidades utilizadas na proteção dos cascos das embarcações contra o acúmulo de algas. Em alguns destes locais a concentração é elevada ao ponto de colocar em risco a vida aquática^[10].

1.4 TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR PESTICIDAS

1.4.1 PROCESSOS CONVENCIONAIS

Os processos convencionais de tratamento de águas contaminadas por pesticidas englobam processos físico-químico e/ou biológicos.

1.4.1.1 PROCESSOS FÍSICOS

Os tratamentos físicos são caracterizados por processos de:

Separação de fase: sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação.

Transição de fase: destilação, evaporação, cristalização.

Transferência de fase: adsorção, *air-stripping*, extração por solventes.

Separação molecular: hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa, diálise.

De um modo geral, os processos citados permitem uma depuração dos efluentes. Entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase. Nesta nova fase, embora o volume seja significativamente reduzido, continua persistindo o problema, pois os poluentes encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados^[4].

1.4.1.2 PROCESSOS BIOLÓGICOS

Os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais utilizados, uma vez que permite o tratamento de grandes volumes de efluentes, visando converter compostos orgânicos tóxicos em CO₂ e H₂O ou CH₄ e CO₂ com custos relativamente

baixos. Os processos biológicos consistem na destruição ou transformação dos poluentes utilizando-se principalmente fungos e bactérias. Apesar de ser considerada uma técnica de menor impacto ao meio ambiente, sob condições normais ocorre de forma bastante lenta, além de necessitar de um longo período de adaptação. Um outro fator limitante é que, nem todos os tipos de compostos podem ser tratados desta maneira, pois apresentam alta toxicidade frente aos microrganismos ^[4].

Em muitos processos onde se utiliza um tratamento biológico, deve haver uma etapa de pré-tratamento utilizando uma oxidação química a fim de produzir intermediários que são mais facilmente biodegradáveis^[4].

1.4.2 PROCESSOS ALTERNATIVOS DE TRATAMENTO

1.4.2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os POAs (Processos Oxidativos Avançados) têm-se destacado nos últimos anos como uma tecnologia alternativa ao tratamento de várias matrizes contaminadas com substâncias altamente tóxicas e resistentes, tais como os compostos organoclorados. A grande vantagem desses processos reside no fato de serem um tipo de tratamento **destrutivo**, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, mas sim, degradado através de uma série de reações químicas^[11-14].

Os POAs são tratamentos que se baseiam na formação de radicais, onde o mais importante é o radical hidroxila (**HO[·]**), altamente oxidante ($E^0=2,8V$) e capaz de reagir com, praticamente, todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos, levando-os à formação de intermediários mais biodegradáveis e muitas vezes à total mineralização,

ou seja, tendo como produtos finais do tratamento o CO₂, H₂O e/ou íons inorgânicos . Além disso, esta tecnologia também pode ser combinada com outros processos para reduzir o volume do material que requer um tratamento futuro.

Entre os processos oxidativos avançados, nosso interesse está na utilização do ozônio, seja utilizando O₃/UV , O₃/H₂O₂ , O₃/H₂O₂/UV ou somente O₃^[11-14].

1.5 OZÔNIO

1.5.1 HISTÓRICO

Os primeiros indícios de conhecimento do ozônio datam de 1781, quando seu odor característico foi detectado pela primeira vez, mas somente em 1867 sua fórmula química (O₃) foi reconhecida. Em 1886, foi descoberta a propriedade mais marcante do ozônio, seu potencial de desinfecção. Mais tarde, estudos constataram que se tratava de um gás com alto poder oxidante, cerca de 3.120 vezes mais rápido, 20 vezes mais eficiente e 100 vezes mais solúvel que o cloro e que, com isso, seria capaz não só de promover a desinfecção pela oxidação dos microorganismos (bactérias, protozoários, etc), mas também de oxidar compostos como fenol, cianeto, metais pesados e orgânicos. Essas observações promoveram o uso do ozônio em diversas aplicações como, por exemplo, o tratamento de efluentes^[15-20].

1.5.2 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO OZÔNIO

O ozônio é uma forma alotrópica do oxigênio, mas apresenta diferentes propriedades físicas e químicas. Do ponto de vista estrutural a molécula do ozônio

consiste em três átomos de oxigênio dispostos na forma angular de acordo com a seguinte estrutura ressonante (**Figura 3**). As formas 1 e 4 na (**Figura 3**) são as que apresentam a maior contribuição, caracterizando-se por um dos átomos de oxigênio terminais apresentar seis elétrons, isso define a natureza eletrofílica de um grande número de reações com compostos orgânicos e inorgânicos^[21-27].

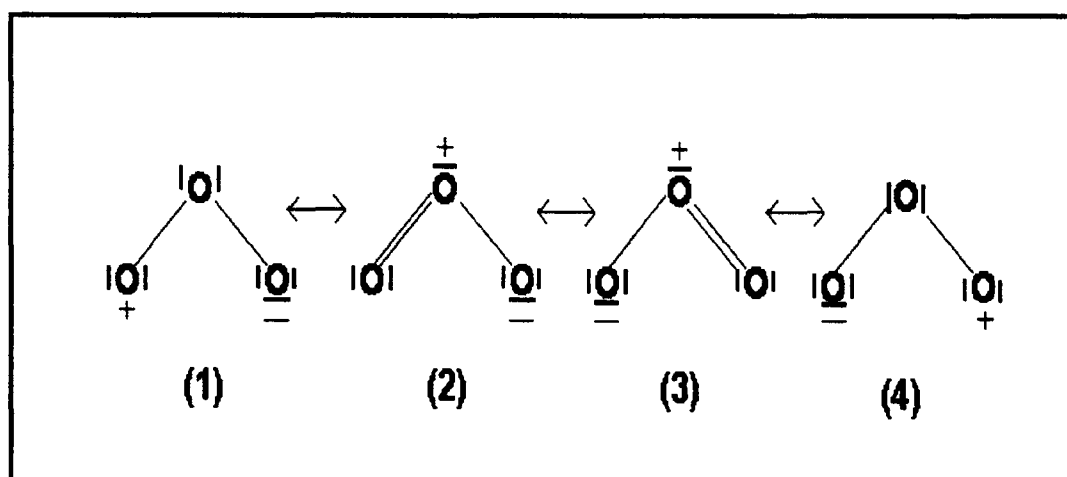


Figura 3. Estrutura ressonante do ozônio ^[21-27]

O seu poder oxidante é somente excedido pelo flúor e radicais hidroxila HO•, de vida curta **Tabela 1**. Uma característica física muito importante é sua solubilidade. Em água é aproximadamente 13 vezes mais solúvel do que oxigênio e como já foi mencionado 100 vezes mais solúvel que o cloro.

Tabela 1: Potencial padrão de redução^[21-27]

POTENCIAL DE REDUÇÃO	
ESPÉCIE	E°(v)
Flúor	3,06
Radical Hidroxila	2,80
Ozônio	2,08
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato de Potássio	1,70
Cloro	1,36

O ozônio pode oxidar de maneira direta ou indireta. Na oxidação direta a molécula de ozônio reage diretamente com outras moléculas orgânicas ou inorgânicas através de reações de adição eletrofílica (**Figura 4**). O ataque eletrofílico pela molécula de ozônio pode ocorrer em átomos que carreguem uma densidade de carga negativa (N, P, O ou carbonos nucleofílicos) ou às duplas ou triplas do tipo carbono-carbono, carbono-nitrogênio e nitrogênio-nitrogênio^[21-27].

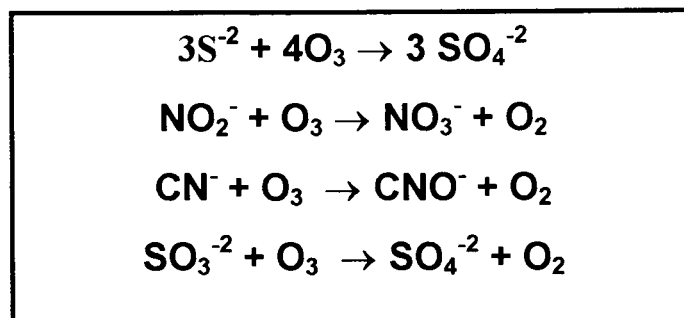


Figura 4. Alguns exemplos de oxidação direta com ozônio^[21-27].

Na oxidação indireta, o ozônio pode reagir via radical livre (principalmente HO•) que é gerado pela decomposição do ozônio (**Figura 5**).

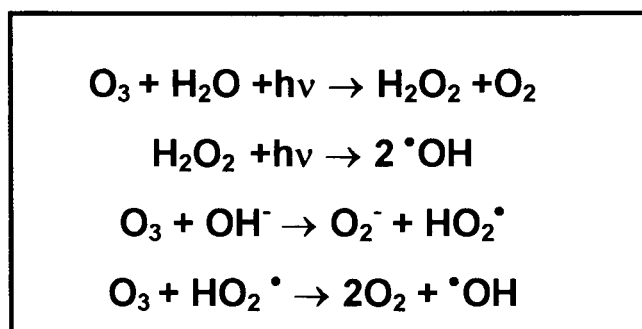


Figura 5. Reações de decomposição do ozônio formando espécies radicalares^[21-27]

Os radicais secundários formados durante estas reações podem reagir com o ozônio ou outros solutos.

O radical hidroxila HO• é um oxidante poderoso e não seletivo podendo reagir através de três mecanismos: (1) Abstração de hidrogênio; (2) Transferência de elétrons; (3) Adição radicalar. A (**Figura 6**) mostra os mecanismo de reação do radical hidroxila HO•^[21-27].

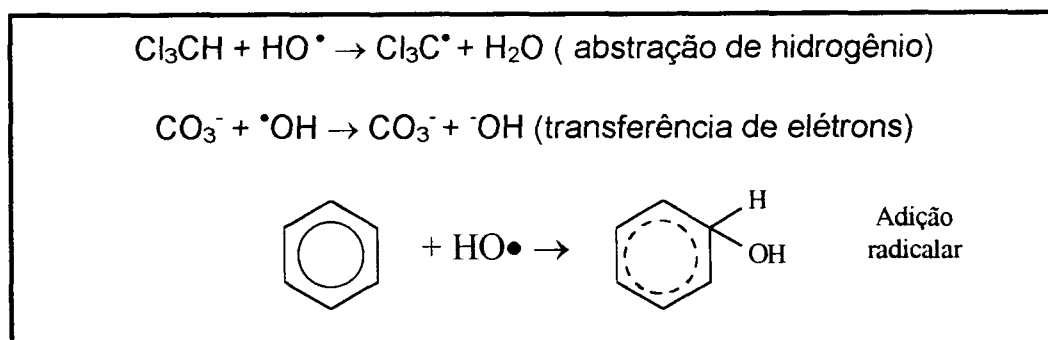


Figura 6. Tipos de reações iniciadas pelo radical hidroxila ^[21-27].

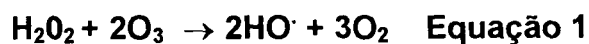
Desta forma, em função da sua não seletividade o emprego do ozônio via indireta é muito mais versátil, sendo a tendência apresentada na literatura recente ^[21-27].

1.5.3 SISTEMAS COMBINADOS COM OZÔNIO

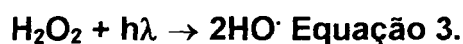
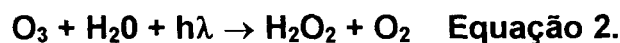
Vários agentes têm sido empregados para melhorar a eficiência e o desempenho das oxidações por ozônio ^[28-32]. Entre eles temos:

1.5.3.1 SISTEMA CATALÍTICO: a ativação do ozônio ocorre por metais de transição (Fe, Mn, Ni, Co, Zn, Ag, Cr) em solução ou através de catálise heterogênea com metais de várias formas (sais ou metais reduzido, óxidos sólidos, metal suportado ou depositado) ^[28-32].

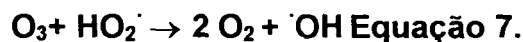
1.5.3.2 SISTEMA O₃/H₂O₂: Neste sistema, ocorre uma interação entre ozônio e peróxido de hidrogênio gerando radical hidroxila através de um mecanismo de cadeia radicalar^[28-32]. A reação global pode ser representada pela equação:



1.5.3.3 SISTEMA O₃/UV: O radical hidroxila HO• é gerado a partir da irradiação UV sobre o ozônio, na presença de água. Outras espécies oxidantes também são geradas, as quais podem conduzir à oxidação de substratos orgânicos via ataque indireto^[28-32].



1.5.3.4 SISTEMA O₃/H₂O₂/UV: Este é um método muito eficiente, levando a completa mineralização de poluentes em tempo relativamente curto. É considerado o método mais eficaz para tratamento de efluentes^[28-32]. As reações para esse sistema são apresentadas a seguir:



1.5.4 GERAÇÃO DO OZÔNIO

Dentre os diferentes processos utilizados para a geração de ozônio temos: (1) fotólise; (2) eletrólise direta na água; (3) descarga por efeito corona, sendo este último o mais difundido e utilizado em praticamente todos os ozonizadores disponíveis comercialmente ^[33-41].

Neste método, o ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial alternada (aproximadamente 7000 a 15000V) (**Figura 7**). Isto causa a dissociação do oxigênio, sendo a formação do ozônio consequência da recombinação de espécies radicalares de oxigênio, com molécula de oxigênio presentes no sistema. O rendimento deste processo varia entre 1 a 4% (m/m) e entre 6 a 14% (m/m) para sistemas alimentados por ar ou oxigênio, respectivamente ^[33-41]. As reações que ocorrem entre os eletrodos estão representadas na **equação 9**.

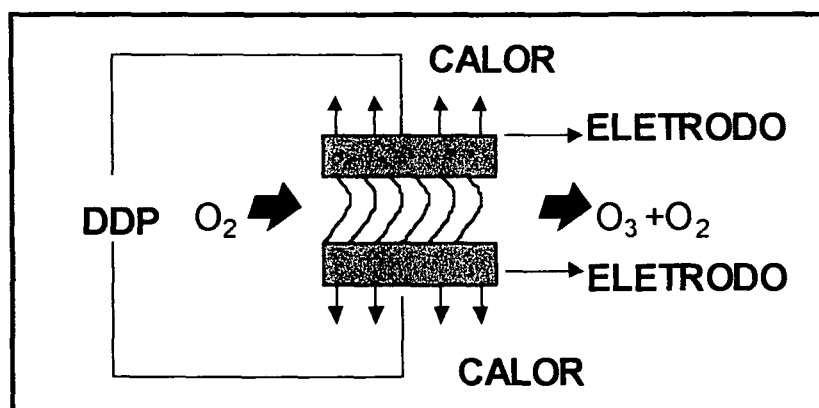
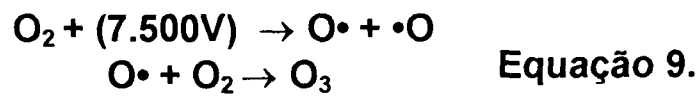


Figura 7. Geração de ozônio por efeito corona ^[33-41].



