

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
MESTRADO EM ENGENHARIA CIVIL-SANEAMENTO AMBIENTAL

ANDRÉ GADELHA DE OLIVEIRA

REMOÇÃO DO AGROTÓXICO ORGANOFOSFORADO
CLORPIRIFÓS USANDO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

FORTALEZA

2011

ANDRÉ GADELHA DE OLIVEIRA

**REMOÇÃO DO AGROTÓXICO ORGANOFOSFORADO
CLORPIRIFÓS USANDO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração – Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.
Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento

FORTALEZA

2011

ANDRÉ GADELHA DE OLIVEIRA

**REMOÇÃO DO AGROTÓXICO ORGANOFOFORADO
CLORPIRIFÓS USANDO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração – Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.
Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento

Aprovada em 10/02/2011

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento (Orientador)
Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. Ronaldo Stefanutti
Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza
Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos

“As dificuldades são o aço estrutural que entra na construção do caráter”
Carlos Drummond de Andrade

Dedico este trabalho a toda minha família

AGRADECIMENTOS

Em especial, ao Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento pela orientação, incentivos, por todo o conhecimento transmitido e pelo companheirismo surgido ao longo dos anos.

Aos estudantes Jefferson Pereira, Juliene Tomé, Antonio Edgar e Maíra Saldanha pela ajuda e companheirismo no desenvolvimento do trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao prof. Dr. André Bezerra e aos alunos do Laboratório de Saneamento (LABOSAN), por cederem gentilmente o laboratório para realização dos experimentos no reator em escala piloto.

A Ana Kátia do Laboratório de Água (LANAGUA), pela realização das análises dos íons.

Aos colegas do Laboratório de Análise Traços (LAT), Wagner, Sarah, Ari, Carla, Gisele, Clêrton, Diego, Vicente, Nonato, Claudio, Allen, Regina e Nathaniela pelo apoio e momentos de convivência e descontração.

As companheiras da turma de Mestrado em Saneamento Ambiental 2008.2, Eveline e Márcia, pelo convívio e aprendizagem compartilhada durante o período das disciplinas.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) por todo o apoio e pela agradável convivência durante todo curso.

Aos amigos prof. Dr. Rivelino Martins e André Henrique pelo companheirismo e amizade.

A todas as pessoas que de alguma forma estiveram presentes para a realização deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho estudou o uso de processo oxidativo avançado para a remoção do agrotóxico organofosforado clorpirifós. Para tanto, sistema de reator em escala laboratorial e escala piloto foram estudados. Na primeira etapa, em escala laboratorial, foram realizados estudos dos parâmetros temperatura, pH e dosagem do peróxido de hidrogênio, concentração do agrotóxico e efeito inibitório de ânions. Os resultados indicaram que uma temperatura de 45 °C propicia melhor remoção do agrotóxico usando apenas a radiação UV, contudo, para o sistema combinado UV/H₂O₂, a temperatura não afetou o rendimento do processo. A influência do pH foi estudada para os sistemas H₂O₂ e UV/H₂O₂ e foi verificado que o pH não influenciou na eficiência do sistema UV/H₂O₂, entretanto, em pH 10 ocorreu um melhor rendimento para o sistema H₂O₂ na remoção do agrotóxico. Entre as dosagens de peróxido de hidrogênio estudadas, a de 1,5g/L foi a mais eficiente na remoção do agrotóxico. O efeito inibitório dos ânions, cloreto, nitrato, sulfato e carbonato não se mostrou efetivo na remoção do agrotóxico durante 480 minutos, contudo, o ânion bicarbonato provocou em 60 minutos a total conversão do clorpirifós em um composto desconhecido. A segunda etapa foi realizada no reator de escala piloto e foram estudados três vazões, 1,5; 2,0 e 3,0 L/min. As concentrações residuais do agrotóxico ao final de 480 minutos de experimento para os três vazões foram 0,30; 0,43 e 0,5 mg/L, respectivamente. A remoção de turbidez e cor foram eficientes para as vazões estudadas, em contraste com a remoção de DQO.

Palavras-chave: POA, remoção, agrotóxico, clorpirifós

ABSTRACT

This study investigated to advanced oxidation process (POA) for removal of organophosphorus pesticide chlorpyrifos. Reactor system, in laboratory and pilot scale, have been studied. In the first stage, in laboratory scale, were performed studies of the parameters temperature, pH, dosage of hydrogen peroxide, pesticide concentration and inhibitory effects of anions. The results indicated that a temperature of 45 °C showed a better pesticide removal using only UV radiation, however, for the system UV/H₂O₂, the temperature did not affect the process. The pH effect was studied for H₂O₂ and UV/H₂O₂ systems and was observed that pH did not affect the efficiency of the system UV/H₂O₂. In addition, at pH 10 a better performance for the system H₂O₂ on the removal of pesticide was observed. Hydrogen peroxide dosage also was studied, and 1,5g/L dosage was most efficient in the pesticide removal. The inhibitory effect of the anions, such as chloride, nitrate, sulfate and bicarbonate was not significant in the pesticide removal at a time of 480 minutes. In contrast, presence of carbonate anion at 60 minutes, there was a total transformation of chlorpyrifos in an unknown compound. The second stage was conducted on a pilot scale, and flow rate were studied (1.5; 2.0 and 3.0 L/min). The final concentration of pesticide at 480 minutes, for the three flow, were 0.30; 0.43 and 0.5 mg/L, respectively. The turbidity and color removal was efficient for all flows studied, in contrast with the DQO removal.

Keywords: AOP, removal, pesticide, chlorpyrifos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVO.....	17
2.1. GERAL.....	17
2.2. ESPECIFICOS.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1. DEFINIÇÃO, CLASSIFICAÇÃO E USO DE AGROTÓXICOS.....	18
3.2. POLUIÇÃO ATRAVES DE AGROTÓXICOS.....	22
3.3. IMPACTOS AMBIENTAIS E NA SAUDE HUMANA.....	23
3.4. CLORPIRIFÓS.....	24
3.5. TRATAMENTO DE ÁGUAS POLUÍDAS.....	28
3.6. TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO AGROTÓXICOS.....	28
3.7. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	29
3.7.1. Fotodissociação direta.....	32
3.7.2. Sistema Ozônio/Ultravioleta.....	33
3.7.3. Sistema de Fenton.....	34
3.7.4. Sistema Foto-Fenton.....	35
3.7.5. Fotocatálise heterogênea.....	36
3.7.6. Sistema H ₂ O ₂ /UV.....	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1. REAGENTES.....	40
4.2. MÉTODO ANALÍTICO.....	40
4.3. PROCESSOS POAs: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	41
4.3.1. REATOR DE FLUXO CONTINUO COM RECIRCULAÇÃO EM ESCALA LABORATORIAL.....	41
4.3.2. EFEITO DA TEMPERATURA.....	43
4.3.3. EFEITO DO pH.....	43
4.3.4. EFEITO DA DOSAGEM DO PEROXIDO DE HIDROGENIO.....	44
4.3.5. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO AGROTÓXICO.....	44
4.3.6. EFEITO DE ÂNIONS INTERFERENTES.....	44
4.3.7. REATOR DE FLUXO CONTINUO COM RECIRCULAÇÃO EM ESCALA PILOTO.....	45

4.4. DETERMINAÇÃO DO PEROXIDO DE HIDROGENIO, pH, ÂNIONS, TURBIDEZ, CONDUTIVIDADE E DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
5.1. EFEITO DA TEMPERATURA	48
5.2. EFEITO DO pH	49
5.3. EFEITO DA DOSAGEM DO OXIDANTE (H ₂ O ₂).....	52
5.4. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO AGROTÓXICO	54
5.5. EFEITO DE ÂNIONS INTERFERENTES.....	56
5.6. REATOR EM ESCALA PILOTO.....	64
6. CONCLUSÕES.....	72
7. SUGESTÕES	73
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de agrotóxicos de acordo com o grupo de organismo que controla.....	19
Tabela 2: Classificação de agrotóxicos de acordo com a toxicidade (Organização Mundial da Saúde).....	20
Tabela 3. Propriedades físicas e químicas do clorpirifós	27
Tabela 4: Sistemas de processos oxidativos avançados	31
Tabela 5: Valores da porcentagem de remoção do clorpirifós nos sistemas UV, H ₂ O ₂ e UV/H ₂ O ₂ sob influência da temperatura.....	48
Tabela 6: Valores da porcentagem de remoção do clorpirifós nos sistemas H ₂ O ₂ e UV/H ₂ O ₂ sob influência do pH.	50
Tabela 7: Valores da porcentagem de remoção do clorpirifós no sistema UV/H ₂ O ₂ sob influência da concentração do oxidante.	53
Tabela 8: Valores de pH e H ₂ O ₂ obtidos no experimento do efeito da concentração do agrotóxicos para as três concentrações estudadas: 50, 100 e 150mg/L	56
Tabela 9: Valores de pH e H ₂ O ₂ para os estudos de efeitos de ânions na remoção do agrotóxico.....	58
Tabela 10: Valores de pH, H ₂ O ₂ e concentrações dos ânions na remoção do agrotóxico para as vazões estudadas: 1,5; 2,0 e 3,0 L/min.	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formula estrutural do clorpirifós	25
Figura 2: Mecanismo de hidrólise do clorpirifós (Liu et al, 2001).....	26
Figura 3. Esquema geral do reator fotoquímico usado no tratamento da amostra pelo processo de oxidação avançada.	42
Figura 4: Foto do reator fotoquímico usado no tratamento	42
Figura 5: Foto do reator em escala piloto	46
Figura 6: Curva de distribuição de espécies do peróxido de hidrogênio.	51
Figura 7: Curvas de remoção do agrotóxico para as três concentrações estudadas: 50, 100 e 150mg/L. pH inicial 8.	55
Figura 8: Curvas de remoção do agrotóxico com e sem adição dos ânions Cl^- , NO_3^- e PO_4^{3-} . Concentração do agrotóxico 100 mg/L. Concentração dos ânions 10mM.	58
Figura 9: Curva de distribuição de espécies do cloreto	59
Figura 10: Curva de distribuição de espécies do fosfato	59
Figura 11: Curva de distribuição de espécies do nitrato.....	60
Figura 12: Curva de remoção do agrotóxico com e sem adição dos ânions CO_3^{2-} e HCO_3^- . Concentração do agrotóxico 100mg/L. Concentração dos ânions 10mM.....	61
Figura 13: Curva de distribuição de espécies do CO_3^{2-} e HCO_3^-	62
Figura 14: Cromatogramas do tratamento UV/ H_2O_2 na presença do ânion bicarbonato (CO_3^-) na remoção do agrotóxico.	63
Figura 15: Espectro de absorção para o composto desconhecido (A) e clorpirifós (B)	64
Figura 16: Mudança de cor no tratamento UV/ H_2O_2 na presença do ânion bicarbonato (CO_3^{2-}) na remoção do agrotóxico.	64
Figura 17: Curva de remoção do agrotóxico para as três vazões estudadas: 1,5; 2,0 e 3,0 L/min. Concentração do agrotóxico 100mg/L.	66
Figura 18: Perfil da cor aparente na remoção do agrotóxico durante o tratamento usando vazão 1,5 L/min.	67
Figura 19: Perfil da curva da turbidez na remoção do agrotóxico para as três vazões estudadas: 1,5; 2,0 e 3,0 L/min.....	67
Figura 20: Perfil da curva de condutividade na remoção do agrotóxico para as três vazões estudadas: 1,5; 2,0 e 3,0 L/min.....	68
Figura 21: Fórmula estrutural do inseticida organofosforado paration.	69

Figura 22: Perfil da curva de DQO para na remoção do agrotóxico para as três vazões estudadas: 1,5; 2,0 e 3,0 L/min..... 70

1. INTRODUÇÃO

Para atender as crescentes necessidades alimentares da população global crescente os agrotóxicos foram introduzidos na agricultura. Contudo o uso demasiado de agrotóxicos, seja no uso doméstico como no combate de pragas na agricultura e pecuária, representa uma das principais fontes de poluição em solos, subsolos e corpos de água doce. Intoxicações atribuídas a agrotóxicos têm sido estimadas para valores acima de três milhões de casos de envenenamento agudos e graves anualmente, como tantos outros casos que não são reportados, provocando 220 mil mortes (Ecobichon et al, 1996; Lacassie et al, 2001 apud Calza, 2008).

Hoje, mundialmente são registrados mais de 500 compostos como agrotóxicos ou metabolitos de agrotóxicos (Kralj et al, 2007). Uma das classes de agrotóxicos são os organofosforados (OP), a maioria dos quais são ésteres e tioésteres de ácido fosfórico e tiosfosfórico. Estes compostos são amplamente utilizados em todo o mundo e, em muitos casos substituindo agrotóxicos organoclorados (Liu et al, 2001). Neste contexto, destaca-se clorpirifós um dos inseticidas pertencente à classe dos organofosforados. É um dos inseticidas mais amplamente utilizado contra um amplo espectro de insetos pragas de culturas economicamente importantes. Ele também é usado para o controle de mosquitos (larvas e adultos), moscas, e vários solos e pragas domésticas (Anwar et al, 2009).

Existe uma grande preocupação quanto ao uso e descarte de agrotóxicos, pois os mesmos e seus produtos de remoção podem entrar nos níveis tróficos naturais através de água de irrigação e águas usadas para lavar alimentos e embalagens, bem como pela contaminação em águas subterrâneas e

superficiais causando efeitos como desregulação hormonal e/ou carcinogenicidade. Adicionando a isso, bioacumulação e biomagnificação podem levar a concentrações perigosas em seres humanos e a vida selvagem.

As indústrias de agrotóxicos e produtos químicos são conhecidas por gerarem efluentes contendo compostos tóxicos e não biodegradáveis que se mantêm em meio ambiente, mesmo após o seu efluente ter sido submetido a processos convencionais de tratamento. Devido a esses fatos, a busca por novas metodologias para o tratamento de efluentes contendo agrotóxicos tem aumentado nas últimas décadas. (Araña et al, 2008; D'Archivio et al, 2007)

Usualmente, efluentes são tratados apenas por técnicas físicas e biológicas, as quais reduzem a quantidade do poluente, mas não o bastante para cumprir com os padrões estabelecidos para o descarte dessas substâncias no ambiente (Saien e Khezrianjoo, 2008).

Processos oxidativos avançados (POA) são particularmente atrativos como um método para remoção de poluentes orgânicos como agrotóxicos de águas porque eles podem destruir contaminantes perigosos, não simplesmente transferir os contaminantes para outras fases como adsorção por carvão ativado. Dentre os vários métodos POAs, os fotocatalíticos tornaram-se uma via interessante para destruições de poluentes tóxicos em baixas concentrações (Vidal et al, 1999; Ollis et al, 1991). Entre esses processos podemos citar O_3/UV , H_2O_2/UV , TiO_2/UV os quais são caracterizados pela geração de radicais hidroxilas ($OH\cdot$), onde esses apresentam pequena seletividade de ataque e são aptos a oxidar uma variedade de compostos orgânicos devido a sua alta capacidade oxidativa (Evgenidou et al, 2007).

Neste trabalho, estudou-se o emprego do processo oxidativo avançado na remoção do agrotóxico organofosforado clorpirifós.

2. OBJETIVO

2.1. GERAL

O objetivo desse trabalho é verificar a eficiência de remoção do agrotóxico organofosforado clorpirifós usando UV/H₂O₂ em diferentes condições operacionais.

2.2. ESPECIFICOS

- Verificar o efeito da temperatura, pH e concentração do H₂O₂ na remoção do clorpirifós
- Avaliar o efeito de ânions interferentes na remoção do clorpirifós
- Verificar o efeito da concentração do agrotóxico no tratamento
- Verificar a remoção do agrotóxico em um reator de escala piloto
- Avaliar parâmetros como DQO, turbidez, cor aparente e condutividade
- Verificar a formação de ânions durante o processo de remoção do agrotóxico

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. DEFINIÇÃO, CLASSIFICAÇÃO E USO DE AGROTÓXICOS

De acordo com a Lei Federal nº 7802 de 11 de Julho de 1989 (Brasil, 1989), entende-se por agrotóxicos e afins:

“produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento”.

O agrotóxico é geralmente comercializado em formulados pelos fabricantes como concentrados emulsionáveis ou partículas sólidas. A parte ativa de um formulado de agrotóxico é conhecida como o ingrediente ativo. Muitas formulações comerciais têm de ser diluído com água antes do uso para melhorar a retenção e absorção de agrotóxicos pelas folhas ou ramos (Tadeo, 2008). Uma das formas de classificar um agrotóxico é de acordo com a sua finalidade. Na Tabela 1 são listados as classes e os organismos-alvos.

Tabela 1: Classificação de agrotóxicos de acordo com o grupo de organismo que controla.

TIPO DE AGROTÓXICO	ORGANISMO-ALVO
Acaricida	Ácaros
Algicida	Algas
Avicida	Pássaros
Bactericida	Bactérias
Desinfetante	Microorganismos
Fungicida	Fungos
Herbicida	Plantas
Inseticida	Insetos
Larvicida	Larvas de insetos
Moluscicida	Caracóis, lesmas
Nematicida	Nematóide
Piscicida	Peixes
Ratífida	Roedores

FORNE: BAIRD 2ª EDIÇÃO, 2002.

Quanto ao grupo químico, os agrotóxicos são classificados como: organofosforados, organoclorados, organometálicos, carbamatos, fenóis, piretroides, morfollnas, cloronitrilas, anilinas, uréias/tiouréias, azois, bupiridilos (Marrs e Ballantyne, 2004).

Os agrotóxicos também são classificados quanto as suas toxicidades. A classificação toxicológica é baseada na identificação de um componente de risco referente a uma substância química e diferencia a toxicidade dos

agrotóxicos com base no ingrediente ativo e sua formulação. É baseada primeiramente na toxicidade aguda oral e dérmica para ratos, onde o valor de Dose Letal (LD₅₀) de um composto é o valor estimado da dose necessária em mg.kg⁻¹ de peso corpóreo, que irá causar morte em 50% dos animais em experimentação. A tabela 2 apresenta a classificação de acordo com a OPA/OMS (1996).

Tabela 2: Classificação de agrotóxicos de acordo com a toxicidade (Organização Mundial da Saúde)

CLASSE	CATEGORIA	Dose Letal (DL ₅₀) (mg/Kg)			
		Oral Formulações		Dérmica Formulações	
		Sólidas	Líquidas	Sólidas	Líquidas
IA	Extremamente Tóxico	<5	<20	<10	<40
IB	Altamente Tóxico	5 a 50	20 a 200	10 a 100	40 a 400
II	Moderadamente Tóxico	50 a 500	200 a 2000	100 a 1000	400 a 4000
III	Levemente Tóxico	>500	>2000	>1000	>4000

Fonte OPA/OMS (1996).

O uso dos agrotóxicos começou no século XIX, quando os compostos de enxofre foram desenvolvidos, como fungicidas. No final do século XIX, compostos de arsênio foram introduzidos para o controle de insetos que atacam frutos e produtos hortícolas, por exemplo, arseniato de chumbo foi

amplamente utilizado em maçãs e uvas. Essas substâncias eram altamente tóxicas. Na década de 1940 os agrotóxicos de hidrocarbonetos clorados, principalmente o DDT (diclorodifeniltricloroetano), foram introduzidos. DDT e produtos químicos similares foram usados extensivamente na agricultura e no controle da malária e outras doenças transmitidas por insetos. Porque eles tinham pouca ou nenhuma toxicidade imediata, assim, eles foram amplamente aclamados e, inicialmente, acreditava serem seguros (Levine, 2007).

No entanto, essa opinião mudou depois de conhecer os efeitos tóxicos do DDT em aves, particularmente após a publicação do livro *Silent Spring* por Rachel Carson, em 1962. Atualmente, devido aos possíveis efeitos tóxicos de agrotóxicos sobre a saúde humana e o meio ambiente, existem regras rígidas para a sua inscrição e utilização de todo o mundo, especialmente nos países desenvolvidos. No entanto, apesar de alguns dos progressos realizados no controle biológico e no desenvolvimento de resistência de plantas a pragas e agrotóxicos ainda são indispensáveis para alimentar e proteger a população mundial de doenças (Tadeo, 2008).

No Brasil, foram primeiramente utilizados em programas de saúde pública, no combate a vetores e controle de parasitas, passando a ser utilizados mais intensivamente na agricultura a partir da década de 1960 (Brasil, 1997)

Hoje, o Brasil é o terceiro maior exportador de agrotóxicos do mundo. Somente em 2009 foram vendidas 725,6 mil toneladas dessas substâncias no país, movimentando US\$ 6,62 bilhões, segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (Sindag, 2010).

3.2. POLUIÇÃO ATRAVES DE AGROTÓXICOS

O crescimento populacional fez com que aumentasse a demanda por mais alimentos, houve assim, uma necessidade ainda maior no controle de pragas na agricultura, originando um aumento na utilização de agrotóxicos. Se por um lado, a produção de alimento não era comprometida com o uso de agrotóxicos, por outro lado, a poluição nos recursos hídricos, no solo e na atmosfera se tornou um grave problema.

A contaminação por agrotóxicos pode ocorrer por via direta através de aplicações de agrotóxicos no controle de algas e insetos, lançamentos de efluentes industriais e domésticos sem tratamento prévio; e por via indireta, que acontece através da lixiviação do agrotóxico através no solo, da erosão e pela precipitação. Outra forma de contaminação pode ocorrer pela disposição inadequada das embalagens vazias contendo resíduos de agrotóxicos possibilitando a contaminação do solo e das águas.

Os efluentes de indústrias de agrotóxicos são gerados pela limpeza de equipamentos de formulação, lavagem de derramamento, lavagem de tambor, dispositivos de controle de poluição do ar, área de escoamento e esgotos de laboratório. (Wang et al, 2006)

Rissato et al (2004) determinaram agrotóxicos organoclorados (BHC, Dieldrin, Aldrin, Heptaclor e DDT) em água de mananciais dos rios Batalha e Bauru que abastecem a cidade de Bauru, bem como as águas potáveis (ou tratadas) próximas da Estação de Tratamento de Água de Bauru.

Dores et al (2006) analisaram amostras de águas da região de Primavera do Leste, Mato Grosso – Brasil, e encontraram alguns herbicidas: Atrazina, Simazina, DAE, Metribuzin, Trifluralina e Metolachlor. Cid et al (2007) determinaram em três espécies de aves agrotóxicos organoclorados, e em ovos de uma das espécies, do reservatório de Embalse La Florida, semi-árido do centro-oeste da Argentina.

3.3. IMPACTOS AMBIENTAIS E NA SAUDE HUMANA

Agrotóxicos geralmente causam efeitos ambientais indesejados, pois quase sempre não são totalmente seletivos para os organismos alvo (van der Werf, 1996). É bem sabido que, em alguns casos, menos de 0,1% da quantidade de agrotóxicos aplicados alcançam o organismo alvo, enquanto o restante (99,9%) torna-se a se mover para outros compartimentos ambientais, como as águas superficiais e subterrâneas (Sabik et al, 2000 apud Ribeiro et al, 2007).

Os agrotóxicos podem provocar pressão de seleção nos organismos, modificando a composição de espécies e alterando os processos bioquímicos deste ambiente com conseqüentes mudanças na disponibilidade de nutrientes e, portanto, na fertilidade dos solos (Bottomley, 1999 apud Silva, 2006). Uma vez adsorvidas nas partículas no solo, essas moléculas podem ser desorvidas a partir dessas mesmas partículas, sofrer lixiviação (lavagem do solo pela água da chuva) e atingir os lençóis subterrâneos ou, ainda, serem levadas para águas superficiais. Nos ambientes aquáticos, os agrotóxicos podem sofrer adsorção (ligar se ao sedimento por interações químicas e físicas) ou

dessorção das partículas de sedimentos. Podem ser degradados por via química, biológica ou fotólise, além de serem volatilizados (Sanches et al, 2003).

Em corpos d'água, agrotóxicos com partição octanol:água alta e baixa taxa de degradação podem se acumular nos organismos da cadeia alimentar, prejudicando a fauna e a flora, com aumentos sucessivos em cada etapa da cadeia alimentar, processo chamado de biomagnificação (Cooper,1991). Os seres humanos têm como principais fontes de exposição os resíduos de agrotóxicos em alimentos, água potável, através da inalação do ar contaminado e contato com a pele (Spear, 1991). Uma vez o homem tendo exposição prolongada pode acarretar sérios problemas relacionados aos sistemas nervoso, respiratório e cardiovascular, bem como, em órgãos (fígado, rins, pele e olhos) (OPA/OMS, 1996). De acordo com Sistema Nacional de Informações Toxicológicas (SINITOX) em 2008, no Brasil, foram registrados 10914 intoxicações levando a 201 óbitos.

3.4. CLORPIRIFÓS

O clorpirifós (Figura 1) é um inseticida organofosforado. É um dos inseticidas organofosforados mais utilizados, sendo eficaz contra um amplo espectro de pragas de insetos de culturas economicamente importantes. Foi introduzido em 1965 pela *The Dow Chemical Company* para uso generalizado como um inseticida foliar para as culturas, como arroz, cereais, algodão, tabaco, frutas, hortaliças, pastagens e plantas de horticultura ornamental (Kale et al, 1999;. Mallick et al.,1999 apud Yu et al, 2008).

O clorpirifós age na inibição da enzima acetilcolinesterase que resulta no acúmulo da acetilcolina, um neuro transmissor extremamente tóxico presente em insetos e animais, causando a interrupção dos impulsos nervosos. Quanto a sua toxicologia, é classificado como altamente tóxico (Mori, 2006).

A meia-vida do clorpirifós no solo é geralmente entre 60 e 120 dias, mas pode variar de duas semanas a mais de um ano, dependendo do solo tipo, clima e outras condições (Iqbal, 2009).

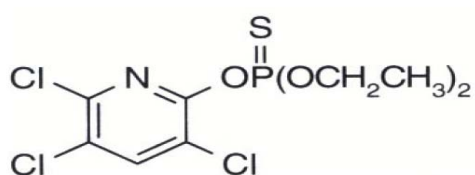


Figura 1. Formula estrutural do clorpirifós

Um dos produtos da hidrólise do clorpirifós é o 3,5,6-tricloro-2-piridíol (TCP) (Figura 2), apresentando uma maior solubilidade em água do que clorpirifós e provoca a contaminação generalizada nos solos e no ambiente aquático. Na degradação do clorpirifós, o TCP prejudica o rendimento no processo, pois possui uma alta atividade antimicrobiana, além disso, o TCP é persistente à degradação por microrganismo (Racke et al, 1990; Caiceres et al, 2007 e Feng et al, 1997 apud Iqbal et al, 2009). A Figura 2 mostra o mecanismo de hidrólise do clorpirifós.

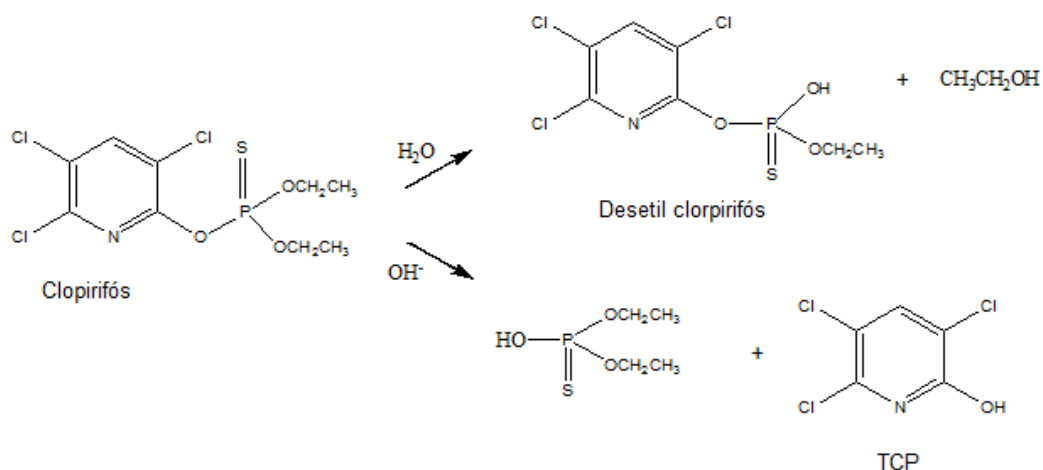


Figura 2: Mecanismo de hidrólise do clorpirifós (Liu et al, 2001)

Na presença de ozônio, tetróxido de dinitrogênio, ácido perclórico, a ligação tiofosforil (P=S) pode ser oxidada a oxon (P=O) (Berkelhammer et al, 1963.; Bellet e Casida, 1974;. Ohashi et al, 1994; FinlaysonPitts e Pitts, 1997; Duirk et al, 2008 apud Shu et al, 2010). Os oxons correspondentes são muito mais tóxicos, geralmente mais potentes na inibição da acetilcolinesterase (AChE) do que os compostos precursores (Ryan e Fukuto, 1985; Wu e Laird, 2003; Kralj et al, 2007 apud Shu et al, 2010)

A degradação do clorpirifós também tem sido estudada por biodegradação, radiação, ozonização, cloração e hidrólise. (Xu et al, 2008; Anwar et al, 2009; Mohan et al, 2004; Duirk e Collete, 2006; Acero et al, 2008; Kralj et al, 2007)

A Tabela 3 mostra a identidade, propriedades físicas e químicas do clorpirifós de acordo com Diretoria Geral de Saúde e Proteção de Consumidores da Comissão Europeia (2003)

Tabela 3. Propriedades físicas e químicas do clorpirifós

Nome Comum (ISSO)	CLORPIRIFÓS
Nome Químico (IUPAC)	O,O-dietil-O-3,5,6-tricloro-2-piridil fosforotioato
Formula Molecular	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS
Massa Molecular	350,6
Ponto de Fusão	41-42 °C (97-99%)
Ponto de Ebulição	Decompõe-se antes da ebulição. A decomposição térmica 170-180 °C
Aparência	Leve odor mercaptana, Sólido cristalino, cor bronzeada
Densidade Relativa	1,51 g/mL
Pressão de Vapor	3,35x10 ⁻³ Pa a 25 °C
Constante Lei de Henry	0,478 Pa.m ³ /mol
Solubilidade em Água	1,05mg/L a 20 °C em solução não tamponada; não dependente do pH
Solubilidade em Solventes Orgânicos (20 °C)	Hexano: 774g/L Tolueno: >4000g/L Diclorometano: > 4000g/L Metanol: 290g/L Acetona: >4000g/L
Coefficiente de Partição (log P _{ow})	Log P _{ow} = 4,7 (20 °C, pH neutro)
Estabilidade Hidrolítica	pH ≤ 7 : 72 dias (25 °C) pH 9 : 16 dias (25 °C)
Constante de Dissociação	7,94 x 10 ⁻⁶ (Al-Meqbali et al, 1998)
Rendimento quântico de fototransformação direta em água em λ >290 nm	0,0063
Absorção (max.) UV/VIS	λ _{max} = 202.7 nm, 230nm e 283.4nm
Fotoestabilidade em água (DT ₅₀)	39,9 dias (água natural do rio sob radiação solar) 29,6 dias (pH 7, radiação solar)

3.5. TRATAMENTO DE ÁGUAS POLUÍDAS

A poluição de águas naturais por contaminantes químicos é um problema de âmbito mundial, poucas áreas povoadas, seja em países desenvolvidos ou não-desenvolvidos, não sofrem com essa forma de poluição (Baird, 2002).

Existem três principais classes de processo de tratamento de águas contaminadas (Tebbut, 1998):

- Físicos: processos físicos, que dependem, essencialmente, sobre as propriedades físicas da impureza, por exemplo, tamanho de partícula, massa específica, viscosidade, etc. São exemplos típicos e deste tipo de processo de seleção são, sedimentação, filtração e transferência de gás.
- Químicos: processos químicos, que dependem das propriedades químicas de uma impureza ou que utilizam as propriedades químicas dos reagentes adicionados. Exemplos de processos químicos de coagulação, precipitação, troca iônica.
- Biológicos: Os processos biológicos, que utilizam reações bioquímicas para remover solúveis ou impurezas coloidais, geralmente orgânicas. Processos biológicos aeróbios incluem filtração biológica e lodos ativados. Processos de oxidação anaeróbia são utilizados para a estabilização de lamas orgânicas e de resíduos orgânicos de alta resistência, .