1.5.5 VANTAGENS DA TECNOLOGIA OZÔNIO

Em função de sua versatilidade o campo de aplicação do ozônio é grande. As principais vantagens dessa tecnologia são^[15-25]:

- É produzido no local, sem transporte ou armazenagem de produtos químicos;
- Oxida e dissocia compostos orgânicos não-biodegradáveis;
- Mata todas as bactérias, vírus, fungos e algas;
- Não é afetado e nem afeta o pH da água;
- O ozônio não usado se decompõe lentamente em oxigênio;
- Baixo custo.

Entre as principais aplicações temos: tratamento de água de superfície, tratamento de poços artesianos, tratamento de efluentes, tratamento de ar, na agricultura e indústria de alimentos, bebidas etc.

2. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar a eficiência do uso de Processos Oxidativos Avançados, neste caso o O_3 , O_3/UV , O_3/H_2O_2 , $O_3/UV/H_2O_2$ na remediação de águas contaminadas com pesticidas organoclorados.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construção e otimização do sistema de ozonização;
- Testes de degradação de compostos orgânicos (pesticidas), em especial **(2,4-D)** Ácido 2,4-diclorofenoxiacético, **(Diuron)** N-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetiluréia;
- Avaliação cinética, dos processos de maior eficiência, utilizando-se as técnicas analíticas disponíveis: carbono orgânico total (TOC); cloretos; fenóis totais toxicidade aguda e avaliação qualitativa utilizando (CLAE).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 GERAÇÃO DE OZÔNIO

O ozônio foi gerado a partir de oxigênio puro, utilizando-se um ozonizador em escala de laboratório, construído conforme descrito abaixo:

O tubo de Berthelot (**Figura 8**) parte central do ozonizador, é constituído de 2 tubos de vidro neutro cilíndricos de 350 mm de comprimento, dispostos concêntricamente com um espaço anular de 20 mm por onde se faz passar o gás. O tubo interno é preenchido com água destilada e fechado com uma rolha de polipropileno. Uma barra cilíndrica de aço inox com $\frac{1}{4}$ de polegada de diâmetro foi utilizada como eletrodo interno, perfurando-se a rolha na posição central e se estendendo a 3 cm do fundo do tubo. Uma grade de aço inox recobrimdo toda a superfície do tubo exterior foi usada como eletrodo externo e ligada a terra. A grade foi construída a partir de uma chapa de tamanho apropriado, na qual foram realizadas perfurações com 10 mm de diâmetro, espaçados 30 mm entre si^[39].

No eletrodo interno soldou-se um fio condutor com isolamento para alta voltagem (em nosso caso foi utilizado um cabo para ligação de velas em motores de automóveis) que foi ligado a um dos terminais do transformador. Foi realizado o mesmo procedimento para o eletrodo externo. O esquema básico do ozonizador pode ser visto na (**Figura 9**) Para se obter a alta voltagem necessária utilizou-se um transformador para luminosos a neon (7500V – 30mA)^[39].

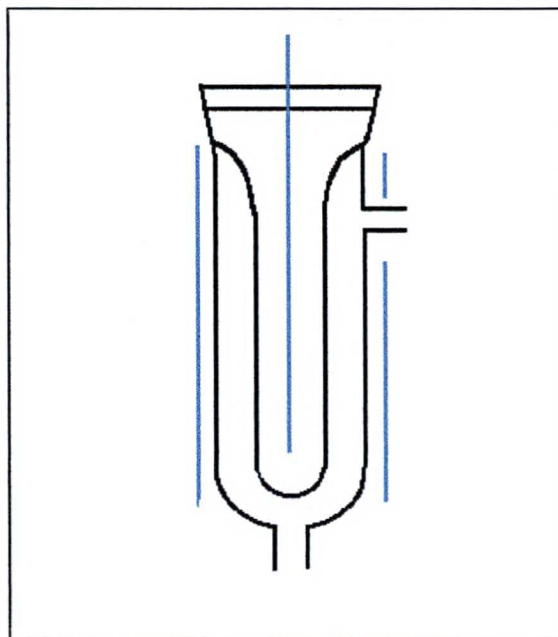


Figura 8. Tubo de Berthelot ; Entrada de O_2 pela parte inferior e saída de O_2 e O_3 pela superior; em azul eletrodo interno e externo

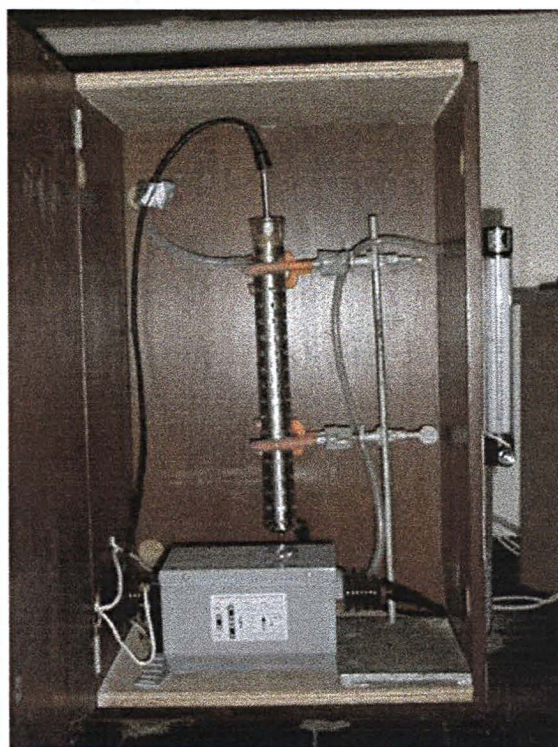


Figura 9. Esquema do ozonizador.

3.2 SISTEMA DE OZONIZAÇÃO

O sistema utilizado para geração de ozônio foi montado conforme descrito por ref.^[39]. Na montagem do sistema de ozonização foi utilizado um cilindro de oxigênio, para armazenar o gás O_2 a ser utilizado no experimento. A vazão de entrada do gás no sistema foi controlada por uma válvula agulha e também um tubo secante para eliminar a umidade do gás. Logo após, temos o ozonizador que irá produzir gás ozônio para o reator. Saindo do reator foi conectado o medidor de bolhas para determinar a vazão ideal de trabalho do gás O_2 . Após o medidor de bolhas temos frasco lavador para eliminar o excesso de ozônio e em seguida é feito o descarte da solução de lavagem. A **(Figura 10)** ilustra o sistema de ozonização.

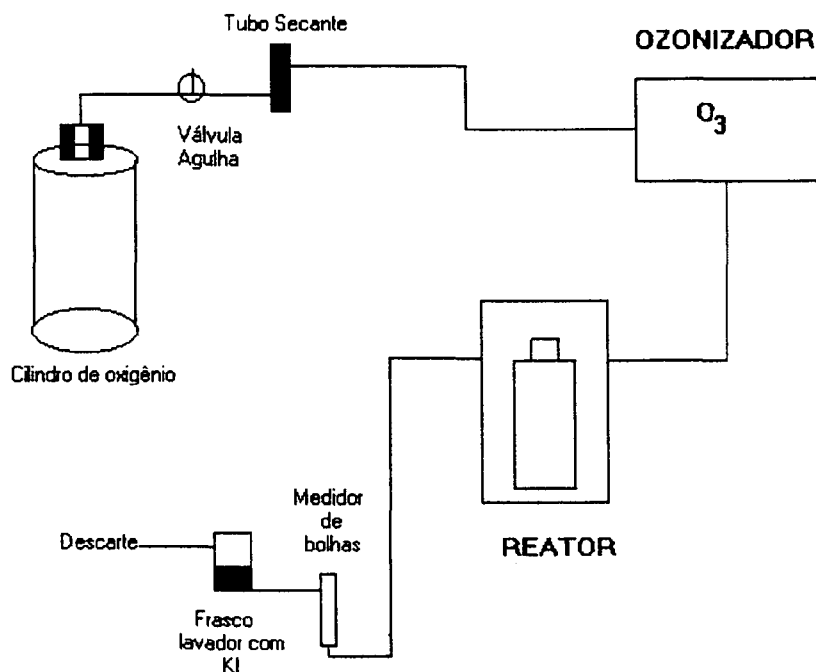
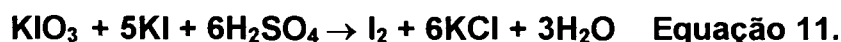
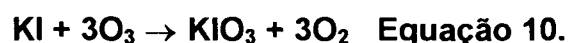


Figura 10. Diagrama esquemático do sistema de ozonização

3.3 MEDIDA DA QUANTIDADE DE OZÔNIO PRODUZIDA PELO SISTEMA

O método utilizado para determinar a quantidade de ozônio produzido foi iodométrico. Este método depende da transferência de massa e das características do reator. A produção de ozônio foi determinada utilizando-se dois frascos lavadores (A e B) conectados em série na saída do reator (**Figura 11**). Cada frasco continha 200 mL de iodeto de potássio (KI 2%). O Iodeto de Potássio é oxidado pelo ozônio para iodato, sendo a quantidade de KIO_3 formado proporcional a concentração de ozônio. O tempo da ozonização foi de 10 min. Em seguida as soluções dos frascos A e B foram transferidas para dois Beckeres. Foi adicionado a cada becker 10 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 1mol.L⁻¹) e em seguida a solução foi titulada com tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$, 0.0025 mol.L⁻¹) até o desaparecimento da cor amarela. Após essa etapa foi adicionado 1 mL de solução indicadora (amido) e titulando-se até o desaparecimento da cor azul. As reações a seguir exemplificam o método^[42-43].



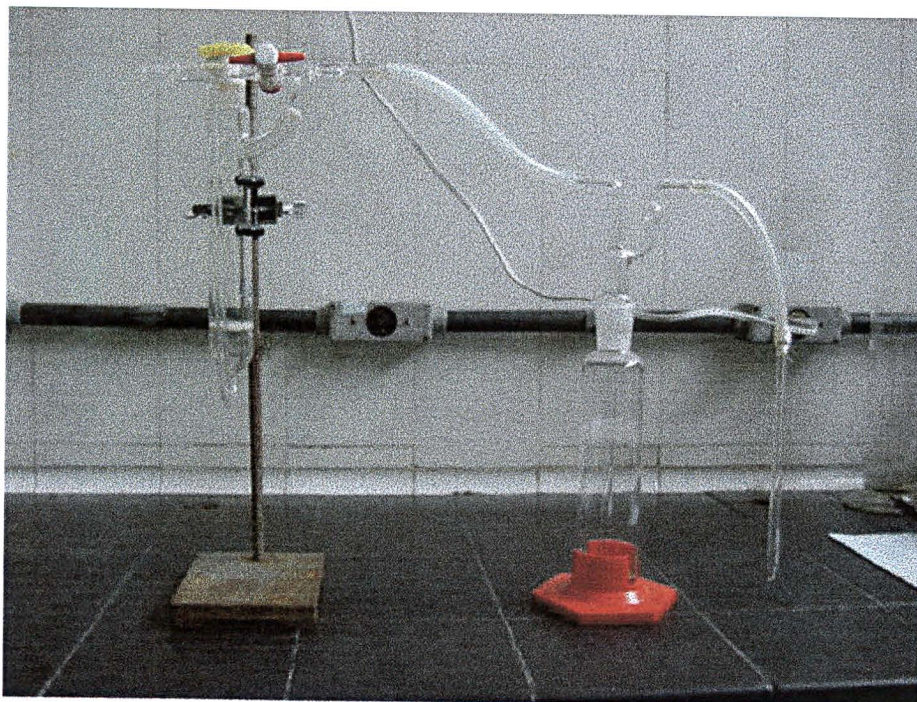


Figura 11. Reator e frasco lavador utilizado para medir quantidade ozônio produzida pelo sistema.

Cálculos:

$$\text{Ozônio mg/min} = \frac{(A + B) \times C \times 24}{t}$$

Onde: **A** = volume gasto (mL) de (Na₂S₂O₃) para titular frasco A

B = volume gasto (mL) de (Na₂S₂O₃) para titular frasco B

C = concentração do (Na₂S₂O₃) em mol.L⁻¹

t = tempo de ozonização (min)

3.4 OZONIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE PESTICIDAS

Os pesticidas Diuron e 2,4-D foram adquiridos junto a ALDRICH®. As soluções de pesticidas de concentração (30 mg.L^{-1}) foram submetidas a ozonização segundo condições de pH, Vazão e H_2O_2 pré-determinadas pelo planejamento fatorial e utilizando os sistemas O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. A temperatura foi sempre ambiente. O reator utilizado foi tubular de 400 mL de capacidade com dispersor de vidro sinterizado liberando o gás na base do reator (**Figura 11**). O volume de amostra ozonizado foi de 300 mL.

3.5 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Em todos os casos, alíquotas de amostras ozonizadas foram retiradas em tempos convenientes conforme planejamento fatorial e submetidas à análise, utilizando-se as técnicas descritas a seguir:

3.5.1 ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

Os espectros de absorção na região do ultravioleta (200-350 nm) e no visível (700nm) foram obtidos em espectrofotômetro S-1150 SINCO, utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

3.5.2 DETERMINAÇÃO DE FENÓIS TOTAIS

A determinação de fenóis totais foi realizada segundo o método padrão, fundamentado na reação de Folin-Cioacalteau. Em 2,0 mL de amostra adicionaram-se 1,5 mL de água destilada, 500 μL de tampão carbonato-tartarato (solução 200g.L^{-1}

de carbonato de sódio e 12 g.L^{-1} de tartarato de sódio) e $50 \mu\text{L}$ do reagente de Folin-Cioacalteau. Deixou-se a solução em repouso por 30 minutos e mediu-se o valor de absorvância em 700 nm ^[44].

3.5.3 DETERMINAÇÃO DE CLORETOS

A determinação de cloretos foi realizada segundo o método de Mohr. Em um erlenmeyer de 100 mL adicionou-se 10 mL da amostra, diluindo-se com aproximadamente 10 mL de água. Em seguida, foi adicionado o indicador, aproximadamente 2,0 mL de K_2CrO_4 $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, e titulou-se com solução padrão de AgNO_3 ($0,0141 \text{ mol.L}^{-1}$)^[45].

3.4.4 DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL

As determinações de carbono orgânico total foram realizadas através do método da oxidação catalisada a alta temperatura, empregando-se um analisador de carbono total, marca Shimadzu, modelo TOC 5000A. Através deste método a amostra é homogeneizada, e uma microporção é injetada numa câmara de reação aquecida, contendo platina adsorvida sobre óxido de alumínio. A água é vaporizada e o carbono da amostra é oxidado a CO_2 , sendo quantificado por meio de um analisador de infravermelho não dispersivo. O carbono inorgânico é medido injetando-se a amostra numa câmara de reação que contém ácido fosfórico, sob estas condições o carbono inorgânico é convertido a CO_2 e quantificado de maneira semelhante á descrita acima. O carbono orgânico total é então obtido por diferença^[46].

3.5.5 ENSAIO DE TOXICIDADE

A toxicidade aguda foi avaliada através de bio-ensaio, utilizando-se a bactéria *Escherichia coli* como microrganismo teste. A técnica está fundamentada na inibição do processo respiratório da bactéria, quando a cultura é submetida a um agente estressante. O teor de CO₂ produzido no processo respiratório é determinado condutometricamente, utilizando-se um sistema de análise por injeção em fluxo^[47].

3.5.6 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

Os cromatogramas foram obtidos em um cromatógrafo líquido marca SHIMADZU LC-10AD, utilizando-se **Coluna** (Marca-Hypersil) modelo: Thermo Hypersil de 15 cm de comprimento, 4,6mm de diâmetro e tamanho de partícula 5 micrômetros. Coluna de octadecil silano C₁₈; **Fase móvel** acetonitrila:água, 30:70 (v/v); vazão 1ml/min; injetor automatizado; detector com rede de fotodiodos) modelo:SPD-M10Aup da Shimadzu. **Programa de aquisição de dados:** Class-LC10 versão 1.64A da Shimadzu Corporation^[48-52].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MONTAGEM E OTIMIZAÇÃO DO EQUIPAMENTO PARA OZONIZAÇÃO

A montagem do equipamento se deu no interior de uma capela com exaustão, para evitar qualquer tipo de acidente decorrente de inalação do gás (ozônio). Em geral, o odor característico de ozônio é detectável em concentrações da ordem de 0,01 a 0,05 mg . L⁻¹, sendo que níveis superiores provocam irritação de mucosas oculares, nasais e garganta.

A necessidade de otimização do sistema torna-se importante, pois existem variáveis que devem ser controladas para uma maior eficiência do equipamento e para obter medidas de concentração ou quantidade de ozônio reprodutíveis. Estudou-se alguns fatores que influenciam na quantidade e na concentração de ozônio gerado pelo ozonizador. Entre esses fatores tem-se a variação de temperatura, o fluxo de gás (O₂) e a voltagem aplicada ao aparelho.

O controle da temperatura tem fundamental importância, devido ao processo de transferência de calor. Essa energia empregada entre os eletrodos se converte em calor (aproximadamente 80%), sendo necessário um resfriamento do sistema para não comprometer a eficiência do equipamento. A temperatura foi monitorada mediante uso de um termômetro no interior do tubo de Berthelot. Observou-se que não houve variações significativas durante a operação do sistema, registrando-se temperaturas entre 24 e 26 °C. Uma vez que o ozônio decompõe-se em temperaturas superiores a

40°C, constatamos que esta variação da temperatura não interfere na eficiência do processo.

A vazão de entrada do gás oxigênio no gerador deve ser ajustada entre 10 e 15 (± 1) L de $O_2 \cdot h^{-1}$. Esse intervalo deve ser mantido, pois vazões fora desta faixa apresentam problemas de perda de carga, o que afeta diretamente a transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida. Esse fato está relacionado com a resistência à passagem de gás pela placa porosa, diminuindo sensivelmente a sua vazão na entrada do reator^[21].

Em virtude da necessidade de um ajuste na vazão de entrada do gás oxigênio foi realizado um estudo para verificar a reprodutibilidade da vazão de O_2 no sistema. Para isso foram necessários vários ensaios. A metodologia adotada consiste em determinar a vazão do gás em um intervalo de 1 hora, fazendo a leitura nos tempos 0, 2, 5, 10, 15, 30, 45, 60 min, que foi o tempo utilizado para realizar as cinéticas de degradação.

A **Figura 12** mostra o estudo da reprodutibilidade da vazão de O_2 no sistema. Foram realizados vários ensaios, onde cada um foi realizado em dias diferentes. Os valores apresentados são a média dos vários ensaios para cada tempo pré-determinado. Podemos observar, que tanto para o nível inferior 10(± 1) L de $O_2 \cdot h^{-1}$ quanto para o superior 15(± 1) L de $O_2 \cdot h^{-1}$, há uma certa reprodutibilidade dos valores. Os valores da vazão no decorrer do tempo estão muito próximos do valor ideal, apresentam uma variação de $\pm 0,50$ e assim não ultrapassam os limites permitidos. Com isso podemos deduzir que a produção de ozônio equivale à vazão constante de entrada de O_2 no gerador ao longo do tempo.

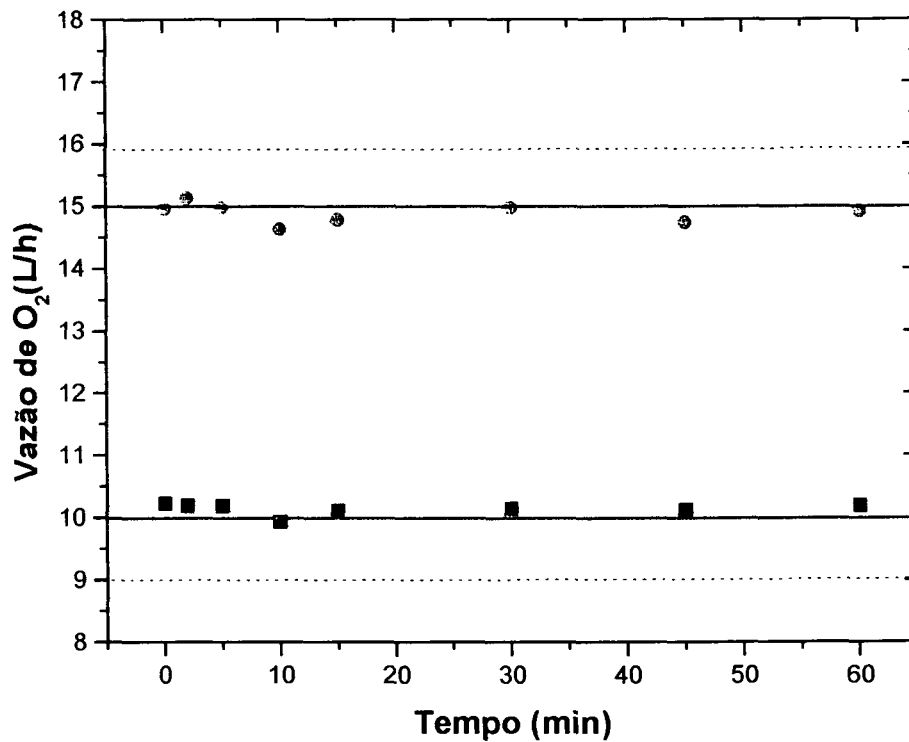


Figura 12. Estudo da reprodutibilidade da vazão de O₂ em 10 e 15(±1) L.h⁻¹

4.2 MEDIDA DA PRODUÇÃO DE OZÔNIO

A taxa de produção de ozônio pelo sistema, utilizando-se uma vazão de oxigênio de 15 L.h⁻¹, foi de aproximadamente 0,2 g.h⁻¹, após um período de 10 minutos de estabilização. Levando-se em consideração a eficiência de geradores em escala de laboratório e o volume de trabalho permitido pelo reator, a quantidade de ozônio produzida mostra-se adequada para os objetivos desse trabalho. A vantagem de

construir um equipamento como este, está no fato de ser de baixo custo (aproximadamente três vezes menor do que os ozonizadores comerciais) e apresentar um rendimento na produção de ozônio compatível com os processo de degradação em estudo.

4.3 DEGRADAÇÃO DO (2,4D) ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO

4.3.1 SISTEMA DE ADIÇÃO DIRETA DE OZÔNIO (O₃)

Inicialmente, os dois principais parâmetros experimentais (pH e vazão de entrada de oxigênio) foram otimizados, utilizando-se um sistema de planejamento fatorial de experimentos^[53]. Os resultados obtidos através do estudo de otimização por sistemas de planejamento fatorial (2² com ponto central), são apresentados na forma de uma representação geométrica na **(Figura 13)**. A eficiência do processo, em relação à degradação de 2,4-D, foi monitorada por espectroscopia UV-VIS, avaliando-se a redução do sinal característico centrado em 216 nm **(Figura 14)**.

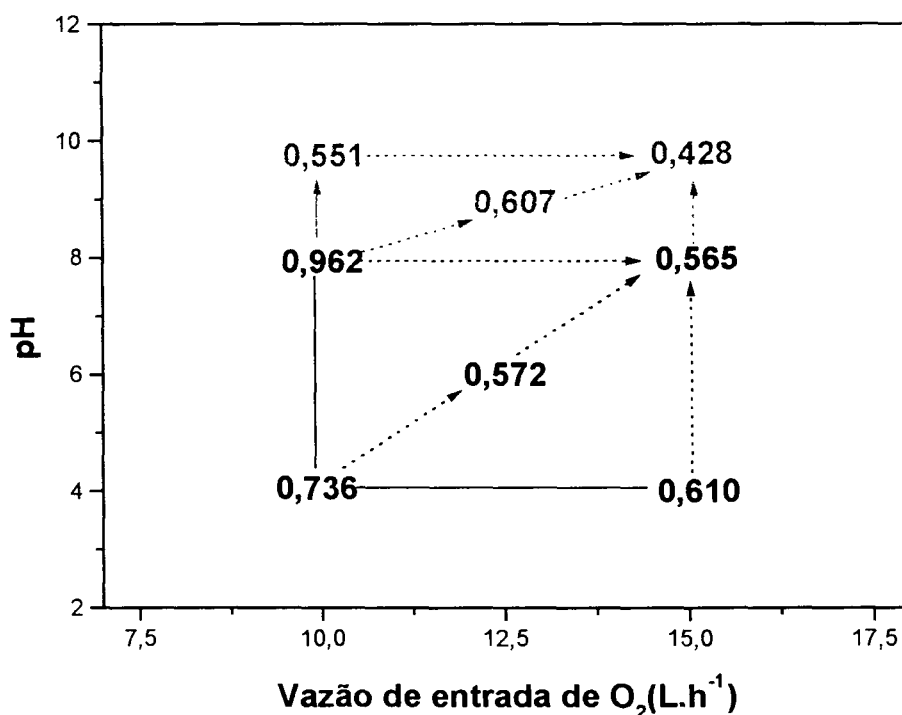


Figura 13. Planejamento fatorial 2² para otimização do sistema O₃/2,4D;

Volume de solução 2,4D:50 mL; tempo de reação: 2 min; Resposta em (Abs/Abs₀).

No primeiro planejamento fatorial em preto, o pH foi estudado entre os limites 4 e 8 (com ponto central em 6), enquanto que a vazão de oxigênio foi variada entre 10 e 15 (com ponto central em 12,5 L/h). A partir dos resultados observados, é possível calcular os efeitos principais para pH e vazão, os quais correspondem a +0,091 e -0,261, respectivamente. Um valor positivo do efeito de pH indica que uma maior degradação pode ser alcançada em valores maiores de pH, e que um valor negativo do efeito da vazão de oxigênio implica melhores condições de degradação, recorrendo-se ao uso de vazões maiores. Em função destes resultados, as melhores condições de degradação

estariam dadas pela combinação: nível superior de pH(8) e nível superior de vazão de oxigênio (15 L.h^{-1}). No entanto, um resultado ainda melhor pode ser observado na combinação de níveis superiores. Este fato pode ser explicado pela existência de uma forte interação entre as variáveis, fato que é caracterizado por um elevado valor de efeito de segunda ordem (pH x vazão: $-0,136$).

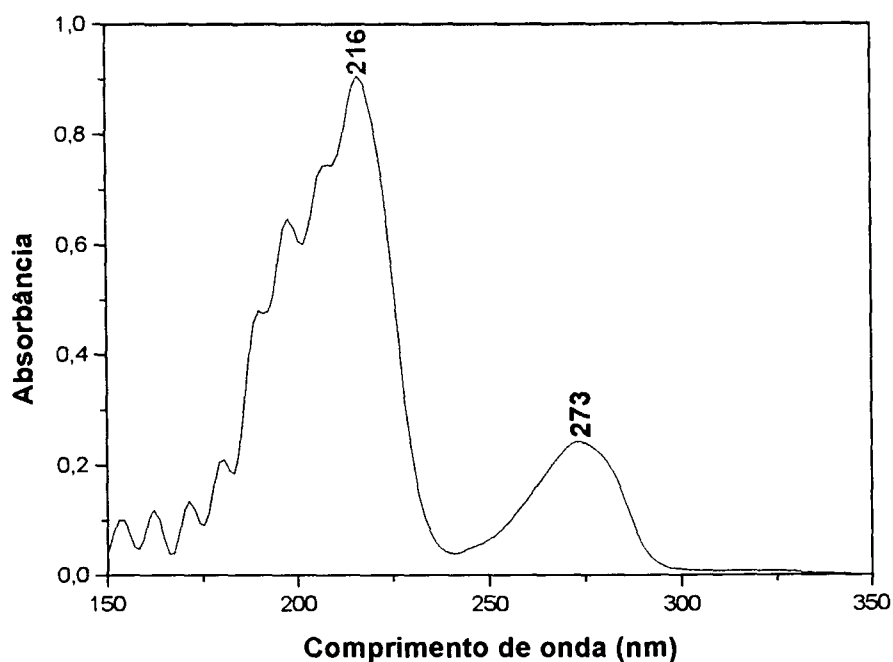


Figura 14. Espectro UV-VIS característico de soluções aquosas de 2,4D concentração 30 mg.L^{-1} ; sinais característicos centrados em 216 e 273 nm

Verificada a tendência preliminar do sistema um segundo planejamento foi desenvolvido (em azul), avançando na região de maior alcalinidade. Na interpretação geométrica (**Figura 13**) podemos observar que a melhor condição de trabalho,

determinada pela maior redução de absorbância, está representada pela condição pH 10 e vazão de oxigênio de 15 L.h⁻¹.

Posteriormente, estudos cinéticos do processo de degradação foram realizados, tanto nas condições previamente otimizadas (pH 10 e vazão de oxigênio de 15 L.h⁻¹), como em pH 4 e vazão de oxigênio de 15 L.h⁻¹, que corresponde ao pH natural de uma solução aquosa do pesticida 2,4D. Utilizando-se o máximo de absorção em (216 nm) apresentado na região ultravioleta (**Figura14**), obtiveram-se os resultados apresentados na (**Figura 15**).