3.6. TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO AGROTÓXICOS

Existem alguns métodos para a remoção de poluentes prioritários e agrotóxicos de efluentes gerados na fabricação do agrotóxico (Wang, 2006):

- Extração a vapor: Na indústria, esse método provou ser eficaz para a remoção de grupos de poluentes prioritários, tais como compostos aromáticos voláteis. Assim, esse método é usado para reduzir ou eliminar solventes orgânicos. Como agrotóxicos normalmente têm peso molecular elevado e baixa volatilidade não são removidos por extração a vapor.

- Adsorção: É o fenômeno que consiste na transferência de massa da fase fluida para a superfície de um sólido usado como adsorvente. O adsorvente atrai as moléculas presentes na solução por meio de ligações químicas ou forças de atração eletrostáticas fracas (Cooney, 1999). Os adsorbentes mais usados são carvão ativado e resinas.

- Hidrólise: Na hidrólise, um íon hidroxila ou hidrogênio se liga a uma parte da molécula do agrotóxico, deslocando parte de um grupo ou quebrando uma ligação, formando dois ou mais novos compostos. Os agentes de hidrólise mais usados são o ácido clorídrico, ácido sulfúrico e hidróxido de sódio. Alta temperatura e pressão ou enzimas ajudam a alcançar melhores tempos de hidrólise.

- Oxidação química: Tem se mostrado muito eficaz na remoção de muitos compostos orgânicos. Os oxidantes mais usados são ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Neste método de tratamento inclui o Processo Oxidativo Avançado, sendo bastante usado hoje em dia.

3.7. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os métodos convencionais de purificação de água freqüentemente não são efetivos no tratamento de compostos orgânicos sintéticos, como organoclorados que se encontram dissolvidos em baixas concentrações. Com a finalidade de purificar a água destes compostos orgânicos extra-estáveis, têm sido desenvolvidos e disseminados os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs) (Baird, 2002). Tais métodos visam a mineralizar os poluentes, isto é, convertê-los inteiramente em CO₂, H₂O e ácidos minerais, Nogueira et al, 2007).

Os POAs são, por definição, diferentes sistemas reacionais em que o radical hidroxila (HO·) participa como principal agente oxidante. Trata-se de uma espécie de elevado poder oxidativo (E° = 2,8 V), que deve se produzido *in situ* e que permite à completa mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, em tempos relativamente curtos (Andreozzi, 1999).

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO) e

irradiação ultravioleta (UV) (Mansilla et al, 1997). Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados de heterogêneo, enquanto que os demais são chamados homogêneos.

A oxidação de um composto orgânico pelo radical hidroxila pode ocorrer via um dos três mecanismos gerais (Will et al, 2004; Polezi, 2003)

- Remoção de hidrogênio ($\text{HO}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R}\cdot$);
- Transferência de elétrons ($\text{HO}\cdot + \text{RX} \rightarrow \text{HO}^- + \text{XR}^+$);
- Adição do radical a uma ligação insaturada ($\text{HO}\cdot + \text{X}_2\text{C}=\text{CX}_2 \rightarrow \text{X}_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\cdot\text{X}_2$)

As principais vantagens do uso dos POAs são (Polezi, 2003):

- Não trocam somente de fase o contaminante, e sim o transforma quimicamente.
- Geralmente se consegue a mineralização completa do contaminante.
- Usualmente não gera lodo que requer um processo de tratamento ou disposição.
- São muito úteis para contaminantes refratários que resistem a outros métodos de tratamento, principalmente o biológico.
- Serve para tratar contaminantes em concentração muito baixa (por exemplo, ppb).
- São ideais para diminuir a concentração de compostos formados por pré-tratamentos alternativos, como desinfecção.
- Geralmente, melhoram as qualidades organolépticas de água tratada.

- Em muitos casos, consomem menos energia que outros métodos.
- Eliminam os efeitos sobre a saúde humana provocada por desinfetantes e oxidantes como cloro.

Porém, esse mesmo processo apresenta algumas desvantagens:

- Em alguns casos, os subprodutos formados na reação são tão tóxicos quanto aos seus compostos precursores.
- Conforme, o caso, os custos podem ser elevados quando comparados aos processos biológicos.
- É necessária mão-de-obra treinada de bom nível.

Chiron et al (2000) avaliaram as vantagens e limitações de vários processos oxidativos avançados para a remoção de agrotóxicos de efluentes, bem como, estudos de cinética e a mineralização do efluente através de diferentes processos.

Na tabela 4 são listados alguns dos tipos de sistemas homogêneos e heterogêneos de POAs:

Tabela 4: Sistemas de processos oxidativos avançados

SISTEMAS HOMOGÊNEOS		SISTEMAS HETEROGÊNEOS	
COM IRRADIAÇÃO	SEM IRRADIAÇÃO	COM IRRADIAÇÃO	SEM IRRADIAÇÃO
O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /O ₂ /UV	Eletro-Fenton
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /OH ⁻	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Foto-Fenton)	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)		

Fonte: Huang et al, 1993.

3.7.1. Fotodissociação direta

A luz ultravioleta (UV) por meio da interação com as moléculas causa, na maioria dos casos, uma ruptura nas ligações químicas podendo produzir a degradação de matérias orgânicas (Domènech *et al.*, 2001). Para ocorrer à dissociação de uma molécula pela absorção de um fóton, é necessário que a energia do fóton seja maior que a energia de ligação a ser clivada (equação 1):

$$E = h\nu, J \quad \text{equação 1}$$

Onde E é a energia, h é a constante de Plank e ν é a frequência. J é a unidade Joule.

Quando a energia do fóton é transferida para a molécula, a molécula passa para o seu estado de energia mais alto, estado excitado (equação 2):



A molécula sendo excitada pode formar produtos fotoquímicos pela decomposição dos átomos e ligações com as moléculas. As radiações no ultravioleta são usadas em processos oxidativos avançados. A radiação ultravioleta é dividida em (EPA, 1999):

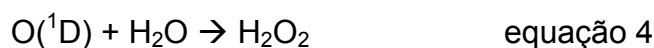
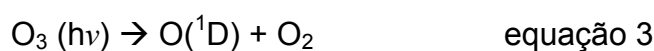
- UV-A: comprimento de onda entre 315-400nm
- UV-B: comprimento de onda entre 280-315nm
- UV-C: comprimento de onda entre 200-280nm
- UV-V: comprimento de onda entre 100-200nm

Kralj et al (2007) observaram a degradação do clorpirifós através da irradiação com lâmpadas xênon. O tempo de meia vida para o composto foi de 13.3 minutos, sendo um dos principais produtos de degradação o clorpirifós-oxon. Outros produtos como 3,5,6-tricloro-2-piridinol, tricloropiridinol também foram formados. Wan et al (1994) estudaram a fotólise direta para o clorpirifós em temperatura ambiente e observaram um satisfatório rendimento quântico para 254 nm.

3.7.2. Sistema Ozônio/Ultravioleta

O efeito provocado pela ação conjunta do ozônio com irradiação UV é interessante, pois coexistem três processos de degradação: a fotólise direta, a ozonização direta e a oxidação por radicais hidroxilas, gerando reações rápidas e não seletivas. (Beltrán et al, 1994, 1995; Benítez et al, 1994; Lai et al, 1995; Oeller et al, 1997).

O sistema O₃/UV baseia-se no fato do O₃ absorver luz ultravioleta, sofrendo fotólise e se convertendo a H₂O₂ (equações 3 e 4):



Onde o (¹D) indica átomos de oxigênio singletes. Por se tratarem de átomos altamente reativos, eles reagem com a água produzindo H₂O₂ (Munter, 2001). Desta forma, a irradiação ultravioleta provoca a fotólise do H₂O₂, gerando radicais hidroxila (equações 5-7):

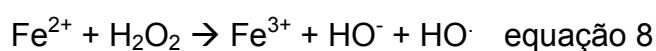


No meio alcalino, adição de peróxido de hidrogênio e incidência de radiação UV são formas de aumentar a probabilidade de ocorrer à reação indireta, incrementando assim a geração de radicais hidroxila nos processos com ozônio (Kunz, 1999; Wu *et al.*, 2004)

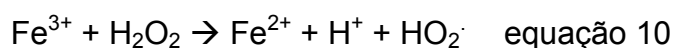
Chu e Rao (2009) estudaram a degradação do herbicida linuron pelo sistema UV/O₃ e obtiveram uma total remoção desses herbicidas (0,1mM) em 10 minutos.

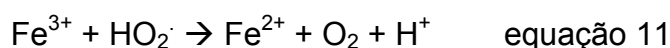
3.7.3. Sistema de Fenton

O sistema de Fenton é constituído por íons ferrosos e peróxido de hidrogênio, onde os radicais hidroxila (HO·) são gerados através da seguinte reação (equação 8):



A concentração do peróxido de hidrogênio e dos íons ferrosos devem ser otimizadas, pois os mesmos podem prejudicar na formação dos radicais hidroxila (Kang *et al.*, 1999) (equações 9-11):





Yang et al (2009) estudaram a remoção de triazofós e verificaram que a condição de reação ideal para o tratamento do real águas residuais industriais triazofos está em um pH 4, tempo agitação de 90min, uma dose de 5,0g/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 75mL/L solução de 30% H_2O_2 , conseguindo uma eficiência de remoção de 85,4% dos 499mg/L de demanda química de oxigênio. Dilek et all (2006) obtiveram uma remoção de 95% da demanda química de oxigênio na degradação de corantes presentes em águas de tingimento de tapetes usando 5,5g/L FeSO_4 e 385g/L H_2O_2 , pH 3 e uma temperatura de 50 °C.

3.7.4. Sistema Foto-Fenton

Um incremento na geração de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) por peróxido de hidrogênio e íons ferrosos pode ser conseguido com a presença de irradiação ultravioleta. Quando se incide luz (UV ou Vis), ocorre à fotorredução do Fe(III) a Fe(II), o qual reage posteriormente com peróxido de hidrogênio, e a geração de mais um mol de radical hidroxila (equação 12):



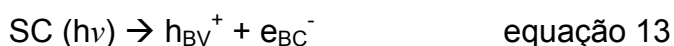
Outra forma existente nesse sistema de gerar radicais hidroxila é a própria fotólise do peróxido de hidrogênio quando irradiado pela fonte de UV(Nogueira, 2007). Para ambos os sistemas Fenton e Foto-Fenton, a melhor faixa de pH para trabalhar é abaixo de 4,0. (Pacheco, 2004).

Alguns trabalhos foram realizados com o sistema Foto-Fenton para a degradação de agrotóxicos. Oturan et al (2010) verificaram que 90% de carbono orgânico total de uma solução contendo uma mistura dos agrotóxicos carbofuran, clortoluron e bentazon é removido durante 2 horas de experimento. Assabbane et al (2008) estudaram a degradação do agrotóxico cabarmato metomil, obtendo resultados satisfatório. O sistema Foto-Fenton também foi usado para o tratamento de percolados de aterro sanitários (Hermosilla et al, 2009).

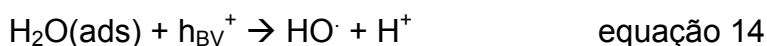
3.7.5. Fotocatálise heterogênea

A diferença dos sistemas heterogêneos para os sistemas homogêneos é a presença de catalisadores semicondutores (SC).

Quando um catalisador (semicondutor, SC) é iluminado com fótons, cuja energia é igual ou superior à sua energia de *band-gap* ($h\nu > E_G$), haverá absorção desses fótons, fazendo com que as partículas do catalisador se dissociem em elétrons na banda de condução (BC) e vacâncias (h^+) na banda de valência (BV), equação 13 (Herrmann, 1999).



Os radicais hidroxila são gerados nesse sistema pelas vacâncias (h_{BV}^+) nas seguintes reações (equações 14 e 15):





Podem ser formados outros radicais livres ($\text{O}_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot}) (Nogueira, 1998) (equações 16 e 17):



A matéria orgânica (MO) pode ser oxidada diretamente pelas vacâncias formando um cátion, o qual reage rapidamente com o oxigênio presente no meio (equação 18):



O dióxido de titânio (TiO_2) é hoje o material que vem sendo o mais usado, apresentando também a melhor eficiência, é biológica e quimicamente inerte, estável frente à fotocorrosão e apresenta custo reduzido (Peralta-Zamora et al, 1998). Outros óxidos semicondutores com ZnO , CdS , ZnS e Fe_2O_3 também são usados na fotocatalise heterogênea.

Saien e Khezrianjoo (2008) estudaram a degradação do fungicida carbendazim usando UV/TiO_2 e observaram uma degradação acima de 90% do substrato com as seguintes condições: concentração do catalisador 70mg/L, pH 6,73 (pH natural), temperatura ambiente, 25 °C, e 75 minutos de irradiação. Evgenidou et al (2007), compararam a eficiência dos catalisadores TiO_2 e ZnO

em suspensão para a degradação do agrotóxico metil-paration e observaram que o TiO_2 foi mais eficiente, mostrando uma mineralização completa da solução. Muhamad (2010) estudou a cinética de degradação do clorpirifós em diferentes tipos de águas (destilada, subterrânea, rio, lago e potável) usando UV/ TiO_2 e fotólise direta, com diferentes tipos de radiação (Vis, UV e luz solar) e verificou que a fotodegradação direta não mostrou eficiência, obtendo uma melhor degradação quando usado o sistema UV/ TiO_2 .

3.7.6. Sistema H_2O_2 /UV

Quando o peróxido de hidrogênio recebe uma irradiação ultravioleta, sofre uma fotólise gerando dois radicais hidroxila, equação 19, (Legrini et al, 1993):



Como o peróxido de hidrogênio é um oxidante comercialmente barato, termicamente estável e pode ser armazenado no próprio local, desde que os devidos cuidados sejam tomados, e também possui uma boa solubilidade em água, esse processo é bastante usado para o tratamento de contaminantes.

Geralmente lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa e media pressão (com intensidade máxima em 254nm), são utilizadas como fonte de radiação ultravioleta. Porém, a absorção máxima do peróxido de hidrogênio é máxima a 220 nm, então, o uso de lâmpadas de xenônio seria a melhor opção já que emitem num intervalo de 210-240 nm, contudo, essas lâmpadas têm um custo

mais elevado do que as lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa e média pressão (Polezi, 2003).

Alguns parâmetros como pH, estrutura química, concentração dos contaminantes, concentração dos oxidantes, sequestradores de radicais livres, cor, turbidez, temperatura e a presença de oxidantes auxiliares podem afetar a eficiência do processo.

Gao et al (2009) estudaram a degradação do herbicida ametrin usando UV/H₂O₂. A degradação dos inseticidas diazon e paration também foram estudadas com o sistema UV/H₂O₂ (Shemer e Linden, 2006; Wu e Linden, 2008).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES

O agrotóxico clorpirifós (98,1%) grau técnico, cedido pela empresa NUFARM localizada em Maracanaú-Ceara, foi usado como padrão. Formulação comercial do clorpirifós, cedida pela NUFARM, (clorpirifós 480g/L e ingredientes inertes 585g/L) foi usada para os ensaios de remoção de um efluente sintético contendo o agrotóxico. Metanol grau HPLC (VETEC), acetona grau PA (VETEC), peróxido de hidrogênio (30% m/m) (SYNTH), hidróxido de sódio (NaOH) (VETEC), ácido sulfúrico (H₂SO₄) (SYNTH), carbonato de sódio PA (Na₂CO₃) (VETEC), bicarbonato de sódio PA (NaHCO₃) (VETEC), cloreto de sódio PA (NaCl) (VETEC), fosfato de sódio dibásico heptahidratado PA (Na₂HPO₄) (VETEC), nitrato de sódio PA (NaNO₃) (VETEC) foram usados. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (Sistema milli-Q).