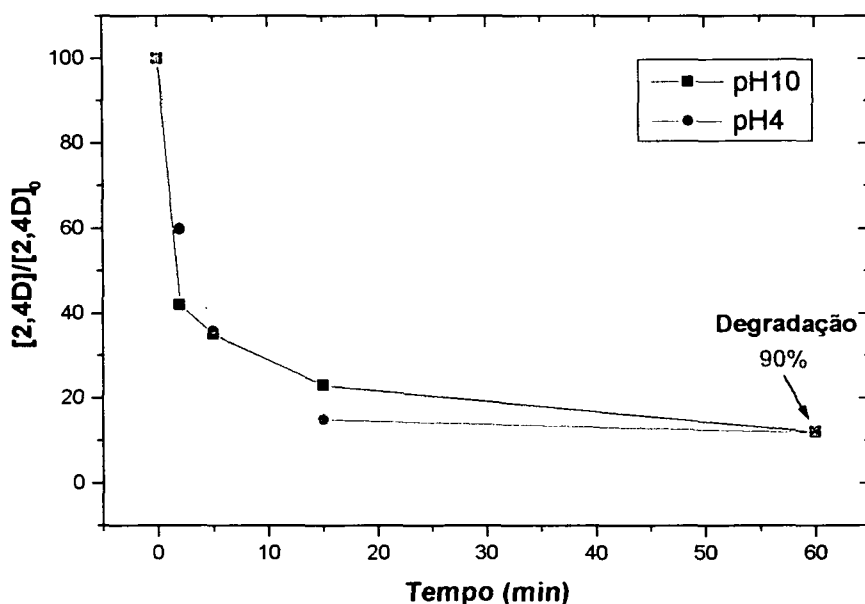


Figura 15. Estudo cinético de degradação do sistema O₃/2,4D;

volume de solução 300 mL e concentração 30 mg.L⁻¹;

vazão de O₂ 15 L.h⁻¹

Neste estudo, diferenças significativas entre ambas condições foram observadas, somente nos primeiros tempos de tratamento (degradação de 60% em pH 10 e 40% em pH 4, para um tempo de 2 min). Posteriormente, os processos se equivalem, atingindo uma degradação da ordem de 90% em tempos de 60 min.

Levando-se em consideração a natureza química do processo, o monitoramento de formas fenólicas torna-se fundamental. Neste estudo (**Figura 16.**), observou-se um aumento significativo de estruturas fenólicas nos primeiros tempos de tratamento e uma diminuição progressiva no decorrer do mesmo. Em função da molécula de 2,4D não apresentar caráter fenólico, o retorno do teor de fenóis totais aos níveis registrados no tempo zero, indica que não existe acúmulo deste tipo de espécies, em nenhum dos valores de pH.

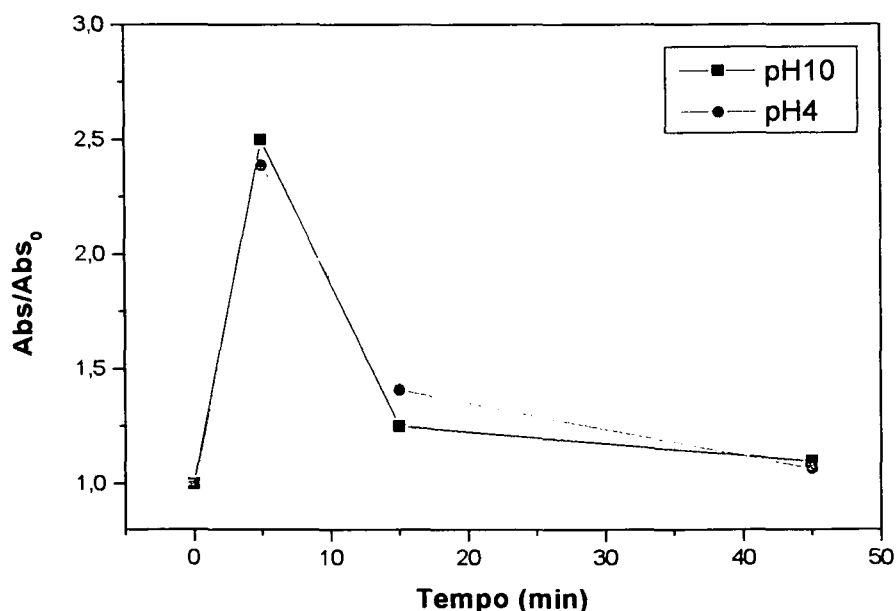


Figura 16. Monitoramento do processo de degradação através de fenóis totais O₃/2,4D; resposta: absorvância medida em 700 nm (Abs/Abs₀).

O processo de degradação pode também ser monitorado por meio da avaliação da concentração de íons cloretos (**Figura 17**), liberados da molécula de pesticida. Os resultados obtidos neste estudo, talvez sejam a principal evidência de mecanismos de degradação diferenciados para valores diferentes de pH. Tal como esperado, o meio alcalino, favorecendo o mecanismo indireto de degradação, levando a uma maior eficiência de degradação.

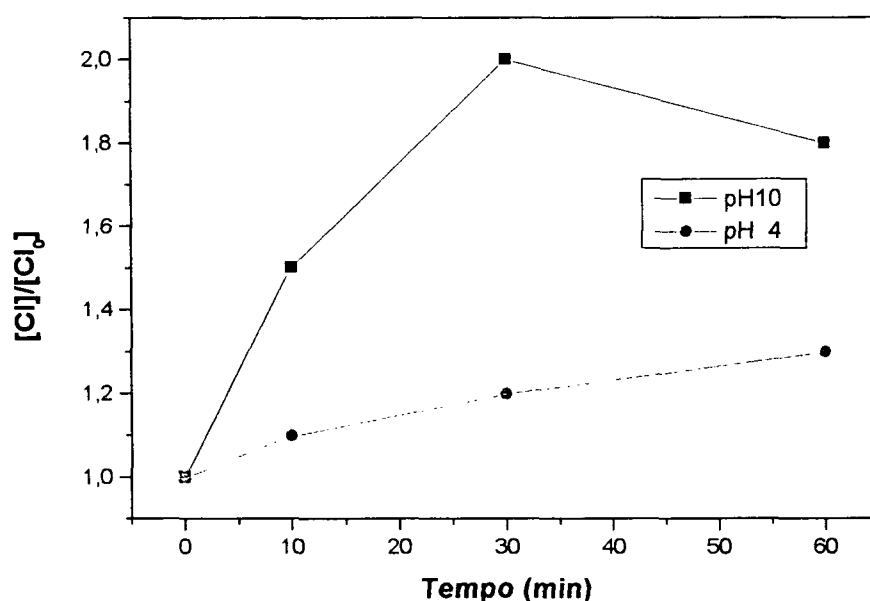


Figura 17. Monitoramento de Íons Cloreto do processo de degradação sistema $O_3/2,4D$; resposta $[Cl^-]/[Cl^-]_0$

A formação de espécies transientes de maior toxicidade que o composto de partida não é uma novidade em processos oxidantes como o aqui estudado. Desta forma, além de se monitorar a degradação do substrato em estudo, a avaliação da

toxicidade aguda torna-se fundamental. Neste estudo, constatou-se que soluções aquosas do pesticida provocam, na concentração estudada, inibição da ordem de 20% no crescimento do microorganismo teste (**Figura 18.**) Em pH 4, a toxicidade é reduzida aproximadamente 75% nos primeiros momentos do tratamento, toxicidade residual que se mantém praticamente constante até o final do processo. Em pH 10, o perfil é completamente diferente. Nesta condição observa-se um aumento significativo do parâmetro monitorado o que, confirma a presença de intermediários tóxicos. Em se tratando de um processo altamente oxidante, a formação de intermediários transientes com estruturas diferenciadas explica o efeito tóxico. Entretanto, a evolução deste parâmetro não deve estar relacionada com outro tipo de interferente. Uma vez que o perfil da curva de inibição é bastante próximo ao da geração de cloreto, então a liberação de cloreto não influencia o equilíbrio de solubilidade do CO_2 .

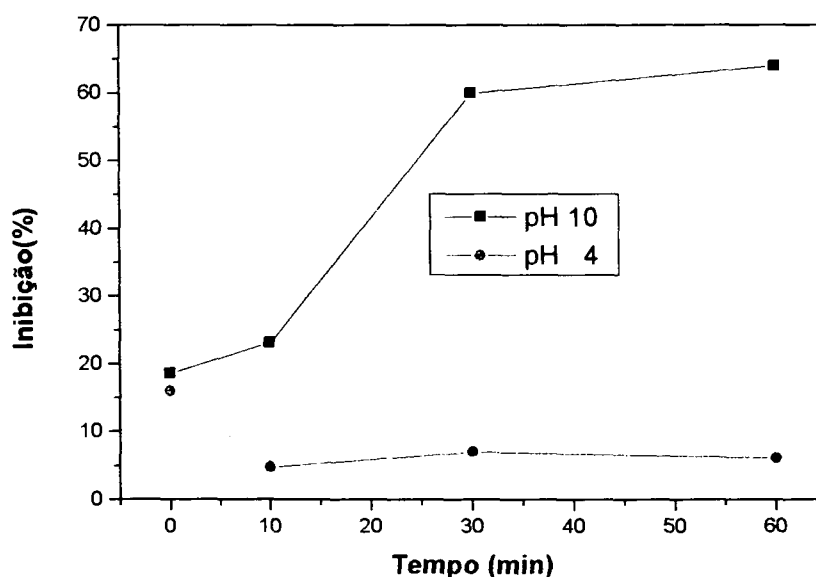


Figura 18. Evolução da toxicidade aguda do sistema $\text{O}_3/2,4\text{D}$; frente a bactéria *E.coli*.

4.3.2 SISTEMA DE ADIÇÃO DE OZÔNIO COMBINADO COM RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (O₃/UV)

Dentre os processos oxidativos avançados fundamentados em ozonização, o processo combinado O₃/UV tem sido um dos mais explorados, principalmente em função do significativo aumento da capacidade de mineralização propiciada pela radiação ultravioleta. A fotólise do ozônio em meio aquoso produz, dentre outros intermediários reativos, o H₂O₂, que por sua vez pode reagir com a radiação UV, ou mesmo com O₃, para formar quantidades adicionais de radical hidroxila (HO[•]).

As melhores condições de trabalho para aplicação deste processo combinado foram estudadas por planejamento fatorial (2²), cuja representação geométrica é apresentada na **(Figura 19.)**. Neste sistema, não existe uma marcada interdependência entre as variáveis, o que permite concluir que as melhores condições de degradação estejam representadas por baixos valores de pH e elevadas vazões de oxigênio. O fato de melhor eficiência ser observada em meio ácido é um indicativo de mudanças no mecanismo de reação, em relação ao sistema apenas ozonizado. Levando-se em consideração o fato da reação indireta de ozônio ser favorecida em meio alcalino, a melhor eficiência observada em meio ácido evidencia um mecanismo de degradação diferenciado, provavelmente fundamentado na ação direta do ozônio.

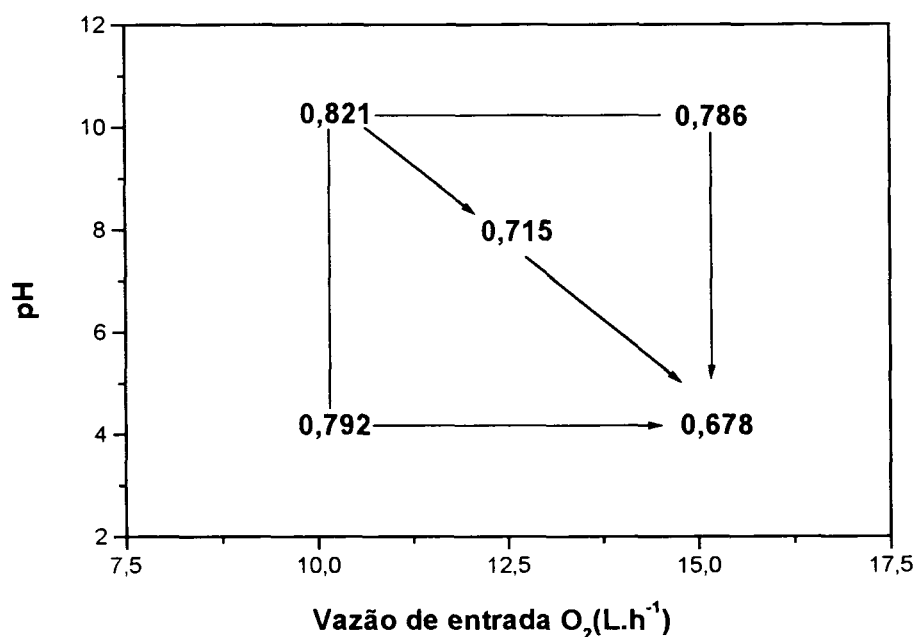


Figura 19. Planejamento fatorial 2^2 para otimização do sistema $O_3/UV/2,4D$; volume de solução 2,4D:50 mL; tempo de reação: 2 min; Resposta em (Abs/Abs_0) .

Diferentemente do esperado, o sistema assistido por radiação ultravioleta apresentou uma cinética de degradação menos favorável, em relação ao processo de ozonização (**Figura 15.**), e pouco diferenciada para ambos valores de pH ensaiados (**Figura 20.**). Para um tempo de 2 min, observaram-se degradações de 30% em pH 4 e 20% em pH 10. Posteriormente, os processos se equivalem, atingindo uma degradação da ordem de 80% em tempos de 45 min.

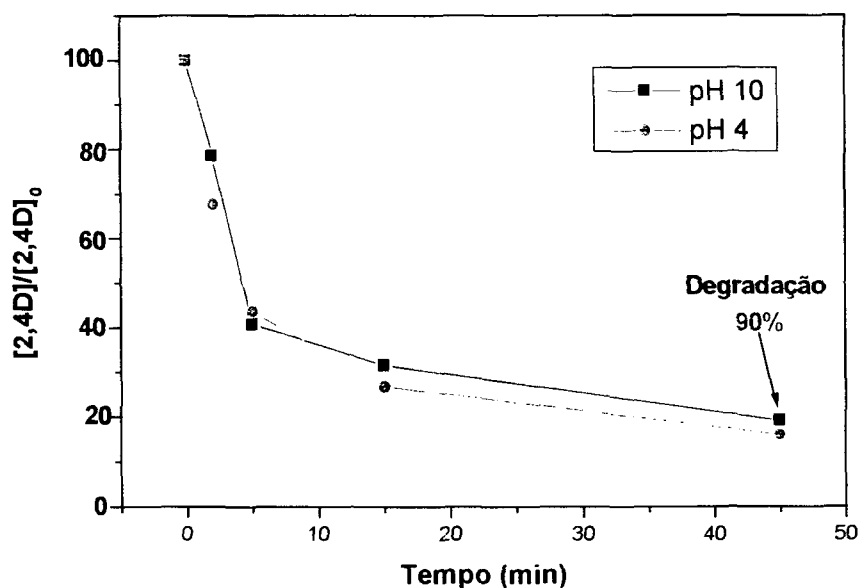


Figura 20. Estudo cinético de degradação sistema O₃/UV/2,4D ;

volume de solução 2,4D 300 mL e concentração 30 mg.L⁻¹; vazão O₂ 15 L.h⁻¹

A Figura 21 representa o monitoramento de possíveis intermediários de degradação, onde o objetivo é analisar a formação de compostos fenólicos. É evidente que no tempo de 5 minutos temos uma grande quantidade de intermediários em meio ácido e alcalino. Entretanto na condição de pH ácido ocorre uma variação maior na formação de intermediários. Em meio ácido sabemos que o ozônio tem uma velocidade de autodecomposição menor do que em meio alcalino. Sendo assim há uma maior evidência de estar ocorrendo uma oxidação direta.