4.2. MÉTODO ANALÍTICO

Uma solução estoque de 2000 mg/L do clorpirifós foi preparada em metanol grau HPLC e estocada à 4 °C. Após, foram preparadas soluções de trabalho em diluições com metanol com as seguintes concentrações: 1, 2, 3, 4, 5, 10, 25, 50, 75 e 100 mg/L para a construção da curva de calibração por padronização externa. Cada solução padrão foi injetada três vezes no sistema HPLC-UV para a verificação da precisão da medida. Foram injetadas alíquotas de 20 µL.

Para a determinação da concentração do clorpirifós foi usado um cromatógrafo líquido Shimadzu (20A Prominence) com detector por arranjo de diodo (SPD-M20A) (230nm), duas bombas (LC-20AT) com eluição isocrática (metanol/água 85/15%) e fluxo 1mL/min, forno (CTO-20A), desgaseificador (DGU-20A₃), coluna Hichrom5 C18, 25 cm x 4,6mm.

4.3. PROCESSOS POAs: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.3.1. REATOR DE FLUXO CONTINUO COM RECIRCULAÇÃO EM ESCALA LABORATORIAL

Os experimentos foram conduzidos em um recipiente de vidro, recoberto com papel alumínio, com uma chapa aquecedora com agitação magnética, uma bomba peristáltica (Gilson, modelo Minipuls 3), um reator de pvc (26cm comprimento e 2cm diâmetro interno) e uma lâmpada fluorescente tubular germicida Glight (T5 UV - 8 Watts) (Figuras 3 e 4). Foram usados três sistemas de remoção: UV, H₂O₂ e UV/H₂O₂. Todos os experimentos foram realizados com um volume total de 2 litros da solução contendo o agrotóxico. Primeiramente o volume de água foi aquecido a uma temperatura determinada, em seguida foram acrescentados uma alíquota da formulação comercial do clorpirifós, quantidade conhecida de peróxido de hidrogênio e volumes de NaOH ou H₂SO₄, para ajustar o pH, constituindo a solução mistura. Todos os experimentos foram realizados em um fluxo de 10 ml/min. Os experimentos foram realizados em duplicata.

No reator (Figura 3) foram realizados os estudos de efeito de temperatura, pH, dosagem do peróxido de hidrogênio, concentração do agrotóxico e ânions interferentes.

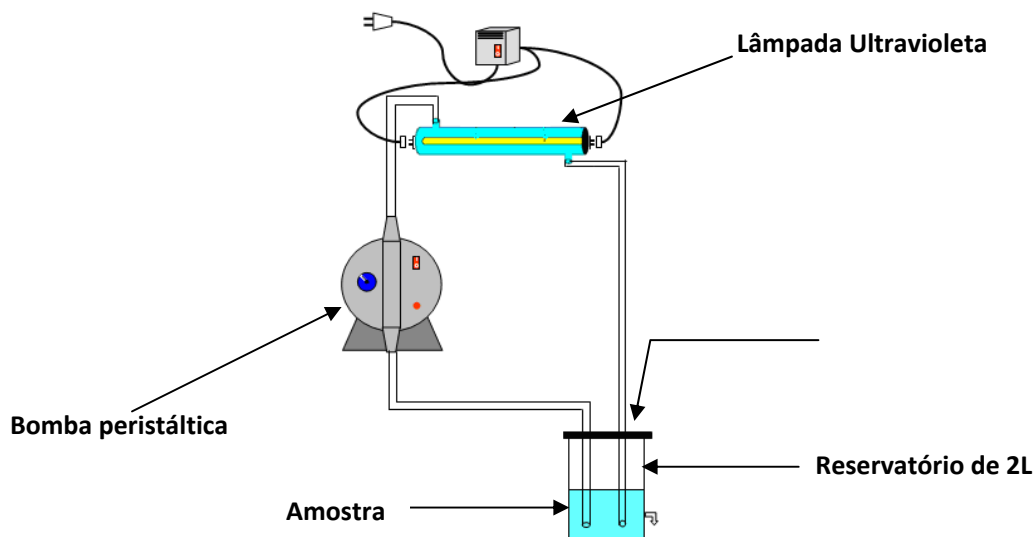


Figura 3. Esquema geral do reator fotoquímico usado no tratamento da amostra pelo processo de oxidação avançada.



Figura 4: Foto do reator fotoquímico usado no tratamento

4.3.2. EFEITO DA TEMPERATURA

O estudo da influência da temperatura na remoção do clorpirifós foi conduzido como descrito. As temperaturas escolhidas para o estudo foram de 30, 35 e 45°C. Nessa etapa foi investigado os sistemas UV, H₂O₂ e UV/H₂O₂. A concentração do agrotóxico foi de 100 mg/L. O tempo de remoção da amostra foi de 240 minutos, sendo usada uma dosagem 1000 mg/L do H₂O₂ e pH natural da amostra. A concentração do agrotóxico, dosagem do H₂O₂ e pH foram analisados no início e final do experimento.

4.3.3. EFEITO DO pH

Para verificar qual o melhor valor de pH na remoção do agrotóxico, foi realizado experimentos com quatro valores de pH inicial: 4, 8, 9 e 10. Os valores de pH foram ajustados com soluções de H₂SO₄ e NaOH. Nessa etapa investigou-se os sistemas H₂O₂ e UV/H₂O₂. A concentração inicial do agrotóxico foi de 100 mg/L. Para esse estudo foi usado um tempo remoção de 240 minutos, com 1000 mg/L do H₂O₂ e a temperatura que apresentou a melhor eficiência na remoção (estudo anterior).

Os parâmetros pH, dosagem do H₂O₂ e concentração do agrotóxico foram determinados no início e no final do experimento.

4.3.4. EFEITO DA DOSAGEM DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Com a temperatura e o pH otimizados, foi verificado o efeito da dosagem do peróxido de hidrogênio na remoção do agrotóxico através de quatro valores de concentrações: 250; 500; 1500 e 2000 mg/L. A concentração do agrotóxico foi de 100 mg/L. Para essa etapa, os experimentos foram realizados apenas no sistema UV/H₂O₂. Tempo de remoção foi de 240 minutos.

4.3.5. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO AGROTÓXICO

Foram realizados experimentos com o agrotóxico nas concentrações de 50 e 150 mg/L. Para essa etapa, a temperatura, pH e dosagem do H₂O₂ usados foram de acordo com os melhores resultados obtidos com esses parâmetros nas etapas anteriores. O tempo de experimento foi 480 minutos no sistema UV/H₂O₂, sendo a concentração do agrotóxico, do H₂O₂ e pH analisados em intervalos de 60 minutos.

4.3.6. EFEITO DE ÂNIONS INTERFERENTES

Nesse experimento foram usados os sais bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, nitrato de sódio, cloreto de sódio e fosfato de sódio. A concentração de cada ânion foi de 10mM. O tempo de experimento foi de 480 minutos usando o sistema UV/H₂O₂, sendo que, em intervalos de 60 minutos a concentração do agrotóxico, pH e a dosagem do H₂O₂ foram analisados. A temperatura, pH e a dosagem do H₂O₂ usadas foram as que apresentaram melhor eficiência de remoção do agrotóxico.

4.3.7. REATOR DE FLUXO CONTINUO COM RECIRCULAÇÃO EM ESCALA PILOTO

Um reator (85 cm) constituído por 7 lâmpadas fluorescente tubular germicida Philips de 30 Watts que circunda um tubo de quartzo (diâmetro interno 2,8cm) por onde a solução circula e recebe a radiação ultravioleta (Figura 5). Com auxílio de uma bomba centrífuga (modelo M-100) a solução é bombeada até o reator. A solução é armazenada em um recipiente de 50L. No reator os experimentos foram realizados em três vazões: 1,5; 2,0 e 3,0L/min. Nos estudos de remoção do agrotóxico foi usada uma concentração de 100 mg/L do agrotóxico, dosagem do peróxido de hidrogênio de 1500 mg/L e temperatura ambiente ($\pm 30^{\circ}\text{C}$). O volume da solução amostra a ser tratado foi de 25L. Foi utilizada a água de abastecimento público, coletada do Laboratório de Saneamento (LABOSAN), para o preparo da solução amostra. Em intervalos de 60 minutos foram realizadas análises dos parâmetros concentração do agrotóxico e de, H_2O_2 , pH, turbidez, cor aparente, demanda química de oxigênio (DQO), condutividade e concentração de ânions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-}).

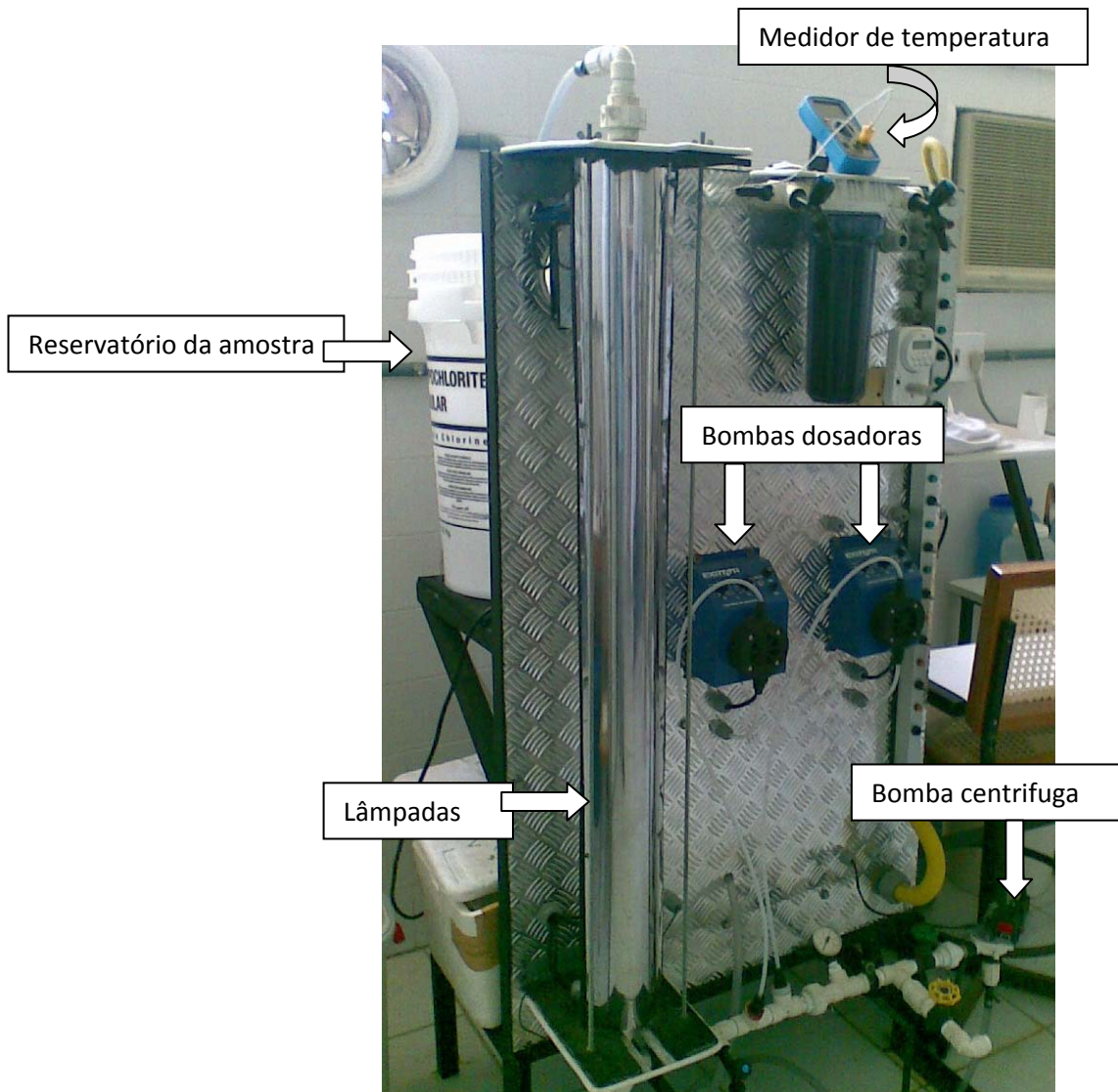


Figura 5: Foto do reator em escala piloto

4.4. DETERMINAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO, pH, ÂNIONS, TURBIDEZ, CONDUTIVIDADE E DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

A concentração do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi determinada pelo método de titulação volumétrica (permanganimetria). O pH foi determinado através de um medidor de pH digital microprocessado TECNAL (modelo TEC-5). Os ânions foram determinados por cromatografia de íons (DIONEX, Modelo

ICS-3000), coluna AS 18 (250mm x 4), supressora ASRS – Ultrall 4mm, detector por condutividade, loop de 25uL e gerador de efluente KOH.

A turbidez foi analisada através de um turbidímetro HACH (modelo 2100P TURBIDIMETER). A condutividade foi medida por um condutímetro (THERMO SCIENTIFIC modelo Orion 5 Star). A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada pelo método descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2510 B)*, 20th Edition, APHA, 1998. Neste método, adiciona-se 2,5 mL de amostra diluída, 1,5 mL da solução digestora ($K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 e $HgSO_4$), e 3,5 mL de solução catalisadora (H_2SO_4 + Ag_2SO_4) em tubo de vidro com tampa. A solução resultante foi colocada em um digestor (VARIAN, Modelo SC100) a 150°C, onde permaneceu por duas horas. Os frascos foram retirados do digestor e após atingir temperatura ambiente, foram realizadas as leituras no comprimento de onda de 600nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. EFEITO DA TEMPERATURA

Os resultados obtidos com o estudo do efeito de temperatura são mostrados na Tabela 5. Nesta pode ser verificado que o sistema UV quando submetido a diferentes temperaturas, correspondentes a 30, 35 e 45 °C, proporciona um aumento na remoção do agrotóxico, o qual alcança valores percentuais de 24,91; 35,04 e 39,70% respectivamente. Segundo Atkins (1990), isto provavelmente ocorre porque com o aumento da temperatura provoca um aumento na taxa de reação.

Tabela 5: Valores da porcentagem de remoção do clorpirifós nos sistemas UV, H₂O₂ e UV/H₂O₂ sob influência da temperatura.

Temperatura (°C)	Sistema								
	UV			H ₂ O ₂			UV/H ₂ O ₂		
	% R	pH _o	pH _f	% R	pH _o	pH _f	% R	pH _o	pH _f
30	24,91	6,8	4,05	0	5,7	5,65	56,43	5,76	3,5
35	35,04	6,52	4,12	0	5,78	5,69	57,41	5,67	3,44
45	39,70	6,72	4,01	0	5,77	5,72	56,35	5,73	3,56

% R é a porcentagem de remoção do agrotóxico, pH_o e pH_f são pH inicial e pH final, respectivamente, da solução. Concentração do H₂O₂: 1000 mg/L

Os resultados mostrados na Tabela 5 indicam que usando apenas o H₂O₂, não ocorre remoção do agrotóxico para as três temperaturas estudadas em 240 minutos. Isto é esperado porque reações com H₂O₂ são cineticamente

lentas. Também foi observado que valores de pH_0 e pH_f , bem como as concentrações iniciais e finais do peróxido de hidrogênio permaneceram inalteradas.

Dos sistemas estudados, o processo UV foi o que sofreu influência do aumento da temperatura na eficiência de remoção do agrotóxico (24,9 – 39,7%). Ao passo que o incremento na temperatura no sistema UV/ H_2O_2 não influenciou na remoção do agrotóxico. Entretanto foi o sistema que apresentou a melhor performance na remoção do agrotóxico (57,4%). Os valores de pH_0 e pH_f , para os dois sistemas variaram independentemente da temperatura estudada.

Assim, para os estudos posteriores usou-se a temperatura de 45 °C., pois considerando que o peróxido de hidrogênio seja totalmente consumido, ainda ocorre remoção do agrotóxico apenas pelo efeito da radiação UV.

5.2. EFEITO DO pH

O pH é um dos parâmetros que mais afeta a taxa de remoção de um agrotóxico devido a fatores relacionados à química do peróxido de hidrogênio e o equilíbrio de certos ânions presentes na solução (Legrini et al, 2003; Oliveira, 2009).

Para verificar o efeito do pH inicial na eficiência de remoção do agrotóxico, foram estudados quatro valores de pH: 4, 8, 9 e 10. Com a concentração inicial do peróxido de hidrogênio 1000 mg/L e temperatura de 45 °C. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

Para o sistema UV/H₂O₂, os resultados obtidos (Tabela 6) indicam que houve um aumento na porcentagem de remoção para o pH 10 em relação ao pH 4. Legrini et al (1993) indicaram que em pH alcalino a taxa de fotólise do H₂O₂ aumenta, isto pode ser atribuído a formação do ânion HO₂⁻ que apresenta maior coeficiente de absorção molar (240 M⁻¹cm⁻¹ em 254 nm) do que o próprio peróxido de hidrogênio (18,6 M⁻¹cm⁻¹ no mesmo comprimento de onda).

Tabela 6: Valores da porcentagem de remoção do clorpirifós nos sistemas H₂O₂ e UV/H₂O₂ sob influência do pH.

pH	Sistemas							
	H ₂ O ₂				UV/H ₂ O ₂			
	% R	pH _f	H ₂ O ₂₀	H ₂ O _{2f}	% R	pH _f	H ₂ O ₂₀	H ₂ O _{2f}
4	0,0	3,9	1050	1000	52,79	2,99	970	520
8	3,43	7,2	1050	950	56,84	3,45	1030	500
9	8,10	7,47	980	850	53,41	3,77	1010	530
10	33,19	8,32	1060	720	59,36	4,06	970	450

% R é a porcentagem de remoção do agrotóxico. H₂O₂₀ e H₂O_{2f} são as concentrações (mg/L) iniciais e finais do peróxido de hidrogênio na solução. pH_f é o pH final da solução

A Figura 6 mostra que a espécie HO₂⁻ começa a ser formada quando a solução atinge pH 8,5 (equação 20). No entanto, como em pH 9 e 10 a concentração da espécie HO₂⁻ ainda é baixa, a taxa de formação dos radicais hidroxilas (HO·) não apresenta diferença entre os pHs estudados. Esse pequeno ganho na remoção do agrotóxico em relação ao pH também pode ser explicado pelo fato de que quando trabalhamos em pH 10 (inicial), em 30 minutos de experimento o valor do pH diminui para 8,60. Porém, é sabido que

em pH elevado a taxa de decomposição do H_2O_2 em água e oxigênio é elevada, prejudicando a formação de radicais hidroxilas (equação 21) (Galindo e Kalt, 1998).

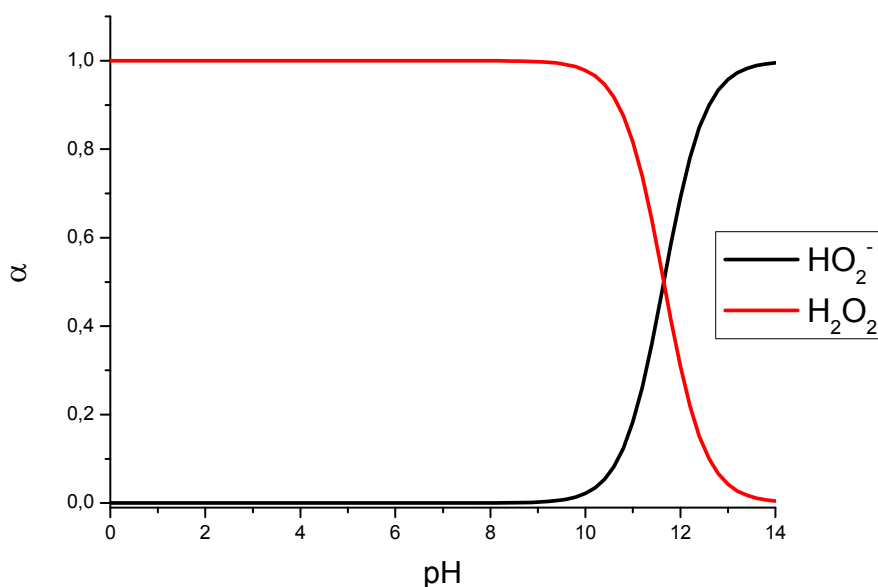


Figura 6: Curva de distribuição de espécies do peróxido de hidrogênio.



Legrini et al (1993) indicam que a velocidade de decomposição do H_2O_2 (equação 22) aumenta a medida que o pH atinge o valor de pK_a (11,7), e com o aumento da temperatura, (Legrini et al, 1993; Mattos et al, 2003 apud Flores, 2008). Aliado a isso, o radical hidroxila é desativado aproximadamente 100 vezes mais rápido na presença do ânion HO_2^- do que na presença do H_2O_2 , equações 23 e 24, (Galindo e Kalt, 1998).



Usando apenas o peróxido de hidrogênio para degradar o agrotóxico, uma eficiente remoção (33,19%) foi obtida usando pH 10. Isto pode ser explicado pelo ânion perhidroxila (HO_2^-), que ao interagir com o peróxido de hidrogênio forma ânions-radicaais superóxidos, equação 25, (Machado et al, 1994):



Em contraste, em pHs 8 e 9, a remoção do agrotóxico não foi significativa e para o pH 4 não houve remoção do agrotóxico.

5.3. EFEITO DA DOSAGEM DO OXIDANTE (H_2O_2)

O efeito da dosagem do oxidante (H_2O_2) foi avaliado somente com o sistema UV/ H_2O_2 , uma vez que apresentou os melhores resultados nos estudos anteriores de efeito de temperatura e de pH.

O efeito da dosagem do oxidante foi estudado com uma temperatura de 45 °C e pH 8, variando de 250 a 2000 mg/L a concentração de peróxido de hidrogênio.

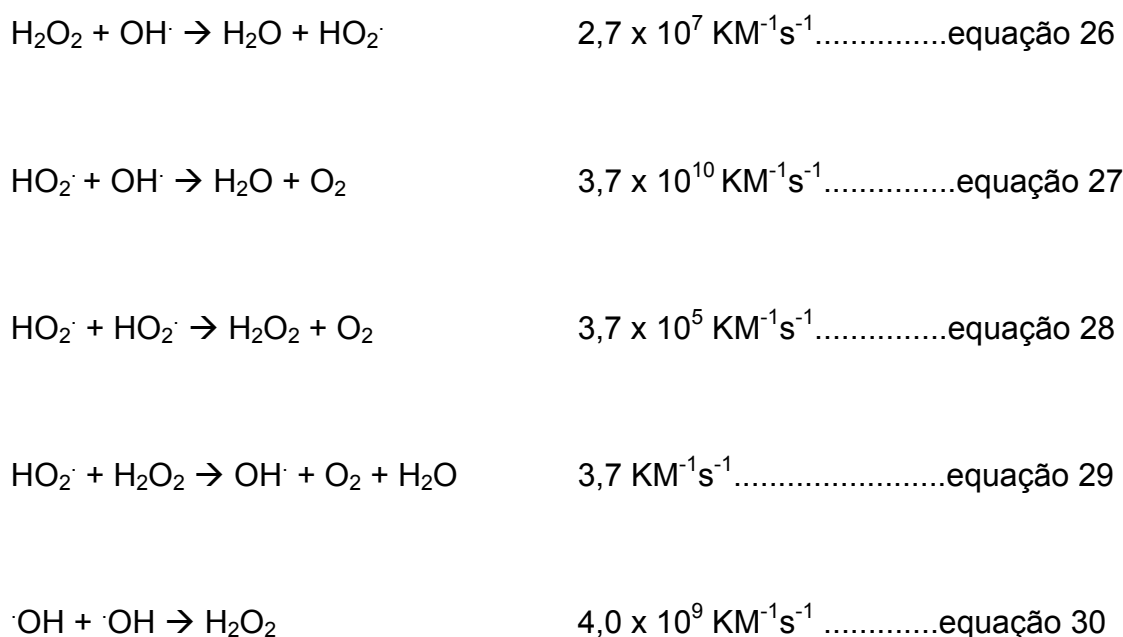
A Tabela 7 mostra os valores percentuais de remoção do agrotóxico para cada dosagem estudada. Pode ser observado pelos resultados que quando se aumenta a concentração do peróxido de hidrogênio de 250 à 1500 mg/L há um incremento 49,19 a 73,86% na remoção do agrotóxico. Contudo, quando se usa uma concentração de 2000 mg/L do peróxido de hidrogênio há uma diminuição na performance do processo frente a concentração de 1500 mg/L.

Tabela 7: Valores da porcentagem de remoção do clorpirifós no sistema UV/H₂O₂ sob influência da concentração do oxidante.

H₂O_{2o}	% R	pH_f	H₂O_{2f}
250	49,19	3,50	--
500	49,60	3,46	370
1000	56,84	3,45	500
1500	73,86	3,38	880
2000	62,28	3,24	1130

H₂O_{2o} e H₂O_{2f} são as concentrações (mg/L) iniciais e finais do peróxido de hidrogênio na solução. % R é a porcentagem de remoção do agrotóxico. pH_f é o valor final do pH na solução

É bem sabido que com o aumento da dosagem do peróxido de hidrogênio aumenta a produção de radicais hidroxilas (OH[·]), porém, o peróxido de hidrogênio em excesso pode interferir negativamente no processo, pois o mesmo seqüestra os radicais hidroxila (equação 26) formando água e radical hidroperóxil (OH₂[·]), desencadeando outras reações que prejudicam o processo de remoção, equações 27-30, (Alfano et al, 2001; Huang e Shu, 1995 apud Ilha, 2004):



5.4. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO AGROTÓXICO

Foram estudadas concentrações do agrotóxico de 50, 100 e 150mg/L. Na Figura 7, pode ser observado que para as curvas de remoção nas concentrações de 50 e 100mg/L, houve uma pequena diferença nas concentrações finais do agrotóxico após o tratamento. As concentrações finais foram de 2 e 5,4 mg/L respectivamente.

O consumo de H_2O_2 , mostrado na Tabela 8, apresenta também o mesmo comportamento para essas duas concentrações do agrotóxico.

Para a concentração 150 mg/L houve uma perda na eficiência, como pode ser observado pela curva de remoção apresentada na Figura 7. Isto ocorre porque concentrações mais altas exigem maior potência da lâmpada UV, ou um maior tempo de retenção. Essa redução na eficiência do tratamento pela concentração de 150mg/L pode ser devido a uma maior presença do

agrotóxico, a qual afeta a quantidade de UV disponível para promover a fotólise do peróxido de hidrogênio. Isto pode observado pelo menor consumo do H_2O_2 , ver Tabela 8.

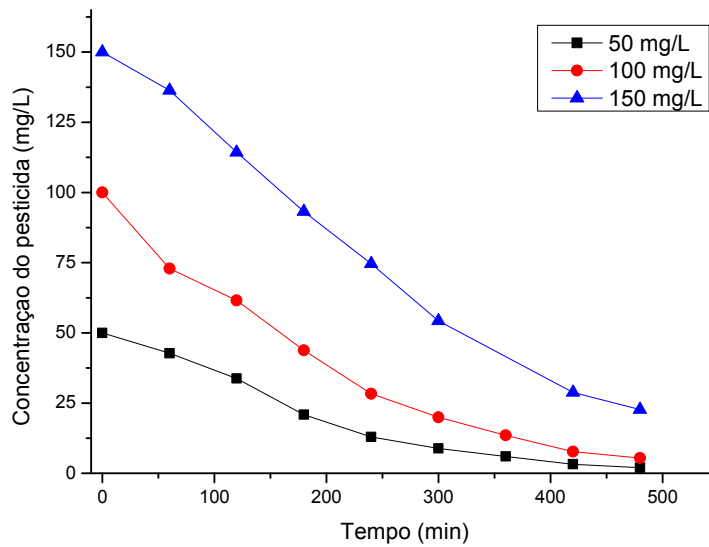


Figura 7: Curvas de remoção do agrotóxico para as três concentrações estudadas: 50, 100 e 150mg/L. pH inicial 8.

Tabela 8: Valores de pH e H₂O₂ obtidos no experimento do efeito da concentração do agrotóxicos para as três concentrações estudadas: 50, 100 e 150mg/L

Tempo (min)	100mg/L		50mg/L		150mg/L	
	pH	H ₂ O ₂	pH	H ₂ O ₂	pH	H ₂ O ₂
0	8,0	1560	8,00	1470	8,00	1510
60	4,40	1440	4,22	1380	4,00	1400
120	4,03	1230	3,77	1260	3,45	1290
180	3,88	1080	3,58	1150	3,22	1210
240	3,85	930	3,53	980	3,04	1100
300	3,83	790	3,47	780	3,01	1000
360	3,80	660	3,42	660	--	--
420	3,80	540	3,42	500	2,89	810
480	3,80	460	3,42	430	2,87	700

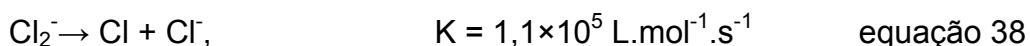
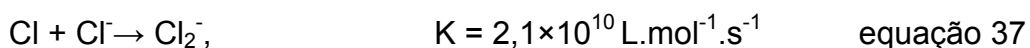
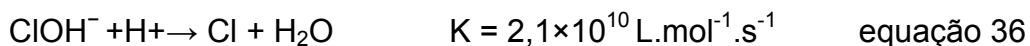
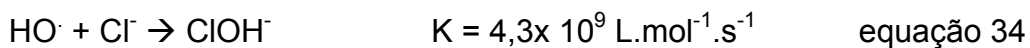
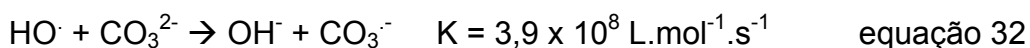
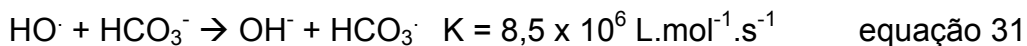
*H₂O₂ concentração mg/L

5.5. EFEITO DE ÂNIONS INTERFERENTES

Os efeitos dos ânions cloreto (Cl⁻), nitrato (NO₃⁻), fosfato (PO₄³⁻), carbonato (CO₃⁻) e bicarbonato (HCO₃⁻) podem ser observados pelas figuras 8 e 12. Para o estudo com os ânions cloreto, nitrato e sulfato (figura 8), as concentrações finais do agrotóxico foram 4,27; 6,40 e 9,96 mg/L, respectivamente. Os resultados indicam que não houve influência significativa na remoção do agrotóxico na concentração estudada dos ânions (10mM) quando comparada a remoção sem a presença desses ânions. Os valores do pH e concentração do peróxido de hidrogênio são mostrados na Tabela 9.

Esses ânions são espécies que seqüestram os radicais livres (HO[·], HO₂[·] e O₂⁻), podendo modificar a eficiência do processo (Buxton et al, 1988; Jayson

et al, 1973 apud Gao et al, 2009). As equações 31-39 mostram como o radical hidroxila é desativado na presença desses ânions:



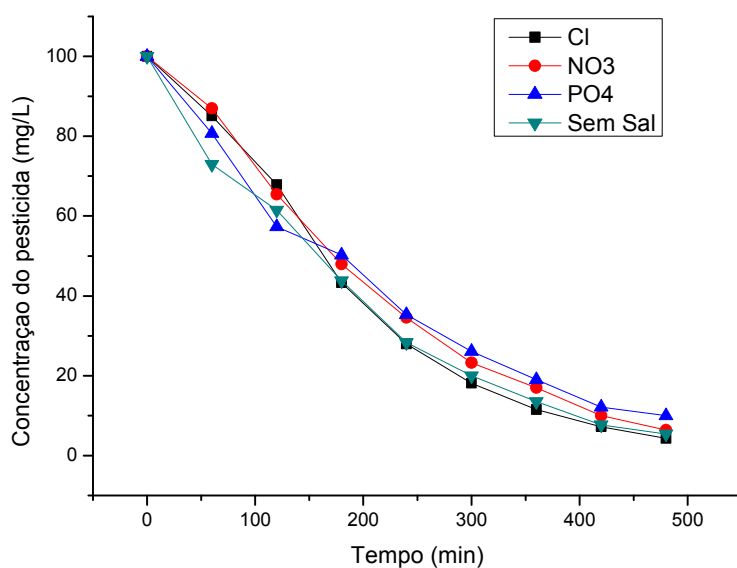


Figura 8: Curvas de remoção do agrotóxico com e sem adição dos ânions Cl^- , NO_3^- e PO_4^{3-} . Concentração do agrotóxico 100 mg/L. Concentração dos ânions 10mM.