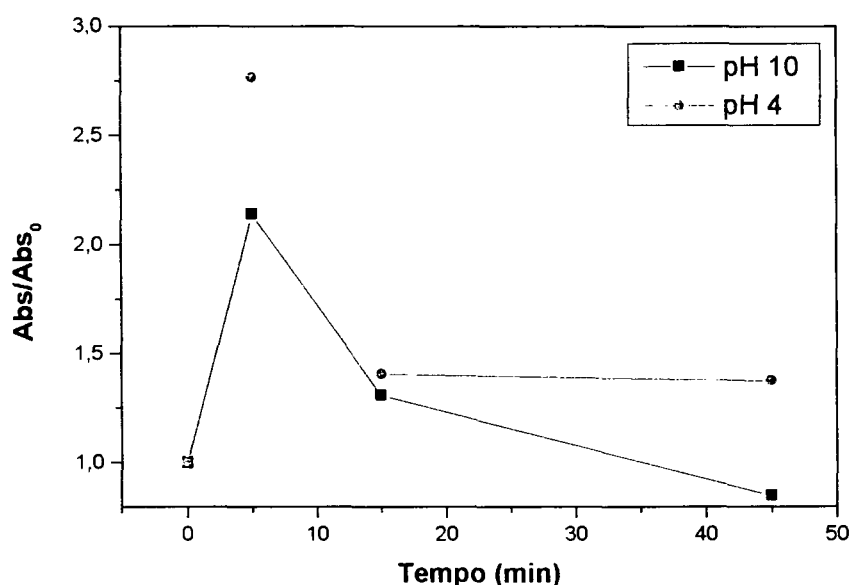


Figura 21. Monitoramento do processo de degradação através de fenóis totais sistema O₃/UV/2,4D; resposta: absorvância lida a 700 nm (Abs/Abs₀).

A liberação de íons cloreto também é evidente neste processo combinado. Entretanto, quando se comparam os processos de ozonização (**Figura 17.**) e ozonização combinada com radiação UV (**Figura 22.**), observam-se resultados bastante diferentes. No primeiro caso, observa-se uma rápida estabilização no processo de liberação de cloreto, enquanto que no segundo, a formação de cloreto é mantida alcançando níveis bastante superiores (aproximadamente 7 vezes). O fato da atividade frente à liberação de cloreto ser bastante diferenciada, mesmo quando a formação de intermediários fenólicos é comparável (**Figuras 17. e 22.**), sugere novamente a existência de mecanismos bastante diferentes. A evolução da toxicidade aguda durante o decorrer do processo em estudo é apresentada na (**Figura 23.**).

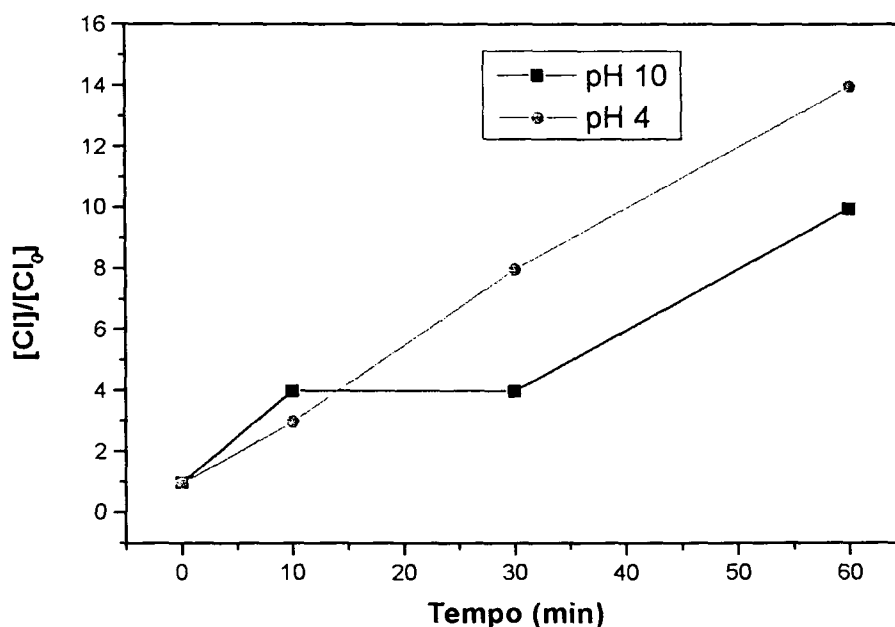


Figura 22. Monitoramento de Íons Cloreto do processo de degradação sistema $O_3/UV/2,4D$; resposta $[Cl]/[Cl_0]$

Nas duas condições ensaiadas observa-se uma significativa diminuição do parâmetro em questão, mesmo na presença de elevadas concentrações de cloreto. É interessante salientar que um pico de inibição pode ser observado em aproximadamente 10 min de tratamento em pH 4. Este pico coincide com um máximo na produção de espécies de caráter fenólico (**Figura 21.**), que cujo surgimento deve depender a manifestação de toxicidade.

A determinação do carbono orgânico total (**Figura 24.**) foi realizada com o intuito de verificar a eficiência do sistema O_3/UV na mineralização da matéria orgânica já que apresentou os menores níveis de toxicidade. Podemos observar que o sistema reduz o carbono orgânico total (TOC), com maior eficiência em pH alcalino.

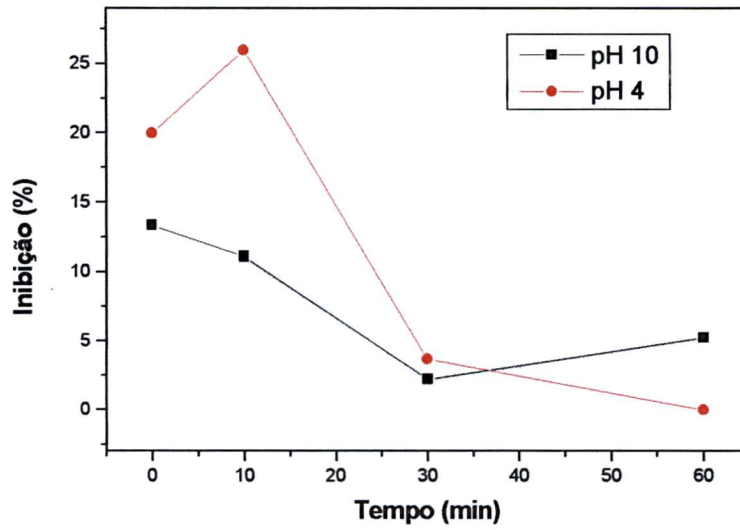


Figura 23. Evolução da toxicidade aguda sistema O₃/UV/2,4D frente a bactéria *E.coli*.

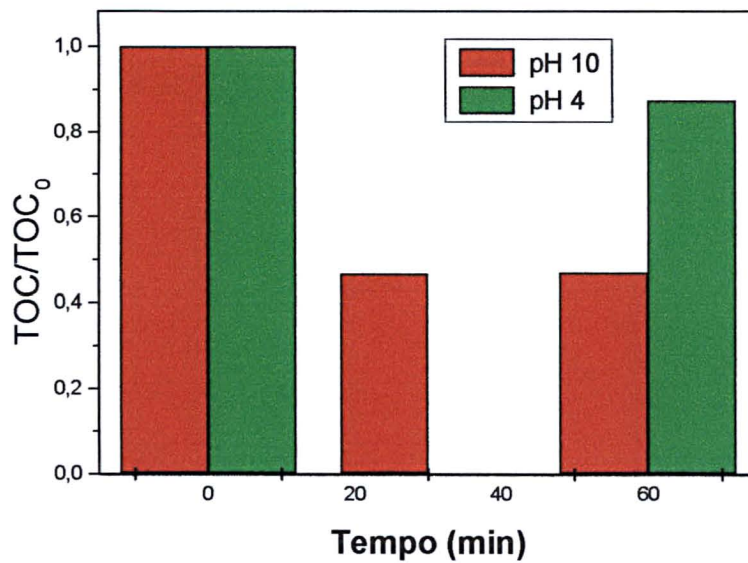


Figura 24. Carbono Orgânico Total sistema O₃/UV/2,4D;
tempo inicial zero min; tempo total 60 min; vazão de O₂ 15 L.h⁻¹

4.3.3 SISTEMA DE ADIÇÃO DE OZÔNIO COMBINADO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (O_3/H_2O_2)

Normalmente, a resposta utilizada nos estudos preliminares de otimização corresponde à redução da banda característica do composto em estudo à 216 nm. Desta vez, algumas modificações foram introduzidas, devido à elevada absorção do H_2O_2 na região de máximo apresentada pelo pesticida. Sendo assim, a resposta utilizada no estudo via planejamento fatorial correspondeu à concentração de cloretos (**Figura 25.**) e isto significa que quanto maior a presença de íons cloretos no meio mais eficiente é o sistema.

A **Figura 25.** mostra o planejamento fatorial utilizado para determinar as condições ideais de trabalho (concentração de íons cloretos expressa em $mg.L^{-1}$). A interpretação geométrica do planejamento mostra claramente que a eficiência do processo é independente do volume utilizado de peróxido de hidrogênio. Por outro lado, uma significativa melhora na eficiência do processo pode ser verificada em elevados valores de pH. Sendo assim, as condições selecionadas para estudos subsequentes foram pH 8 e volume de peróxido de 50 μL . Isto, para uma vazão de oxigênio fixada em 15 $L.h^{-1}$.

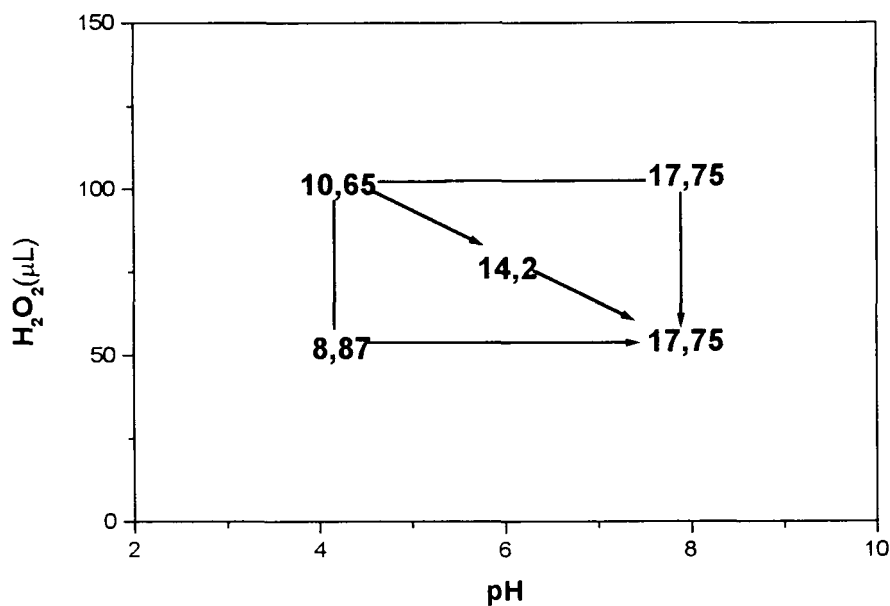


Figura 25. Planejamento fatorial 2² para otimização do sistema O₃/H₂O₂/2,4D ;

volume de solução 2,4D:50 mL ; tempo de reação: 2 min;

Resposta em (mg.L⁻¹) de íons cloretos.

A **Figura 26.** Mostra o estudo cinético de degradação, onde a oxidação ocorre via processo direto, meio ácido, onde apresenta uma baixa eficiência de degradação, visto a pequena quantidade de íons cloretos liberado ao longo do processo. Em meio alcalino ocorre uma maior eficiência, oxidação indireta, onde radicais HO• atuam no processo de degradação.

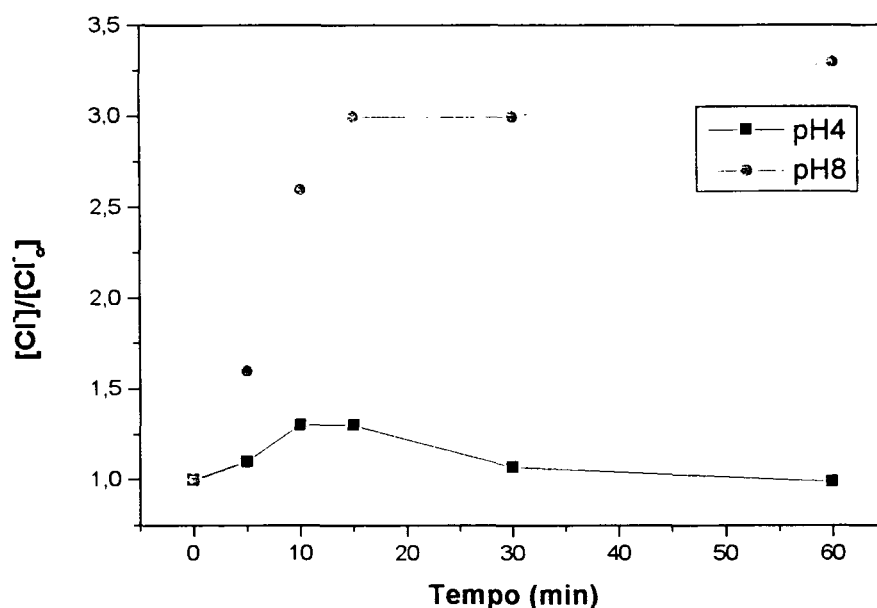


Figura 26. Estudo cinético de degradação sistema $O_3/H_2O_2/2,4D$;

volume de solução 2,4D 300 mL e concentração 30 mg.L^{-1} ; vazão O_2 15 L.h^{-1}

A formação de intermediários fenólicos pode ser confirmada pelos resultados apresentados na **(Figura 27.)**, sem grandes diferenças para ambos pH ensaiados. Fica evidente que a formação de estruturas fenólicas ocorrem tanto no processo utilizando O_3 **(Figura 16.)** quanto O_3/UV **(Figura 21.)**. Entretanto a variável adicional (peróxido de hidrogênio) não causa aumento significativo na formação de compostos intermediários.

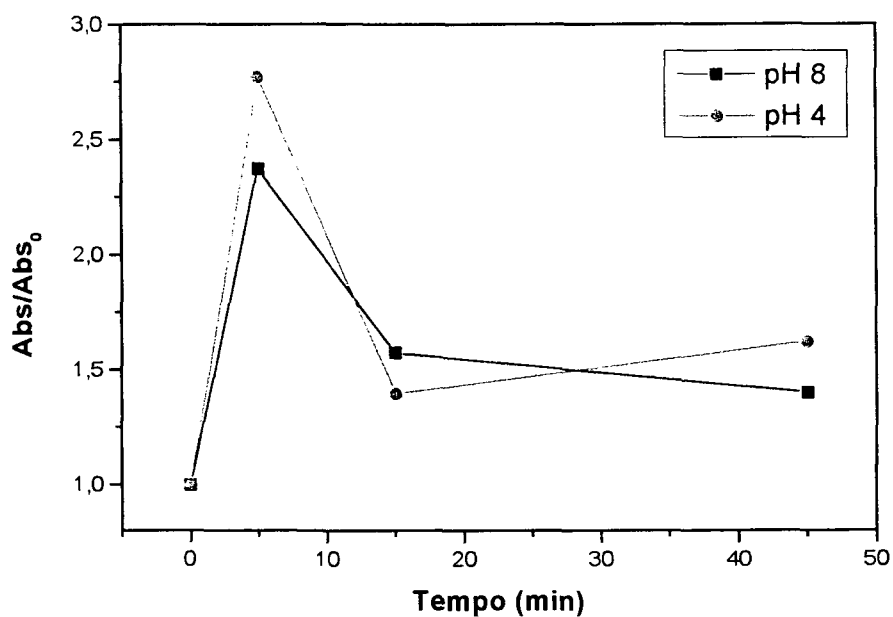


Figura 27. Monitoramento do processo de degradação através de fenóis totais sistema $O_3/H_2O_2/2,4D$; resposta: absorvância medida a 700nm (Abs/Abs_0).

As diferenças observadas no perfil de liberação de íons cloreto (**Figura 28.**) sugerem diferenças no mecanismo de degradação nas duas condições estudadas. Talvez, mais um indicativo das duas vias de reação (direta e indireta), com pouca participação do agente auxiliar (H_2O_2).

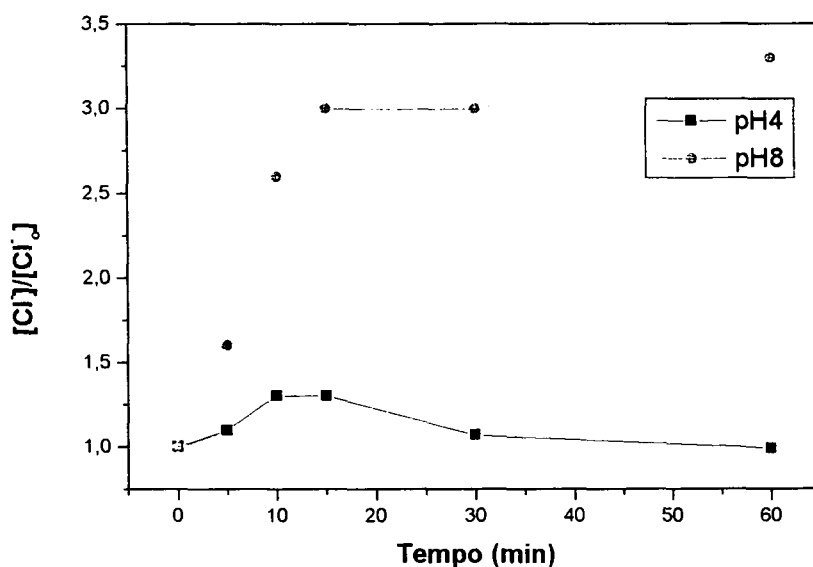


Figura 28. Monitoramento de Íons Cloreto do processo de degradação sistema $O_3/H_2O_2/2,4D$; resposta $[Cl]/[Cl_0]$

O surgimento de intermediários muito tóxicos para a bactéria utilizada como microorganismo teste foi observado em pH alcalino (**Figura 29.**). Essa diferença mostra também que temos duas vias de oxidação. A via que apresenta a menor toxicidade para esse sistema é a via direta em pH ácido. Nesse caso, ozônio molecular está sendo mais eficiente em relação ao processo indireto, aonde atuam radicais hidroxila (HO^\bullet). Fica evidente a grande versatilidade do ozônio, seja atuando via direta e indireta.

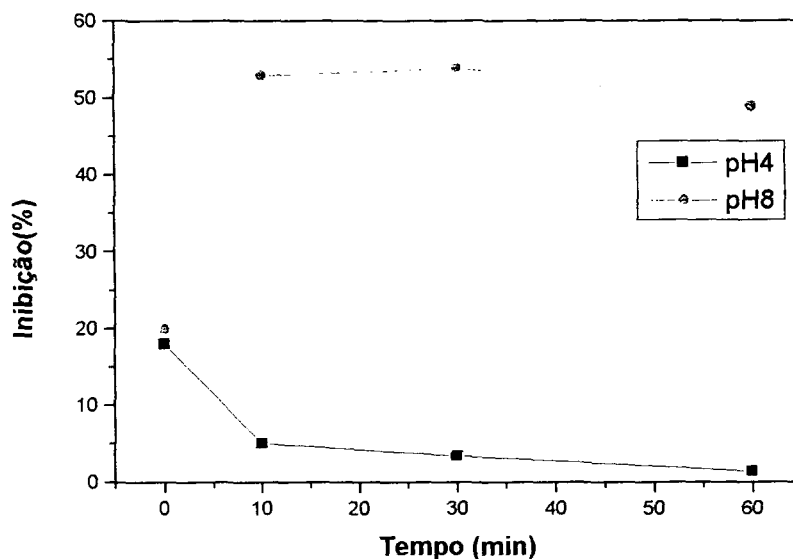


Figura 29. Evolução da toxicidade aguda O₃/H₂O₂ /2,4D; frente a bactéria *E.coli*.

4.3.4 SISTEMA DE ADIÇÃO DE OZÔNIO COMBINADO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (O₃/H₂O₂/UV)

Quando trabalhamos com processo combinado (O₃/H₂O₂/UV) a possibilidade que sua eficiência seja maior é justificada pela maior quantidade de radicais hidroxila (HO[•]) que são gerados. Entretanto um excesso pode causar menor eficiência devido as possíveis combinações entre radicais mais reativos.

Para o sistema O₃/H₂O₂/UV, utilizou-se como resposta para o planejamento fatorial a concentração de íons cloretos (Figura 30.). Temos também a mesma condição do sistema O₃/H₂O₂, ocorre a interferência da banda do peróxido de hidrogênio sobre a banda do pesticida (2,4D). A condição ideal para trabalho foi utilizando pH alcalino 8

(já visto que foi a melhor condição do sistema O_3/H_2O_2) peróxido de hidrogênio $200 \mu L$ e vazão $15 L.h^{-1}$. Trabalhar em pH alcalino torna-se mais interessante pois, além da velocidade de decomposição do ozônio ser maior, a presença de um maior número de radicais hidroxila (HO^\bullet) favorece a degradação do substrato em estudo e das espécies transientes.

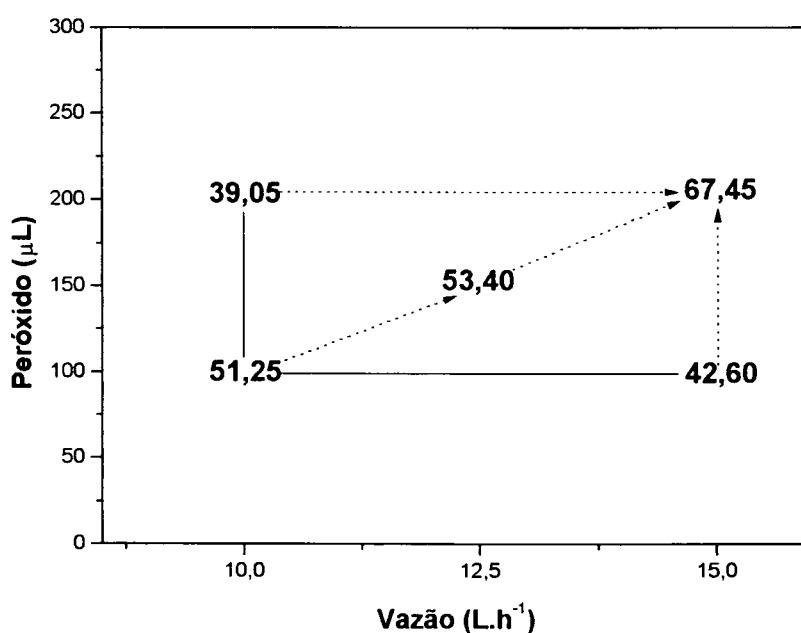


Figura 30 . Planejamento fatorial 2^2 para otimização do sistema $O_3/H_2O_2/UV/2,4D$; concentração $30 mg.L^{-1}$ volume: $50 mL$; tempo de reação: $2 min$; Resposta em $mg.L^{-1}$ de íons cloretos.

A cinética (**Figura 31.**) mostra que está ocorrendo uma competição pela melhor via de oxidação, mas as duas condições são extremamente favoráveis. A (**Figura 32.**) demonstra a formação de intermediários fenólicos, processo que é

favorecido em pH ácido. A tendência mostra que há um aumento significativo em pH 4, em decorrência da via de oxidação.

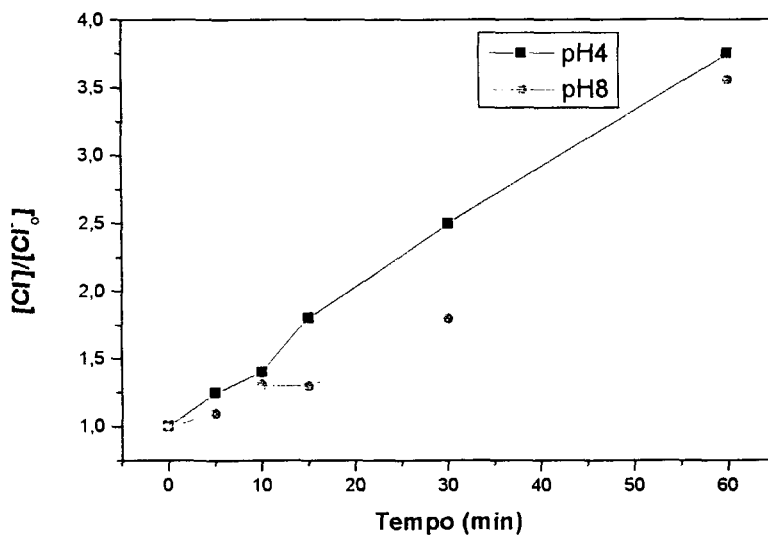


Figura 31. Estudo cinético de degradação $O_3/H_2O_2 /UV/2,4D$; volume de solução 2,4D 300 mL e concentração 30 mg.L^{-1} ; vazão O_2 15 L.h^{-1}

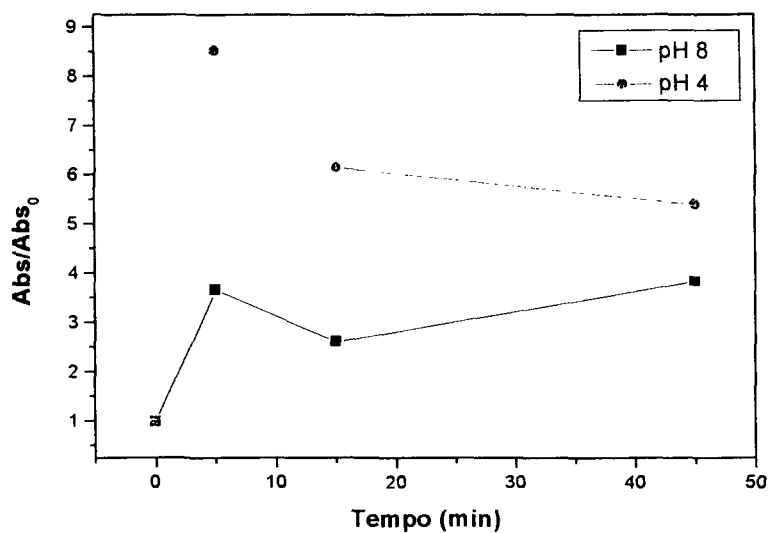


Figura 32. Monitoramento do processo de degradação através de fenóis totais sistema $O_3/H_2O_2 /UV /2,4D$; Resposta; absorvância lida a 700nm (Abs/Abs_0).

A liberação de íons cloretos (**Figura 33.**) também é evidente nesse processo combinado. Entretanto, quando comparamos com a (**Figura 22.**), observamos semelhanças entre os processos. Isso é um indicativo de que temos mecanismos muito parecidos quando ocorre o processo de degradação da molécula do pesticida.

As altas concentrações de intermediários fenólicos justifica a alta e constante toxicidade gerada pelo processo combinado $O_3/H_2O_2/UV$ ver (**Figura 34.**).

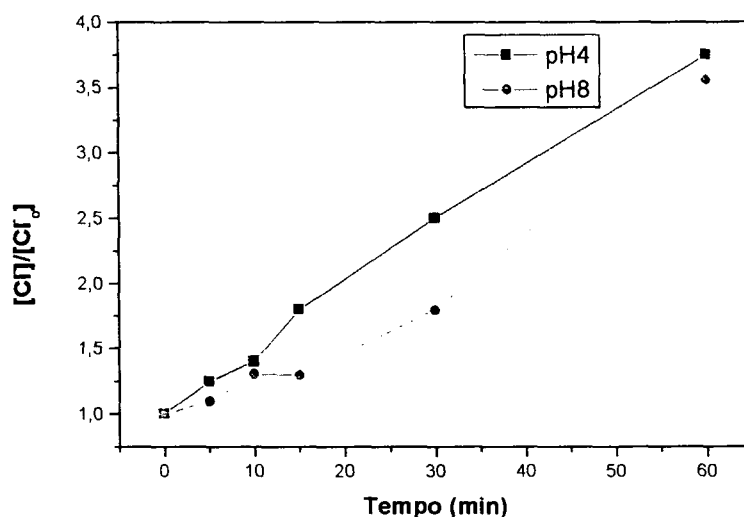


Figura 33. Monitoramento de Íons Cloreto do processo de degradação sistema $O_3/H_2O_2/UV/2,4D$; resposta; $[Cl^-]/[Cl_0]$.