Tabela 9: Valores de pH e H_2O_2 para os estudos de efeitos de ânions na remoção do agrotóxico.

Tempo (min)	Sem Sal		CO_3^{2-}		HCO_3^-		Cl^-		NO_3^-		PO_4^{3-}	
	pH	H_2O_2	pH	H_2O_2	pH	H_2O_2	pH	H_2O_2	pH	H_2O_2	pH	H_2O_2
0	8,0	1560	10,2	1480	9,5	1450	6,4	1500	6,6	1520	8,6	1450
60	4,4	1440	10,1	720	9,2	1100	3,6	1430	3,5	1420	7,7	1370
120	4,0	1230	10,1	390	8,6	700	3,4	1340	3,2	1300	7,4	1300
180	3,8	1080	10,1	180	8,2	630	3,3	1210	3,1	1150	7,2	1260
240	3,8	930	10,0	90	7,8	410	3,2	1100	3,0	1030	7,1	1120
300	3,8	790	10,0	50	7,8	360	3,1	920	3,0	930	7,0	1000
360	3,8	660	9,98	20	7,8	270	3,1	850	3,0	720	7,0	920
420	3,8	540	9,95	10	7,7	180	3,1	720	2,9	680	7,0	820
480	3,8	460	9,93	5	7,7	150	3,1	570	2,9	540	6,9	710

* H_2O_2 concentração mg/L

É sabido que o pH da solução afeta a distribuição das espécies existentes na solução (Oliveira, 2009). As Figuras 9, 10 e 11 mostram a distribuição das espécies cloreto, fosfato e nitrato de acordo com o valor de pH.

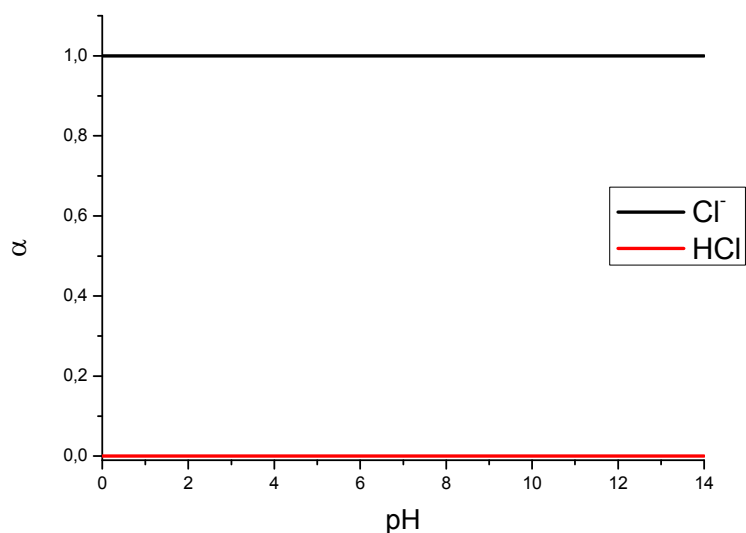


Figura 9: Curva de distribuição de espécies do cloreto

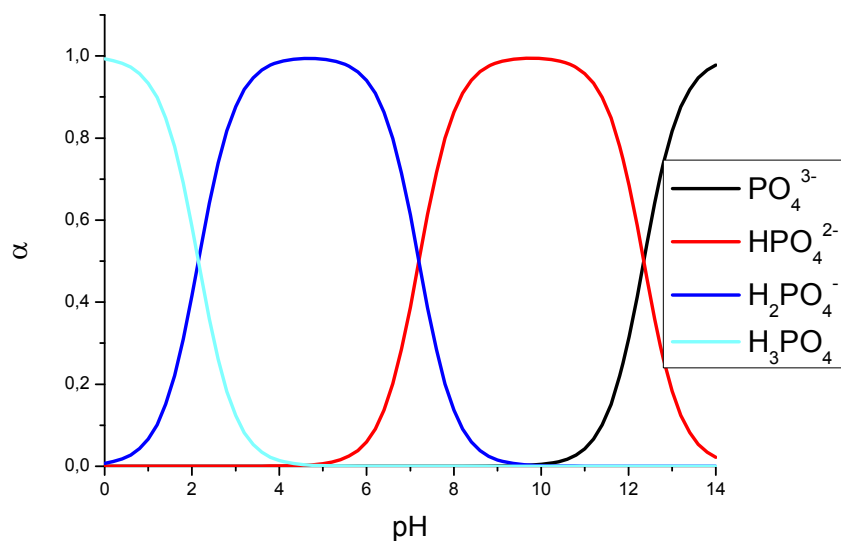


Figura 10: Curva de distribuição de espécies do fosfato

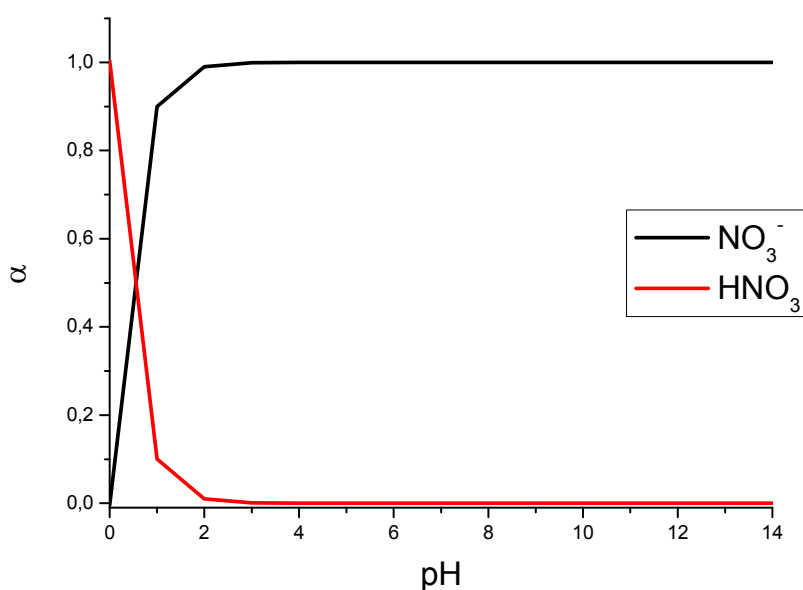


Figura 11: Curva de distribuição de espécies do nitrato

Para o ânion cloreto, em toda faixa de pH, este apresenta-se disponível na solução (Figura 9).

No experimento realizado com o fosfato, o pH inicial da solução foi 8,61, onde as espécies predominantes no meio são H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} (Figura 10). Ao final do experimento, o pH final (pH 6,99) é neutro. Portanto, neste caso, o efeito negativo na remoção não se dá pelo anion PO_4^{3-} , e sim, pelos ânions H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} .

Para o experimento usando o nitrato, o pH variou de 6,66 (inicial) a 2,94 (final). De acordo com a Figura 11, na faixa de pH do estudo, a espécie NO_3^- apresenta disponível na solução, sendo provavelmente a espécie inibitória na remoção do agrotóxico.

A Figura 12 mostra o efeito do carbonato e bicarbonato na remoção do agrotóxico. A presença do carbonato provocou uma total remoção do agrotóxico em 60 minutos e a presença do bicarbonato apresentou semelhança

na remoção do agrotóxico sem a presença de ânions interferentes. Nesses dois experimentos o consumo do peróxido de hidrogênio é elevado comparado ao experimento sem a presença de ânions, Tabela 9. O maior consumo do peróxido de hidrogênio é devido à presença da espécie CO_3^{2-} que decompõe o peróxido de hidrogênio, equações 40 e 41, (Suess e Janik, 2009):

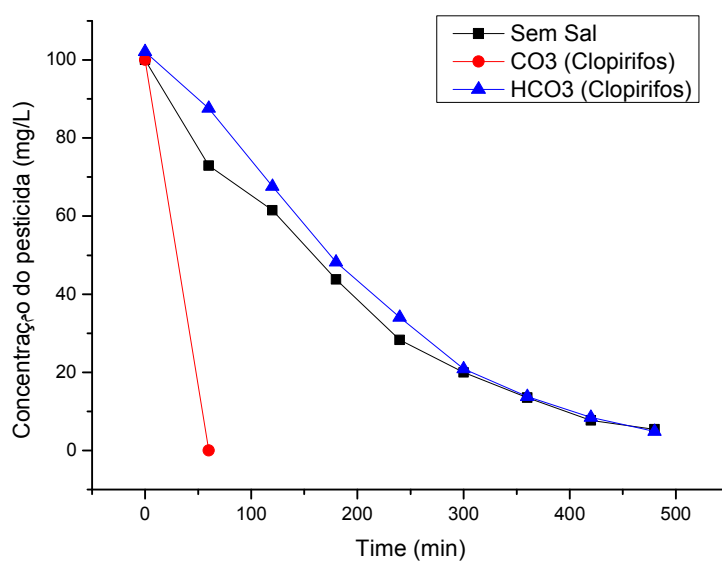
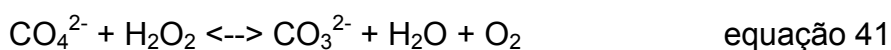


Figura 12: Curva de remoção do agrotóxico com e sem adição dos ânions CO_3^{2-} e HCO_3^- . Concentração do agrotóxico 100mg/L. Concentração dos ânions 10mM.

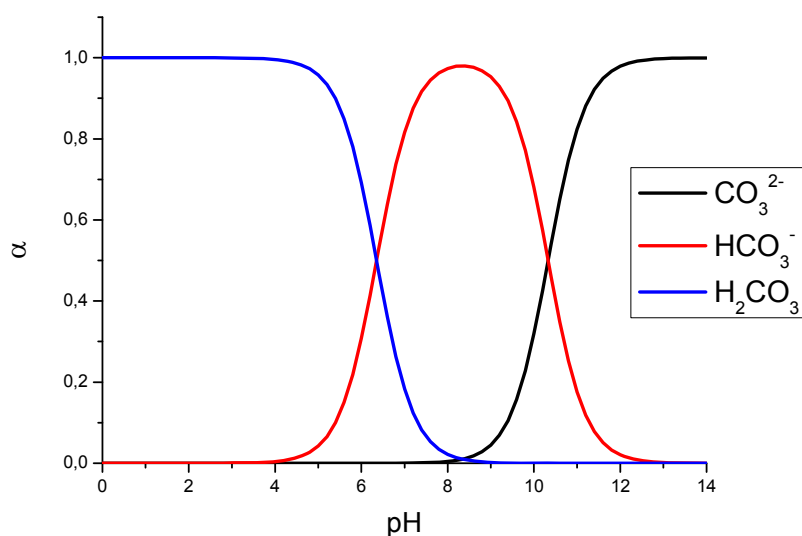


Figura 13: Curva de distribuição de espécies do CO_3^{2-} e HCO_3^-

Assim, o efeito desses ânions no processo não se deu apenas por seqüestros dos radicais hidroxilas (equações 31 e 32), mas também pela decomposição do peróxido de hidrogênio (equações 40 e 41).

A Figura 13 mostra a distribuição de espécies em função do pH para os ânions CO_3^{2-} e HCO_3^- . Quando o experimento é realizado com o bicarbonato, o pH inicial da solução é 9,50. Nesse pH, as espécies predominantes na solução são os ânions CO_3^{2-} e HCO_3^- , tendo uma composição primária no equilíbrio de 1,05mM CO_3^{2-} /8,95mM HCO_3^- . Ao longo do experimento, o valor do pH diminui para 7,73, onde praticamente a espécie CO_3^{2-} não existe na solução, ao passo que as espécies H_2CO_3 e HCO_3^- predominam na solução. Ao adicionar o carbonato a solução apresentou pH 10,21. Assim, a composição primária foi de 4,26mM CO_3^{2-} /5,74mM HCO_3^- e 3,19mM CO_3^{2-} /6,81mM HCO_3^- ao equilíbrio no final do experimento (pH 9,93).

Nos dois experimentos de remoção do clorpirifós na presença dos ânions CO_3^{2-} e HCO_3^- , houve a formação de um composto desconhecido, como mostrado na Figura 14, o qual não tinha sido formado nos experimentos anteriores, exceto, para os estudos de influência do pH usando apenas o sistema H_2O_2 .

Esse composto desconhecido pode ter sido possivelmente formado devido ao fato de o meio ter gerado O_2 ($E^\circ = 1,23\text{V}$) (equações 21, 22, 40 e 41), provocando assim, oxidação do clorpirifós. Os cromatogramas no tempo inicial e para 60 minutos de experimento, com o ânion bicarbonato (Figura 14) e o espectro de absorção (Figura 15) do clorpirifós e composto desconhecido, são apresentados abaixo:

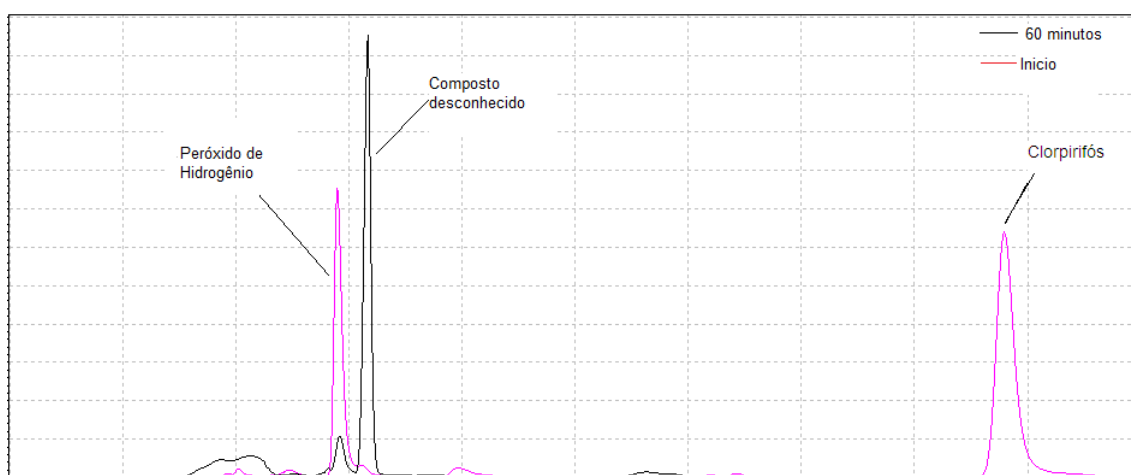


Figura 14: Cromatogramas do tratamento UV/ H_2O_2 na presença do ânion bicarbonato (CO_3^-) na remoção do agrotóxico.

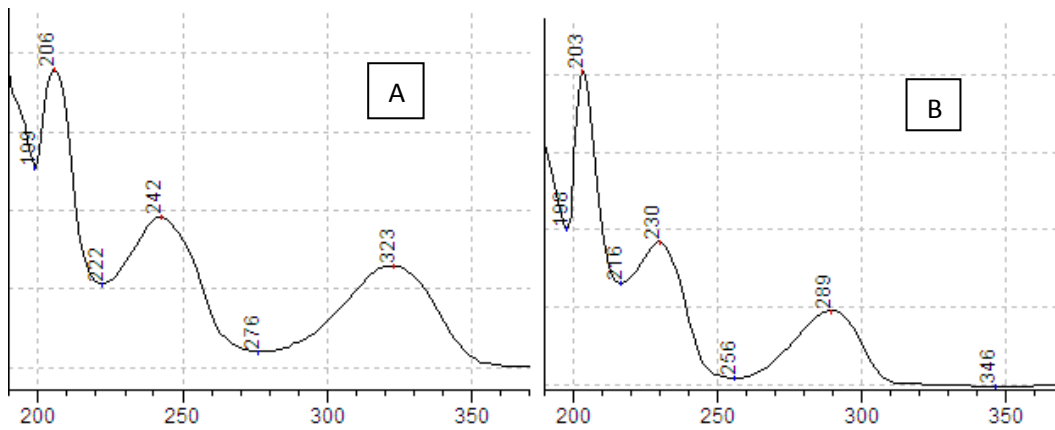


Figura 15: Espectro de absorção para o composto desconhecido (A) e clorpirifós (B)

A mudança de cor é indicativo que houve uma reação química. A figura 16 mostra a mudança de cor da solução em 60 minutos com tratamento UV/H₂O₂ na presença do sal bicarbonato de sódio.