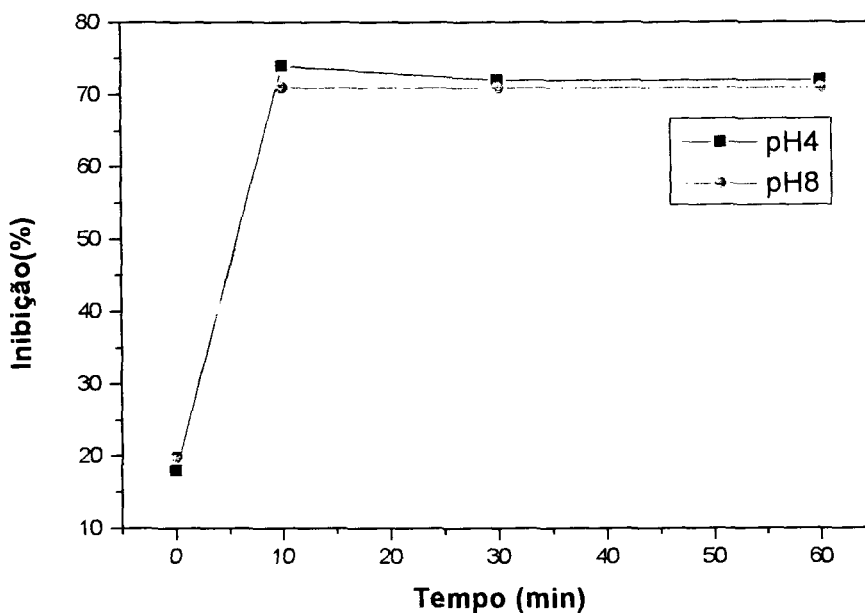


Figura 34. Evolução da toxicidade aguda O_3/H_2O_2 /UV/2,4D frente a bactéria E.coli.

Frente aos demais processos, é possível perceber que ao aumentar o nível de complexidade a toxicidade aumenta nas condições de pH 4 e 8.

A possibilidade do ozônio atuar em duas vias, ou seja mecanismo direto e/ou indireto torna esse POA muito versátil, pois independente do composto recalcitrante que esteja trabalhando ele irá atuar degradando esse composto.

4.4 DEGRADAÇÃO DO DIURON (N-(3,4-DICLOROFENIL)-N,N-DIMETILURÉIA)

4.4.1 SISTEMA DE ADIÇÃO DIRETA DE OZÔNIO (O₃).

Como já foi estabelecido nos estudos envolvendo **2,4D**, o parâmetro vazão de O₂ não foi previamente otimizado para os estudos envolvendo **Diuron**, admitindo-se que a melhor eficiência corresponde à vazão de 15 L.h⁻¹.

A eficiência do processo, em relação à degradação do **Diuron**, foi monitorada por espectroscopia UV-Vis, avaliando-se a redução do sinal característico centrado em 233,3 nm (**Figura 35.**).

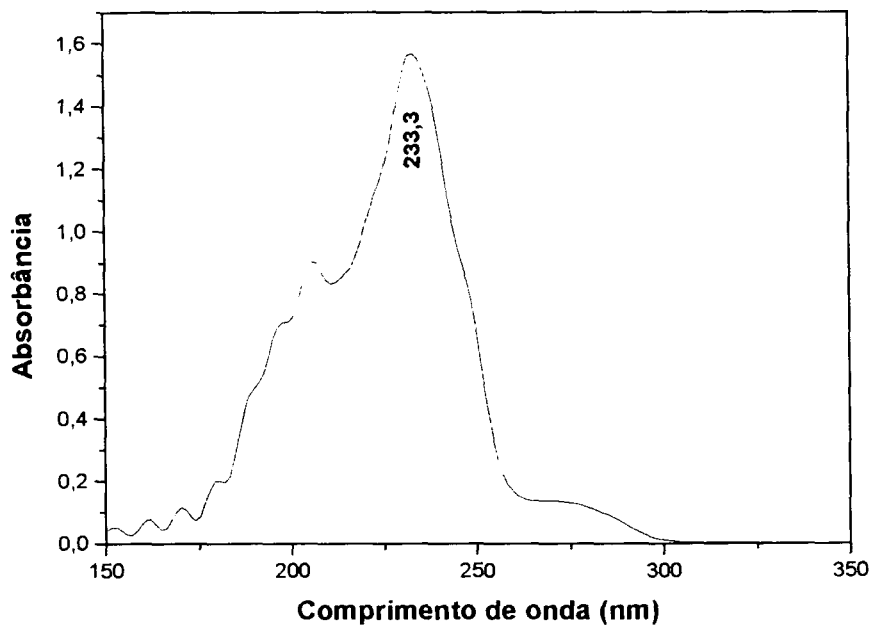


Figura 35. Espectro UV-Vis característico de soluções aquosas de diuron concentração 30 mg.L⁻¹; sinal característico centrado em (233,3 nm).

Inicialmente, o efeito do pH foi estudado entre os limites 6 e 10 (com ponto central em 8), enquanto que a vazão de oxigênio foi estabelecida em 15 L/h. A razão da

escolha para trabalhar em pH 6 está no fato de ser o pH natural de uma solução de Diuron em 30 mg.L^{-1} . Podemos ver através da redução de Abs/Abs_0 que a melhor condição está em pH 10 (**Figura 36.**).

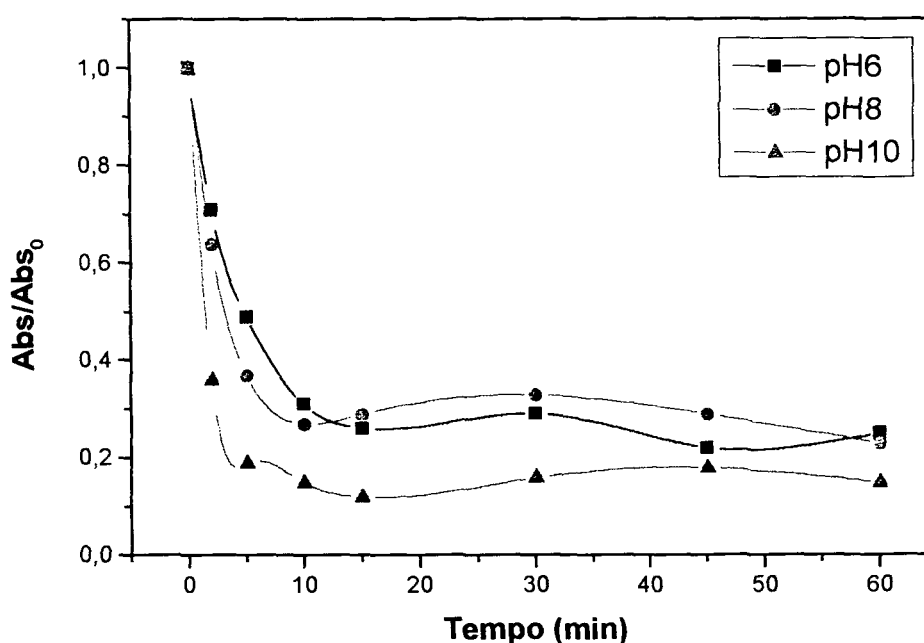


Figura 36. Otimização para degradação do sistema O_3 /diuron;
concentração diuron : 30 mg.L^{-1} ; volume: 50 mL ; tempo de reação: 2 min ;
Resposta em (Abs/Abs_0).

Posteriormente, estudos cinéticos do processo de degradação foram realizados (**Figura 37.**), tanto nas condições previamente otimizadas (pH 10), como em pH 6.

O estudo da cinética apresenta diferenças significativas em ambas condições estudadas, somente nos primeiros tempos de tratamento (degradação de 90% em pH

10 e 70% em pH 6, para um tempo de 15 min). Posteriormente, os processos se equivalem, atingindo uma degradação da ordem de 90% em tempos de 60 min. A velocidade de degradação em pH 10 é muito mais rápida, ou seja, a via de oxidação indireta é muito mais eficiente provocada por radicais HO[•].

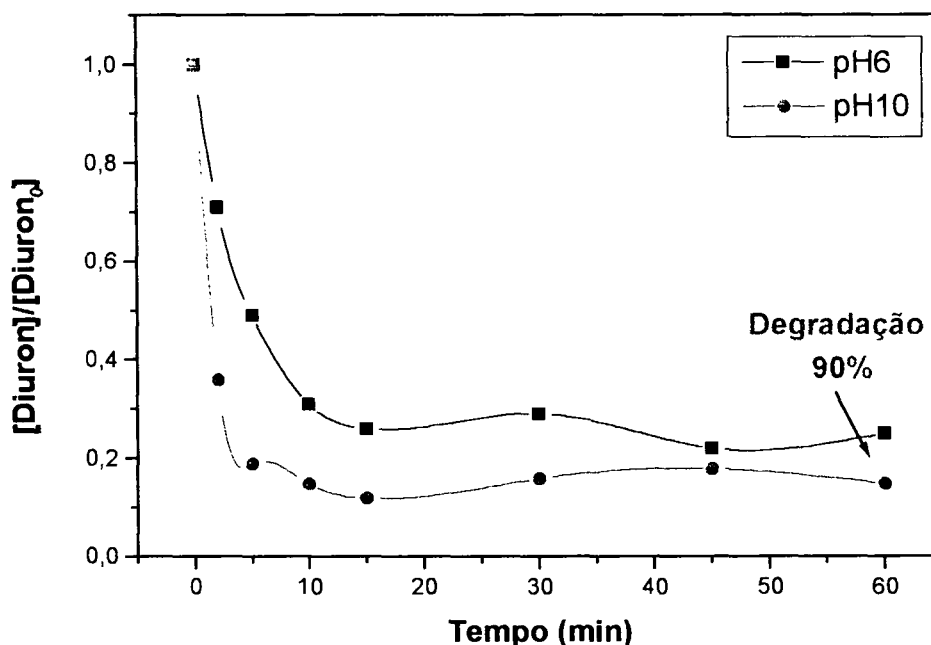


Figura 37. Estudo cinético de degradação O₃ /Diuron ;
volume de solução 300 mL e concentração 30 mg.L⁻¹; vazão O₂

O estudo do monitoramento de formas fenólicas é fundamental, pois a espécie de interesse possui estrutura semelhante ao estudo anterior e também em função da natureza química do processo. Neste estudo (**Figura 38.**), observou-se um aumento seguido de uma constância de estruturas fenólicas nos primeiros 15 minutos. A partir desse momento as condições em estudo divergem, aumento para pH6 e uma

diminuição em pH 10. Isso mostra a dualidade de atuação do ozônio, via oxidação direta (molécula de O_3) e indireta através de radicais hidroxila $HO\bullet$ ou radicais de vida curta porém reativos.

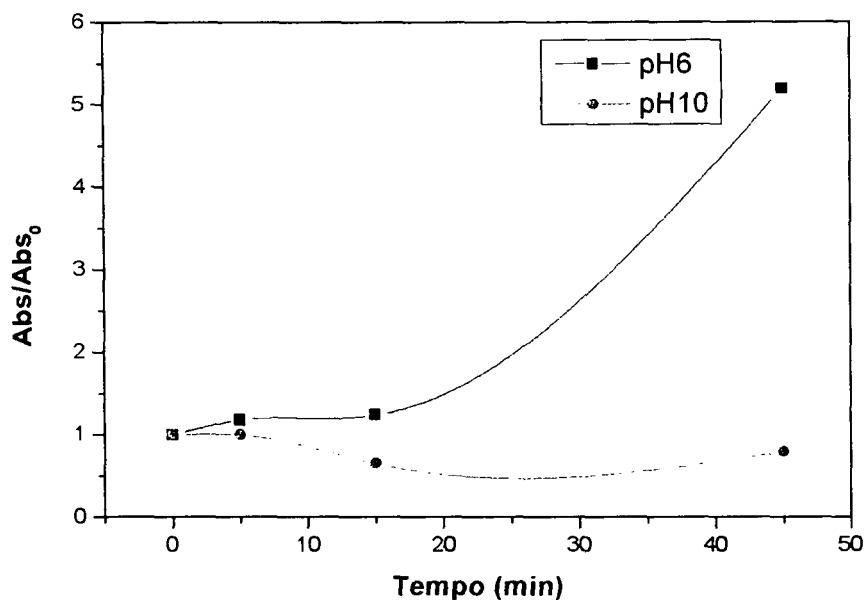


Figura 38. Monitoramento do processo de degradação através de fenóis totais O_3 /diuron; absorvância lida a 700 nm (Abs/Abs_0).

O processo de degradação pode também ser monitorado por meio da avaliação da concentração de íons cloreto (**Figura 39.**), liberados da molécula do pesticida. Os resultados obtidos neste estudo, talvez sejam a principal evidência de mecanismos de degradação diferenciados para valores diferentes de pH. Tal como esperado, o meio alcalino favorece o mecanismo indireto atingindo uma maior eficiência de degradação.

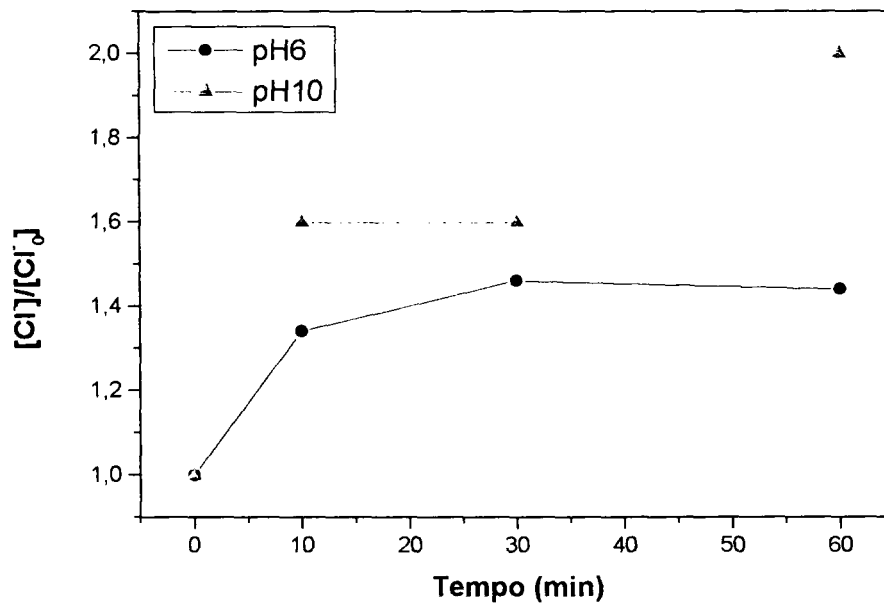


Figura 39 . Monitoramento de Íons Cloreto do processo de degradação O₃/Diuron ; resposta [Cl⁻]/[Cl₀]

Foi através da cromatografia que podemos ver claramente a degradação do composto de nosso interesse e mostrar a eficiência do ozônio na degradação.