Figura 16: Mudança de cor no tratamento UV/H₂O₂ na presença do ânion bicarbonato (CO₃²⁻) na remoção do agrotóxico.

5.6. REATOR EM ESCALA PILOTO

Visando a aplicação do tratamento em escala industrial, foram realizados estudos em um reator de escala piloto. Para essa etapa foram realizados

estudos com três vazões: 1,5; 2,0 e 3,0L/min. A concentração do agrotóxico no estudo foi 100mg/L.

Todos os experimentos foram realizados com 1,5 g/L de H₂O₂, pH natural e temperatura ambiente.

A Figura 17 mostra a curva de remoção do agrotóxico para os estudos com os três vazões (1,5; 2,0 e 3,0 L/min). Nesta observa-se que com 480 minutos de tratamento, as concentrações residuais do agrotóxico foram de 0,30; 0,43 e 0,5 mg/L para os fluxos 1,5; 2 e 3 L/min, respectivamente. Verifica-se que não houve uma diferença significativa entre os três vazões estudados na remoção do agrotóxico. Contudo, o consumo de peróxido de hidrogênio foi maior para o fluxo 1,5L/min, Tabela 10. Na Tabela 10 também pode ser observado que o pH para ambos os vazões apresentou comportamento semelhante.

A SEMACE através da Portaria N^o 154, de 22 de Julho de 2002 define que o efluente a ser lançado em um corpo hídrico tenha uma no máximo 1,0 mg/L do composto organofosforado paration (Figura 21), sendo clorpirifós e paration pertencentes a mesma classe de agrotóxico, estabelecemos esse mesmo valor de 1,0 mg/L ao clorpirifós. Assim, o tratamento atende as exigências imposta pela SEMACE.

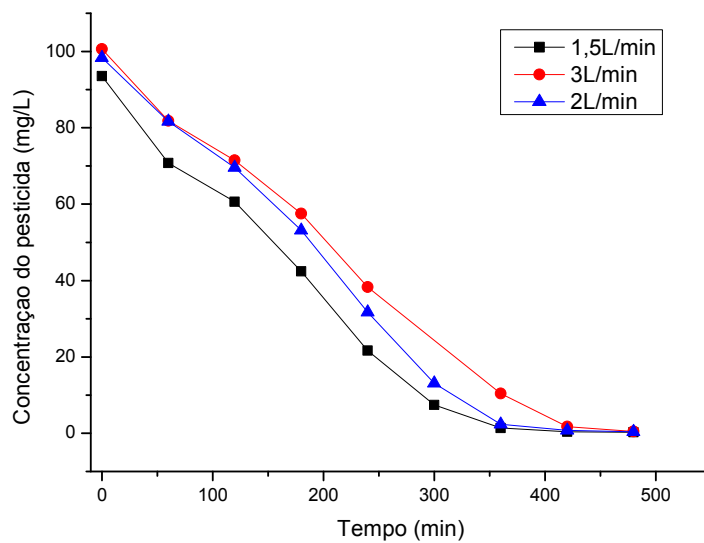


Figura 17: Curva de remoção do agrotóxico para as três vazões estudadas: 1,5; 2,0 e 3,0 L/min. Concentração do agrotóxico 100mg/L.

A Figura 18 mostra o comportamento da cor aparente durante a remoção. A redução da cor aparente apresentou comportamento semelhante para ambas as vazões estudadas. A Resolução N° 357, de 17 de Março de 2005 da CONAMA e a Portaria N° 154, de 22 de Julho de 2002 da SEMACE não estabelecem a cor como parâmetro de lançamentos de efluentes líquidos. Contudo, esta relacionada com atributo de estética e mais importante com as dificuldades na penetração da luz influenciando a características do ecossistema presente.

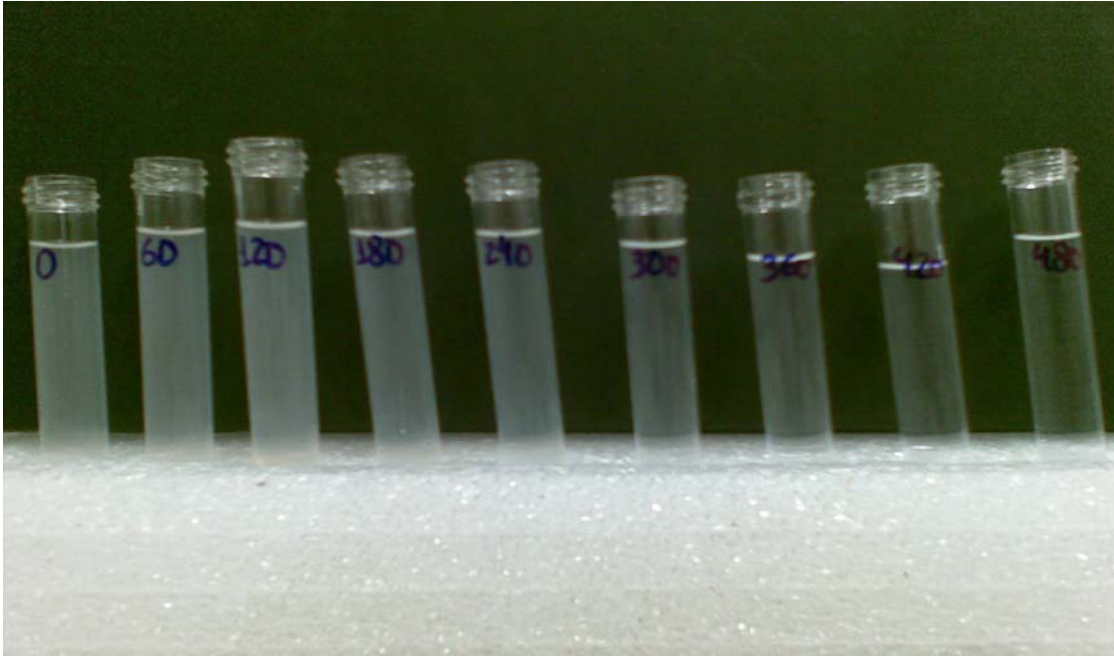


Figura 18: Perfil da cor aparente na remoção do agrotóxico durante o tratamento usando vazão 1,5 L/min.

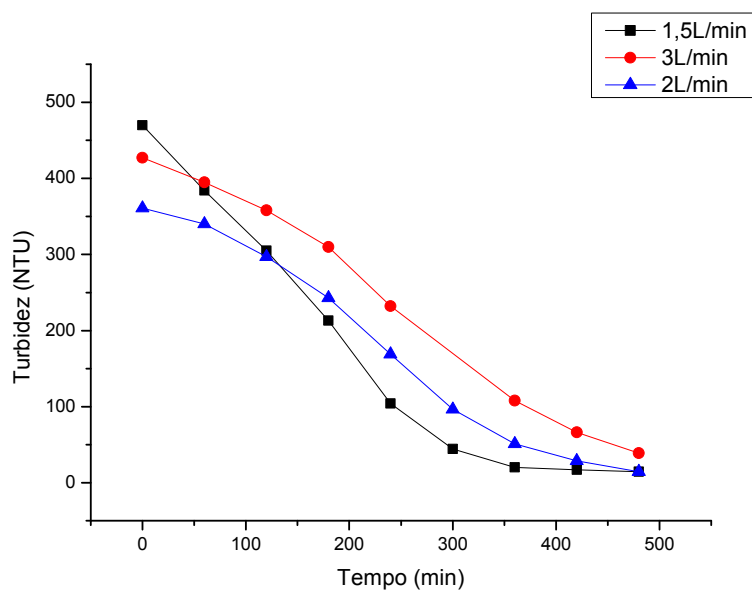


Figura 19: Perfil da curva da turbidez na remoção do agrotóxico para as três vazões estudadas: 1,5; 2,0 e 3,0 L/min.

A turbidez indica a qualidade estética das águas para abastecimento público. Nas águas naturais, a presença de turbidez provoca a redução de

intensidade dos raios luminosos que penetram no corpo d'água, influenciando decisivamente nas características do ecossistema presente. Pode-se observar pela Figura 19 que a redução da turbidez foi significativa para as três vazões estudadas. Contudo, como no parâmetro cor, a Portaria N° 154, de 22 de Julho de 2002 da SEMACE e a Resolução N° 357, de 17 de Março de 2005 da CONAMA não incluem turbidez como padrão de emissão efluentes.

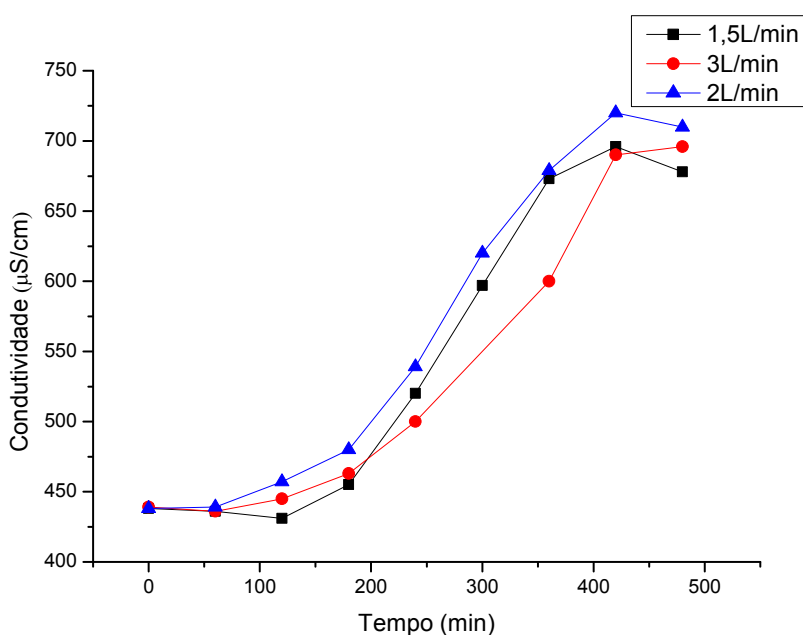


Figura 20: Perfil da curva de condutividade na remoção do agrotóxico para as três vazões estudadas: 1,5; 2,0 e 3,0 L/min.

A condutividade indica presença de ânions existentes na solução. A Figura 20 mostra que a condutividade apresentou perfil semelhante para os todos os vazões. O aumento da condutividade é esperado, pois em processos oxidativos avançados são formados de ânions provenientes da remoção do composto de partida. Com a remoção do clorpirifós foram monitorados a formação dos ânions cloreto, fosfato, nitrato e sulfato.

A Tabela 10 mostra que para os ânions cloreto, fosfato e sulfato houve um aumento na suas concentrações com o decorrer do experimento. Contudo, para o ânion nitrato, ao longo do experimento houve uma pequena variação na concentração comparada com os outros ânions. Isto pode ser esperado pelo fato de que a molécula do nitrogênio se encontra na região aromática da estrutura do clorpirifós, sendo essa região muito estável, aliado a isso, o nitrato poderá está se convertendo a outras espécies nitrogenadas.

As formações dos ânions sulfato, fosfato e nitrato foram também observados na remoção do inseticida organofosforado paration pelo sistema UV/H₂O₂ (Wu e Linden, 2008). O paration (Figura 21) apresenta a mesma cadeia alifática do clorpirifós.

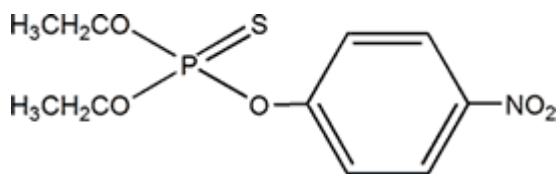


Figura 21: Fórmula estrutural do inseticida organofosforado paration.

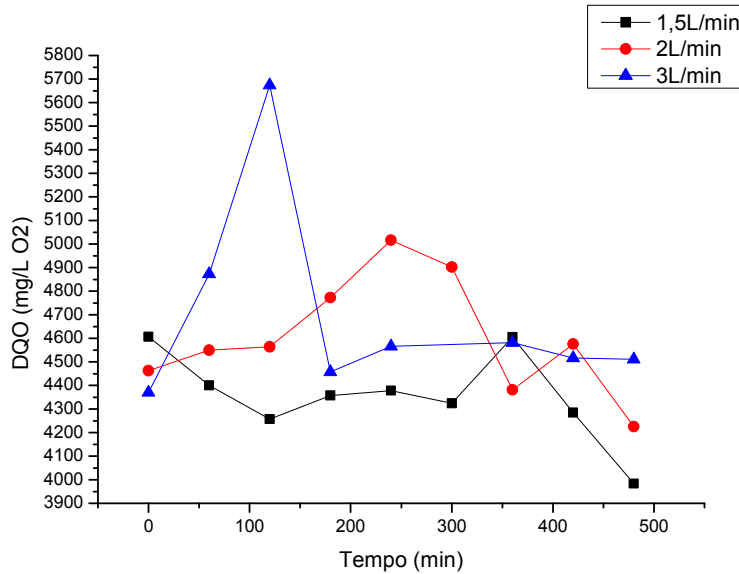


Figura 22: Perfil da curva de DQO para na remoção do agrotóxico para as três vazões estudadas: 1,5; 2,0 e 3,0 L/min.

O monitoramento da DQO da amostra foi realizado devido à presença de compostos considerados “ingredientes inertes”, que fazem parte da solução usada nos estudos de remoção do agrotóxico. Esses compostos são o xilol e um surfactante não identificado. A Figura 22 mostra que a remoção de DQO não foi significativa, onde a SEMACE através da Portaria N^o 154, de 22 de Julho de 2002 estabelece um valor de 200mg/L O₂ para lançamento de efluente.

Os processos oxidativos avançados podem ser mais efetivos se utilizados como um pré-tratamento para a melhoria da biodegradabilidade de efluentes com compostos recalcitrantes (Rodriguez et al, 2002). Andreozzi et al (1999) assinalam que esses processos são mais adequados para efluentes com DQO abaixo de 5g/L

Tabela 10: Valores de pH, H₂O₂ e concentrações dos ânions na remoção do agrotóxico para as vazões estudadas: 1,5; 2,0 e 3,0 L/min.

Tempo (min)	Vazões (L/min)																	
	1,5						2,0						3,0					
	H ₂ O ₂	pH	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O ₂	pH	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O ₂	pH	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
0	1570	7,29	1228,8	20,79	24,04	56,21	1520	7,30	1263,3	22,06	0	59,70	1570	7,09	918,60	23,56	23,69	42,64
60	1500	6,18	--	--	--	--	1490	6,20	--	--	--	--	1460	6,23	--	--	--	--
120	1410	5,19	1175,0	25,11	26,10	93,31	1440	4,99	1303,8	54,82	25,21	134,45	1410	5,50	1273,6	23,22	22,21	64,33
180	1330	4,06	--	--	--	--	1250	4,14	--	--	--	--	1250	4,34	--	--	--	--
240	1250	3,57	1338,3	40,51	48,14	285,5	1220	3,14	1421,5	45,84	36,19	314,87	1140	3,77	1488,4	39,61	36,48	201,59
300	870	3,43	--	--	--	--	1060	3,17	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
360	700	3,49	1517,5	39,98	120	394,1	0950	3,01	1582,6	41,70	95,68	421,63	1080	3,18	1497,6	42,20	82,58	349,78
420	430	3,65	--	--	--	--	810	2,96	--	--	--	--	1030	3,04	--	--	--	--
480	380	3,6	1850,7	21,10	282,7	553,8	650	2,98	1644,7	26,18	199,59	456,66	760	3,04	1670,3	28,50	222,89	377,11

* H₂O₂ concentração em mg/L; Concentrações do ânions em mg/L

6. CONCLUSÕES

- Os resultados indicam que a temperatura não influenciou na remoção do agrotóxico usando o sistema UV/H₂O₂, porém, usando apenas a radiação UV houve aumento na remoção do agrotóxico.
- Em sistema UV/H₂O₂, a remoção do agrotóxico apresentou um comportamento semelhante para os pH estudados. No entanto, em pH 10, houve uma maior remoção do agrotóxico usando apenas o H₂O₂.
- A dosagem do H₂O₂ de 1,5g/L propiciou uma maior remoção do agrotóxico.
- A eficiência do tratamento com UV/H₂O₂ diminuiu com o aumento da concentração do agrotóxico, a qual diminuiu a taxa de fotólise do H₂O₂.
- Os ânions Cl⁻, NO₃⁻ não influenciaram significativamente na remoção do agrotóxico, ao passo que HPO₄²⁻ e H₂PO₄⁻ influenciaram. A presença do ânion carbonato provocou o desaparecimento do clorpirifós em 60 minutos e a formação de um composto desconhecido.
- No reator em escala piloto, para as vazões estudadas (1,5; 2,0 e 3,0L/min), os resultados de remoção do agrotóxico, remoção de turbidez, remoção de cor e condutividade foram semelhantes ao final de 480 minutos de experimento.
- O tratamento POA não se mostrou eficaz para remoção de DQO, sendo necessário um tratamento combinado para que se consiga a remoção da matéria orgânica.

7. SUGESTÕES

Visando a continuidade e otimização da pesquisa, apresentam-se as seguintes sugestões:

- Otimizar a geometria do reator, para que se possa aproveitar melhor a radiação.
- Verificar a toxicidade da solução depois do tratamento.
- Avaliar os custos para a implantação do tratamento.
- Estudar a adição do peróxido de hidrogênio apenas no reator e não no recipiente da solução.
- Aplicação do tratamento em águas de corpos hídricos contaminados.
- Identificar o composto formado e fazer estudos de remoção e toxicidade

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acero, J.L, Benítez, F.J, Real, F.J, Gonzável, M. Chlorination of organophosphorus pesticides in natural waters. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 320-328, 2008
- Al-Meqbali, A.S.R., El-Shahawi, M.S., Kamal, M.M. Differential pulse polarographic analysis of chlorpyrifos insecticide. *Electroanalysis*, 11, 784-786, 1998.
- Andreozzi, R.; Caprio, V., Insola, A.; Marotta.,. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51-59, 1999
- Anwar, S., Liaquat, F., Khan, Q. M., Khalid, Z.M. Iqbal, S. Biodegradation of chlorpyrifos and its hydrolysis product 3,5,6-trichloro-2-pyridinol by *Bacillus pumilus* strain C2A1. *Journal of Hazardous Materials*. 168, 400-405, 2009.
- Araña J., Cabo, C.G.C., Rodríguez, C.F., Melián, J.A.H., Méndez, J.A.O., Rodríguez, J.M.D., Peña, J.P. Combining TiO₂-photocatalysis and wetland reactors for the efficient treatment of pesticides. *Chemosphere*, 71, 788-794, 2008.
- Assabbane, A., Tamimi, M., Qourzal, S., Barka, N., Ait-Ichou, Y. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system, *Separation and Purification Technology*, 61, 103-108, 2008
- Atkins, P.W. *Physical Chemistry*, 4^a Edição, editora Oxford, Oxford, 1990.
- Baird, C., *Química Ambiental*, 2^a Edição, editora Bookman, Porto Alegre, 2002.
- Beltrán, F.J.; García-Araya, J.F.; Acedo, B. Advanced oxidation of atrazine in water-II. Ozonation combined with ultraviolet radiation. *Water Research*, 28, 2165-2174, 1994.
- Beltrán, F.J.; Ovejero, G., García-Araya, J.F.; Rivas, J. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 2. UV radiation and ozonation in the presence of UV radiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, 1607-1615, 1995.

- Benitez, F.J.; Beltrán-Heredia, J.; Gonzales, T. Degradation by ozone and UV radiation of the herbicide cyanazine. *Ozone Science & Engineering*, 16, 213-234, 1994.
- BRASIL. Lei nº 7802, de 11 de Julho de 1989.. Diário Oficial de União, Brasília, Seção 1, p. 11459, 1989.
- Calza, P., Massolino, C., Pelizzetti, E. Light induced transformations of selected organophosphorus pesticides on titanium dioxide : Pathways and by-product evaluation using LC-MS technique. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 199, 42-49, 2008.
- Cid, F.D., Antón, R.I., Caviedes-Vidal, E. Organochlorine pesticide contamination in three bird species of the Embalse La Florida water reservoir in the semiarid midwest of Argentina. *Science of the Total Environment*, 385, 86-96, 2007
- Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A., Garcia-Calvo, E. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Water Research*, 34, 366-377, 2000.
- Chu, W., Rao, Y.F. A new approach to quantify the degradation kinetics of linuron with UV, ozonation and UV/O₃ processes. *Chemosphere*, 74, 1444-1449, 2009.
- COMISSÃO EUROPEIA – DIREÇÃO GERAL DE SAÚDE E PROTEÇÃO DO CONSUMIDOR. Diretoria D - Segurança Alimentar: produção e distribuição, Unidade D.3 – Contaminantes Químicos e Pesticidas, 2003
- Cooney, D.O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999
- D' Archivio, A.A., Fanelli, M., Mazzeo, P., Ruggieri, F. Comparison of different sorbents for multiresidue solid-phase extraction of 16 pesticides from groundwater coupled with high-performance liquid chromatography. *Talanta*, 71, 25-30, 2007.
- Dilek, F.B., Gulkaya, I., Surucu, G.A. Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, B136, 763-769, 2006.
- Domènech, X, Jardim, W. F., Litter, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: Eliminación de

Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, cap. 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.

- Dores, E.F.G.C., Navickiene, S., Cunha, M.L.F., Carbo, L., Ribeiro, M.L., De-Lamonica-Freire, E.M. Multiresidue Determination of Herbicides in Environmental Waters from Primavera do Leste Region (Middle West of Brazil) by SPE-GC-NPD. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17, 866-873, 2006.
- Duirk, S.E., Collette, T.W. Degradation of chlorpyrifos in aqueous chlorine solutions: pathways, kinetics, and modeling. *Environmental Science Technology*, 40, 546-551, 2006.
- EPA- Environmental Protection Agency Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual., Center for Environmental Research Information, 1999
- Evgenidou, E., Konstantinou, I., Fytianos, K., Poulios, I., Albanis, T. Photocatalytic oxidation of methyl parathion over TiO₂ and ZnO suspensions. *Catalysis Today*, 124, 156-162, 2007
- Flores, R.G. Aplicação de processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos na degradação de efluentes de curtume. Dissertação, Universidade Federal de Santa Maria, Brasil, 2008
- Galindo C. and Kalt A. UV-H₂O₂ oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study, *Dyes and Pigments*, 40, 27-35, 1998.
- Gao, N., Deng, Y., Zhao, D. Ametryn degradation in the ultraviolet (UV) irradiation/hydrogen peroxide (H₂O₂) treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 640-645, 2009.
- Harris, D.C. Análise Química Quantitativa. 7^a edição, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro, 2008.
- Hermosilla, D., Cortijo, M., Huang, C.P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Science of the Total Environment*, volume 407, pag 3473-3481, 2009)
- Huang, Y.P., Dong, C., Tang, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potencial future in hazardous waste treatment. *Waste Manage*, 13, 361-377, 1993.

- Herrmann, JM. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and application to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53, 115-129, 1999.
- Iqbal, S., Anwar, S., Liaquat, F., Khan, Q.M., Khalid. Biodegradation of chlorpyrifos and its hydrolysis product 3,5,6-trichloro-2-pyridinol by *Bacillus pumilus* strain C2A1. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 400-405, 2009
- Kang, S.F.; Liao, C.H.; Hung, H.P. Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions. *Journal of Hazardous Materials*, B65, 317–333. 1999
- Kralj, M.B., Franko, M., Trebse, P. Photodegradation of organophosphorus insecticides - Investigations of products and their toxicity using gas chromatography-mass spectrometry and Ache-thermal lens spectrometric bioassay. *Chemosphere*, 67, 99-107, 2007.
- Kurbus, T.; Slokar, Y.M.; Le Marechal, A.M. The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. *Dyes and Pigments*, 54, 67-78. 2002.
- Kunz, A. Remediação de efluente têxtil: combinação entre processo químico (ozônio) e biológico. Campinas, 1999. Tese, UNICAMP.
- Lai, M.S.; Jensen, J.N.; Weber, A.S. Oxidation. *Water Environmental Research*, volume 76, 340-346, 1995.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93, 671-698, 1993
- Levine, M.J. Pesticides: A toxic time bomb in our midst, editora PRAEGER, LONDON, 2007.
- Liu, B., McConnell, L.L., Torrents, A. Hydrolysis of chlorpyrifos in natural waters of the Chesapeake Bay. *Chemosphere*, 44, 1315-1323, 2001.
- Machado, A.E.H., Ruggiero, R., Neumann, M.G. Fotodegradação de ligninas acelerada por peróxido de hidrogênio: evidências de participação do ¹O₂(¹Δ_g) nas reações em meio alcalino. *Química Nova*, 17, 111-118, 1994.
- Mansilla, H. D.; Yeder, M. C.; Freer, J.; Rodríguez, J. Baeza, J. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching

- effluent from the pulp and paper industry. *Water Science Technology*, 35, 273-278, 1997.
- Marrs, T.C., Ballantyne, B. *Pesticide Toxicology and International Regulation*, editora JOHN WILEY, CHICHESTER, 2004.
 - Mohan, S.V., Sirisha, K., Rao, N.C., Sarma, P.N., Reddy, S.J. Degradation of chlorpyrifos contaminated soil by bioslurry reactor operated in sequencing batch mode: bioprocess monitoring. *Journal of Hazardous Materials B*, 116, 39-48, 2004.
 - Mori, M.N. Descontaminação de embalagens de clorpirifós utilizando o processo de oxidação avançada por radiação ionizante. Dissertação, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Brasil, 2006.
 - Muhamad, S.G. Kinetic studies of catalytic photodegradation of chlorpyrifos insecticide in various natural waters. *Arabian Journal of Chemistry*, 3, 127-133, 2010.
 - Munter, R. Advanced oxidation processes – current status and prospects. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Chemistry*, 50, 59-80, 2001.
 - Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*. Volume 21, 69-72, 1998.
 - Nogueira, R. F. P.; Trovó, A.G.; Silva, M.R.A.; Vilha, R.D.,. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. *Química Nova*, 30, 400-408, 2007
 - Oeller, H.J.; Demel, I.; Weinberger, G. Reduction in residual COD in biologically treated paper mill effluents by means of combined ozone and ozone/UV reactor stages. *Water Science Technologies*, 35, 269-276, 1997.
 - Ollis, D.F., Pelizzetti, E., Serpone, N. Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science & Technology*, 25, 1522-1529, 1991.
 - Oliveira, A.F. *Equilíbrios Ácido-Base em Solução Aquosa: Orientados À Aplicação*. 1ª Edição, editora Átomo, Campinas, 2009.
 - ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DA SAÚDE – ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OPAS/OMS). *Manual de vigilância da saúde de*

populações expostas a agrotóxicos. Brasília: 1996. Disponível em: <<http://www.opas.org.br/sistema/arquivos/livro2.pdf>>. Acesso em: Acesso em: 25 de Outubro de 2010.

- Oturan, M. A., Abdessalem, A.K., Bellakhal, N., Oturan, N., Dachraoui, M. Treatment of mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton process. *Desalination*, 250, 450-455, 2010
- PACHECO, J. R. Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolado de aterro sanitário. Curitiba, 2004. Dissertação (Mestrado em Química), UFPR.
- Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Pelegrini, R.; Freire, M.; Reyes, H. D.; Mansilha, H. D.; Duran, N. Evolution of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile effluents. *Chemosphere*, 36, 2119-2133, 1998
- Polezi, M., Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente de uma ete para fins de reuso, Dissertação, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2003.
- Ribeiro, M.L., Lourencetti, C., Pereira, S.Y., Marchi, M.R.R. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. *Química Nova*, 30, 688-694, 2007.
- Rissato, S.R., Libânio, M., Ginfferis, G.P., Gerenutti, M. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). *Química Nova*, 27, 739-743, 2004.
- Rodriguez, M., Sarria, V., Esplugas, S., Pulgarin, C. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 151, 129-135, 2002.
- Saien, J., Khezrianjoo, S. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process: Optimization, kinetics and toxicity studies. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 269-276, 2008.
- Sanches, S.M., Silva, C.H.T.P., Campos, S.X., Vieira, E.M. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. *Pesticidas: R. Ecotoxicol. E Meio Ambiente*, 13, 53-58, 2003

- Shemer, H., Linden, K.G. Degradation and by-products formation of diazinon in water during UV and UV/H₂O₂. Journal of Hazardous Materials, B136, 553-559, 2006.
- Shu, J., Meng, J., Yang, B., Zhang, Yang., Dong, X. Heterogeneous ozonation of suspended malathion a chlorpyrifos particle. Chemosphere, 79, 394-400, 2010.
- Silva, M.B. Determinação do potencial do dano ambiental causado por agrotóxicos utilizados na fruticultura irrigada do Platô de Neópolis por análise da microbiota do solo. Dissertação, Universidade Federal de Sergipe, Brasil, 2006.
- SINDAG. Brasil ganha destaque na indústria de defensivos. Disponível em: < http://www.sindag.com.br/noticia.php?News_ID=2019. Acesso em 28 de outubro de 2010
- SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES TOXICO FARMACOLÓGICAS (SINITOX). Registros de Intoxicações por Agrotóxicos: 2008. Disponível em: http://www.fiocruz.br/sinitox_novo/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=332. Acesso em: 25 de Outubro de 2010
- Suess, H.U., Janik, M. ON THE DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE VIA THE PEROXOCARBONIC ACID ANION. TAPPSA, 2009.
- Tadeo, J.L. Analysis of Pesticides in Food and Environmental Samples, editora CRC PRESS, BOCA RATON, 2008
- Tebbutt, T. H. Y., Principles of Water Quality Control, 5^a Edição, editora Butterworth Heinemann, Oxford, 1998.
- van der Werf, H.M.G. Assessing the impact of pesticides on the environment. Agriculture, Ecosystems and Environment 60, 81-96, 1996.
- Vidal, Z., Dinya, F., Mogyorodi Jr, F. Mogyorodi, Photocatalytic degradation of thiocarbamate herbicide active ingredients in water. Applied Catalysis B: Environmental. 21, 259-267, 1999.
- Xu, G., Zheng, W., Li, Y., Wang, S., Zhang, J., Yan, Y. Biodegradation of chlorpyrifos and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol by a newly isolated

- Paracoccus sp. Strain TRP. International Biodeterioration & Biodegradation, 62, 51-56, 2008.
- Yang, C., Li, R., Chen, Hong., Zeng, G., Yu, G., Guo, J. Removal of triazophos pesticides from wastewater with Fenton reagent. Journal of Hazardous Materials, 167, 1028-1032, 2009)
 - Yu, Y.L., Fang, H., Xiang, Y.Q., Hao, Y.J., Chu, X.Q., Pan, X.D., Yu, J.Q. Fungal degradation of chlorpyrifos by by *Verticillium* sp. DSP in pure cultures and its use in bioremediation of contaminated soil and pakchoi. International Biodeterioration & Biodegradation, 61, 294-303, 2008.
 - Wan, H.B., Wong, M.K., Mok, C.Y. Comparative study on the quantum yield of direct photolysis of organophosphorus pesticides in aqueous solutions. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 42, 2625-2630, 1994
 - Wang, L.K., Hung, Y., Lo, H.H., Yapijakis, C. Waste Treatment in the Process Industries, editora CRC PRESS, BOCA RATON, 2006.
 - Will, I.B.S.; Moraes, J.E.F.; Teixeira, A.C.S.C., Guardani, R.; Nascimento, C.A.O. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. Separation and Purification Technology, 34, 51-57, 2004
 - Wu, C., Linden, K.G. Degradation and byproduct formation of parathion in aqueous solutions by UV and UV/H₂O₂ treatment. Water Research, 42, 4780-4790, 2008.
 - Wu, J. J.; Wu, C-C.; Ma, H-W.; Chang, C-C. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation process. Chemosphere. 54, 997-1003, 2004.