A **Figura 40** mostra os cromatogramas da cinética de degradação para Diuron na condição de pH 10. Podemos avaliar que no tempo 0 min temos o pesticida cujo tempo de retenção está em 17,21 minutos. Ao longo de toda cinética que tem duração de 60 minutos, observamos o decréscimo da intensidade do pico do pesticida. Isso equivale a dizer que em 60 minutos, a quantidade de pesticida está quase um nível zero. Um detalhe interessante está no fato de que ao longo do tempo aparecem intermediários de

degradação. No tempo 10 minutos temos um intermediário em 13,06 min e ao longo do tempo ocorre sua degradação também.

Outro detalhe interessante que podemos observar, que embora o meio seja aquoso não há possibilidade de ser água o não retido, em virtude do detector utilizado. O que se imagina é ser compostos altamente polares em virtude do sistema ser altamente oxidativo.

Esses resultados comprovam a degradação da espécie de interesse e a eficiência do sistema.

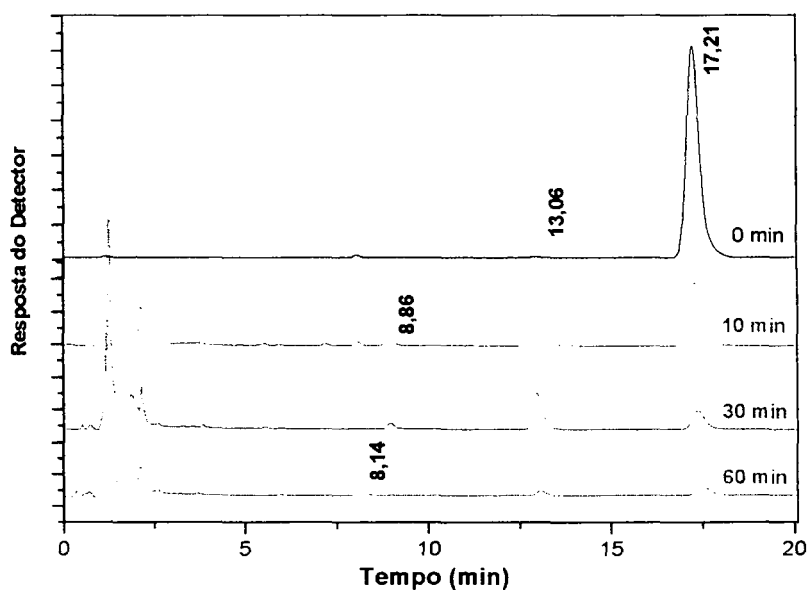


Figura 40. Cromatogramas da cinética de degradação para O_3 /Diuron

Um resumo de todos os resultados obtidos neste trabalho é apresentado na

Tabela 2.

Tabela 2. Resumos dos resultados

2,4D				
	O₃	O₃/UV	O₃/H₂O₂	O₃/ H₂O₂/UV
pH otimizado	10	4	8	8
Degradação do 2,4D	90% em 45 min	80% em 45 min	Degradação em função da liberação de íons cloretos	Degradação em função da liberação de íons cloretos
Fenóis totais	Aumento inicial Redução subsequente	Aumento inicial Redução subsequente	Aumento inicial Redução subsequente	Aumento inicial Redução mas existe a presença
Cloretos	Aumenta estabiliza em 30 min	Aumento constante	Aumento constante	Aumento Constante
TOC	-	Redução de 60% em 60 min	-	-
Toxicidade	Elevada	Aumento inicial seguido de redução	Elevada	Elevada
DIURON - O₃				
pH otimizado	Degradação	Fenóis totais	Cloretos	Cromatografia
10	90% em 45 min	Apenas na condição de pH 6 ocorre formação de compostos com estrutura fénolica	Ocorre a liberação de íons cloretos com uma estabilização em pH 6	Confirma a degradação do Diuron como mostra a formação de intermediários de reação

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos é possível realizar as seguintes conclusões.

Os processos O_3 e O_3/UV são eficientes na degradação do 2,4D, o que permite remoção de aproximadamente 80% em tempos de reação de 45 minutos. Para os processos O_3/H_2O_2 e $O_3/UV/H_2O_2$ evidências de degradação foram observadas, através da presença de íons cloretos e intermediários de estrutura fenólica.

A liberação de íons cloretos e a formação de intermediários fenólicos nos processos combinados são evidente, sendo um indicativo de estar ocorrendo não só a degradação, mas também de estarem ocorrendo duas vias de degradação, a direta e indireta.

Em termos de toxicidade, o sistema O_3/UV é o que apresenta a melhor resposta para o pesticida 2,4D.

Para o pesticida Diuron, temos também uma ótima degradação atingindo 90% em 45 minutos usando o sistema de adição direta de O_3 . Tanto fenóis como cloretos são evidentes, mostrando a dualidade do ozônio, seja na oxidação direta ou indireta.

A cromatografia mostrou ser muito importante para este estudo, pois, além de vermos claramente a redução do pesticida, observa-se o aparecimento de intermediários de degradação.

Finalmente, o sistema que apresenta a melhor relação custo benefício é o sistema apenas ozonizado, pois não necessita de agentes adicionais para aumentar a eficiência.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] FOULKES, D.M. Agrochemicals in the Environment, **Chemistry Agriculture and the Environment**, Inc The Royal Society of Chemistry, Great Britain, U.K. 1991.

[2] <http://www.epa.gov/poo00001/whatis.htm>

[3] http://www.saude.pr.gov.br/Saude_ambiental/Agrotoxicos/definicao.htm

[4] FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, LAURO T.; DURÁN, N.; Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova.**, v. 23., p.504-511, 2000.

[5] GEVAO, B .; SENPLE, K, T.; JONES, K, C .; Bound pesticide residues in soils: a review. **Environmental Pollution.**, v.108., p.3 –14, 2000.

[6] DORES, E.F.G.C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E.M.; Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. **Química Nova.**, v.24., p.27-36, 2001.

[7] PAPASTERGIOU, A.; MOURKIDOU, P.E.; Occurrence na spatial and temporal distribution of pesticides residues in groundwater of major cron-growing areas of Greece (1996-1997). **Environmental Science Technology.**, v.35., p.63-69, 2001.

[8] FISHER, B.; Pentachlorophenol: toxicology and environmental fate. **Journal Pesticides.**, v.11., p. 2-5, 1991.

[9] LOPES, R. J.; Agrotóxicos ameaçam o aquífero guarani. **Revista CREA/PR.**, v. 21., p. 16-17, 2003.

[10] [http// www.epa.gov/pesticides/citizens/riskassess.htm](http://www.epa.gov/pesticides/citizens/riskassess.htm)

[11] U.S. Environmental Protection Agency (1998), **Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Process**, EPA/625/R-98/004.

[12] ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A .; MAROTTA, R.; Avanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today.**, v.53., p.51-59, 1999.

[13] ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A .; MAROTTA, R.; SANCHIRICO, R.; Advanced oxidation process for the treatment of mineral oil-contaminated wastewaters. **Water Research.**, v.34., p.620-628, 2000.

[14] CHIRON, S.; FERNANDES-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-ALVO, E.; Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art . **Water Research.**, v.34., p.336-377, 2000.

[15] <http://www.ozonio.com.br>

[16] <http://www.prominent.com.br/ozonio.htm>

[17] <http://www.acquaway.ind.br>

[18] http://www.utk.com.ar/ozono2_br.html

[19] <http://www.eaglesat.com.br/>

[20] <http://www.epa.gov/ozone>

[21] CAMEL, V.; BERMOND, A.; The use de ozone and associated oxidation process in Drinking Water treatment: a review paper. **Water Research.**, v.32., p.3208-3222, 1998.

[22] MASTEN, S. J.; DAVIES S. H.R.; The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. **Environmental Science Technology.**, v.28., p.180A –185A, 1994.

[23] GLAZE, W. H.; Reaction products of ozone: a review. **Environmental Health.**, v.69., p.151-157, 1986.

[24] MAGARA, Y.; ITOH, M.; MORIOKA, T.; Application of ozone to water treatment and power consumption of ozone generating systems. **Progress in Nuclear Energy.**, v. 29., p.175 –182, 1995.

[25] ARUNAGIRI, A .; BALAKRISHNAN, P. A .; RAO, P.G.; Ozone generation by silent electric discharge and its application in tertiary treatment of tannery effluent. **Journal of Electrostatics.**, v.56., p. 77-86 , 2002.

[26] GLAZE, W. H.; Drinking-water treatment with ozone. **Environmental Science and Technology.**, v.21(3)., p.225-230, 1987.

[27] PELEG, M.; The chemistry of ozone in the treatment of water: review paper. **Water Research.**, v.10., p.361-365, 1975.

[28] CAVALCANTI, L. F. N.; LAGO, R. M.; LEAO, M. M. D.; Pos, W. H.; Ozonização catalítica: Uma alternativa para a degradação de corantes reativos utilizados na indústria têxtil. Anais do 11^o Congresso Brasileiro de Catálise e 1^o Congresso de Catálise no Mercosul.

[29] ABE, K.; HISANAGA, T.; TANAKA, K.; Photocatalytic water treatment on immobilized TiO₂ combined with ozonation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.**, v. 101., p.85-87, 1996.

[30] BELTRAN, J. F.; ENCINAR, M. J.; GONZALEZ, F.J.; Industrial wastewater advanced oxidation Part 2. Ozone combined with hydrogen Peroxide or UV radiation: **Water Research.**, v.31(10)., p. 2415-2428, 2000.

[31] ROCHE, P.; PRADOS, M.; Removal of pesticides by use of ozone or hydrogen peroxide ozone. **Ozone-Science & Engineering.**, V. 17:(6)., p. 657-672, 1995.

[32] MEIJERS, R.T.; NUHN, P.; ODERWALDMULLER, E.J.; KRUITHOF, J.C.; Degradation of pesticides by ozonation and advanced oxidation. **Ozone-Science & Engineering.**, v.17:(6)., p. 673-686,1995.

[33] ORMAD, P.; CORTES, S.; PUIG, A .; OVELLEIRO, J.L. Degradation of Organochloride Compounds by O₃ and O₃/H₂O₂. **Water Research.**, v. 31, p.2387-2391,1997.

[34] PIERA, E .; CALPE, J. C.; BRILLAS, E.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J.; 2,4- Dichlorophenoxyacetic Acid Degradation by Catayzed Ozonation: TiO₂/UVA/O₃ and Fe(II)/UVA/O₃ .**Catalysis Today.**, v. 27, p.169-177, 2000.

[35] FANG, X.; HE, Y.; LIU, J. WU, J.; Oxidative Decomposition of Pentachlorophenol in Aqueous Solution. **Ozone-Science & Engineering.**, v. 53, p.411-415, 1998.

[36] ZAMORA, R. M.; RAMIREZ, S. R.; Oxidation of Diuron and Identification of Some by Products of the Reaction. **Ozone-Science & Engineering.**, v. 12(3), p.545-560,1999.

[37] RUDY, K.; SPARK, J.; WU, J.; Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase: **Advances in Environmental Research.**, v.4 p.339-346,2000.

[38] NISHIMURA, T.; UMETSU, Y.; Oxidative precipitation of arsenia (III) wiht manganese (II) and Iron (II) in dilute acidic solution by ozone; **Hydrometallurgy.**, v.62 p.83-92,2001.

[39] CONSTANTINO, G. M.; MEDEIROS, F. E.; Um gerador de ozônio de fácil construção: **Química Nova.**, v.11(2)., p.259-260, 1988.

[40] BIN, A. K.; DUCZMAL, B.; MACHNIENSKI, P.; Hydrodynamics and ozone mass transfer in a tall bubble column; **Chemical Engineering Science.**, v.56., p.6233 - 6240, 2001.

[41] KUNZ, A. ; FREIRE, R. S.; ROHWEDDER, J.J.R.; GUTIERREZ, J.P.R.; CABALLERO, N.E.D.C. ; Desenho e Montagem de um Sistema para Produção de Ozônio em Escala Laboratorial. P.I.9802076.

[42] Standard methods for examination of water and wastewater, 18th edition.Ed. Amer. Publ. Health Ass. Nº 5550 p.5.41 – 5.42 ,1992.

[43] BERTEANU, E.; CHIRITOIU, A.; SECELEANU, L.; Analytical Methods for Determining Ozone Concentration Absorbed in Aqueous Medium, **Romanian Journal of Biological Sciences**, v.1, p.94-98 ,1997.

[44] Standard methods for examination of water and wastewater, 18th edition.Ed. Amer. Publ. Health Ass. Nº 4500 p.4-45 - 4.50, 1992.

[45] Standard methods for examination of water and wastewater, 18th edition.Ed. Amer. Publ. Health Ass. Nº 2350 E. p.2-42,1992.

[46] FADINI, P.S. Determinação de carbono orgânico dissolvido em amostras naturais através de análise por injeção em fluxo. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Civil. Universidade Estadual de Campinas, 1995.

[47] JARDIM, W.F.; GUIMARÃES, J.R.; FARIA, LC.; Short term toxicity testing using Escherichia Coli: monitoring CO₂ production by flow injection analysis. **Water Research**. v.3(24), p.351-354, 1990.

[48] Vink, M., Van der Poll, J.M.; Gas Chromatographic Determination of Acid Herbicides in Surface Water Samples with Electron-Capture Detection and Mass Spectrometric Confirmation. **Journal of Chromatography**., vol 733, 361-366. 1996.

[49] SANTOS-DELGADO, M.J.; CRESPO-CORRAL, ESTHER.; POLO-DÍEZ L.M.; Determination of Herbicides in Soil Samples by Gas Chromatography: Optimization by the Simplex Method. **Talanta**., vol 53, 367-377. 2000.

[50] SANCHO, J.V., HIDALGO, C., HERNÁNDEZ, F.; Direct Determination of Bromacil and Diuron Residues in Environmental Water Samples by Coupled-Column Liquid Chromatography and Large-Volume Injection. **Journal of Chromatography**., vol 761, 322-326. 1997.

[51] GANGAL, N.D., BONDRE, S.S., RAMANATHAN, P.S.; Determination of Some Pesticides and Intermediates by Ion Chromatography. **Journal of Chromatography**., vol 884, 243-249. 2000.

[52] VANDECASTEELE, KAREL.; GAUS, I.; DEBREUCK, W.; WALRAEVENS, K.; Identification and Quantification of 77 Pesticides in Groundwater Using Solid-Phase Coupled to Liquid-liquid Microextraction and Reversed-Phase Liquid Chromatography. **Analytical Chemistry.**, vol 72, 3093-3101. 2000.

[53] BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. Como Fazer Experimentos. Editora da Unicamp, Campinas SP, 2001.