

DEGRADAÇÃO DO PESTICIDA PADRON® POR PROCESSOS FOTOQUÍMICOS UTILIZANDO LUZ ARTIFICIAL E SOLAR

Silvio César Godinho Teixeira e Maria Cristina Canela*

Laboratório de Ciências Químicas, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Av. Alberto Lamego, 2000, 28013-602 Campos dos Goytacazes – RJ, Brasil

Recebido em 7/8/06; aceito em 4/5/07; publicado na web em 25/10/07

DEGRADATION OF PADRON® BY PHOTOCHEMICAL PROCESSES USING ARTIFICIAL AND SUNLIGHT RADIATION.

Destruction of Padron® (dye and picloram) was evaluated using a photoreactor and a solar reactor. Photolysis was observed using only a germicide lamp (GL). Black light (BL) and H₂O₂ (172 mmol L⁻¹) promoted a conversion of 49% and 6% of dye and picloram, respectively. Photocatalytic processes were more efficient using TiO₂/GL (96%-dye; 60%-picloram) than TiO₂/BL (44%-dye; 40%-picloram). Photolysis using sunlight was not observed during Padron® recirculation in the reactor constructed with four borosilicate tubes. Meanwhile, adding H₂O₂ resulted in 12% conversion of dissolved organic compounds. Finally, the most efficient mineralization (60%) was obtained using the Fenton reaction (H₂O₂-176 mmol L⁻¹; FeSO₄·x6H₂O-90 mmol L⁻¹) and sunlight.

Keywords: pesticides; advanced process oxidation; sunlight.

INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico experimentado a partir da Segunda Guerra Mundial resultou em maior produção industrial e impulsionou a economia e a ciência. As conseqüências dessa revolução tecnológica também foram observadas na agricultura. Muitos produtos químicos, a maioria deles sintéticos, conhecidos como pesticidas, defensivos agrícolas e mais recentemente chamados de agroquímicos¹, foram desenvolvidos e aplicados nas lavouras para controlar as pragas e doenças que diminuam a produção e aumentavam seus custos^{2,3}. Atualmente, são produzidos novos pesticidas para aplicações específicas no campo visando, principalmente, a sua rápida decomposição. No Brasil, há no comércio mais de 300 princípios ativos e 1200 formulações de defensivos agrícolas.

Diante deste cenário, o meio ambiente tem sofrido sérias conseqüências do uso indiscriminado de agroquímicos. Os corpos aquáticos próximos às áreas de plantação são contaminados através do escoamento superficial. A percolação de resíduos de pesticidas no solo tem atingido também os lençóis freáticos, diminuindo a qualidade dessas águas⁴.

Os efluentes das indústrias de fabricação de pesticidas também são responsáveis pela contaminação ambiental. A concentração de pesticidas em efluentes provenientes da agricultura é da ordem de 10 µg L⁻¹ de carbono orgânico total (COT), já o das indústrias que fabricam os pesticidas chega a 1000 mg L⁻¹ de COT. Mesmo os frascos contendo pequenas quantidades de resíduos de pesticidas, quando retornam às empresas para serem reciclados, geram um efluente da água de lavagem da ordem de 10 a 100 mg L⁻¹ de COT, que também deve ser tratado⁵⁻⁷.

Os efluentes industriais apresentam normalmente concentrações acima do permitido pela legislação vigente (nível de ppm) e alta toxicidade para tratamentos biológicos, sendo de difícil tratamento⁸. A necessidade de diminuir o impacto que estes compostos causam no meio ambiente tem sido o fator motivador de vários grupos de pesquisa para a busca de métodos eficazes de degradação dos agroquímicos⁹⁻¹³. Os processos alternativos que têm sido

desenvolvidos para tratar os efluentes contendo pesticidas são baseados na utilização de processos oxidativos avançados (POA). Estes processos têm sido utilizados tanto para mineralizar diretamente os poluentes ou para degradá-los em moléculas de mais fácil degradação biológica¹³. A produção de radicais hidroxila, como forte oxidante para degradação dos poluentes, pode ocorrer tanto na presença de catalisadores como ferro e TiO₂, sendo a luz, neste último caso, imprescindível para geração do mesmo. Processos com luz e oxidantes como o peróxido de hidrogênio e ozônio também são utilizados para produzir •OH. Para tratamento de águas contendo pesticidas, os trabalhos utilizam na maioria dos casos os processos de Foto-Fenton e H₂O₂ com diferentes fontes de ferro⁹⁻¹¹. A fotocatalise heterogênea com TiO₂ tem sido pouco utilizada em fase aquosa devido à dificuldade de separar o catalisador em suspensão da solução após o tratamento, requerendo tecnologias eficientes de fixação do catalisador em um suporte. No entanto, os trabalhos realizados na Plataforma de Almería-Espanha têm apresentado resultados de 100% de degradação dos pesticidas alachlor, triazina e diuron¹⁴ utilizando o catalisador em suspensão e reatores solares. No entanto, os autores deste trabalho não observaram a total mineralização dos pesticidas estudados, embora o valor de COT tenha diminuído significativamente¹⁴.

Este trabalho teve como proposta a aplicação de vários POA assistidos pela luz para descontaminar água contendo resíduo do pesticida formulado Padron® através da utilização de reatores com luz artificial e solar.

A escolha do pesticida

Em um trabalho de campo realizado no ano de 2003, no Assentamento de Trabalhadores Rurais Zumbi, Campos dos Goytacazes, RJ, cujo objetivo era fazer o levantamento dos principais pesticidas utilizados nas lavouras da região, encontrou-se um grande número de embalagens do herbicida Padron®. Após submeter as embalagens a quatro lavagens com 2 L de água desionizada cada, os resultados de carbono orgânico total dessas águas residuárias foram: 1ª 897,6; 2ª 122,8, 3ª 49,6 e 4ª 40,0 mg L⁻¹ em COT. Analisando-se a água residual da tríplice lavagem das embalagens coletadas,

*e-mail: mccanela@uenf.br

verificou-se que a quantidade de herbicida residual após a terceira lavagem foi da ordem de 7 mg L⁻¹ para o princípio ativo. Trabalhos realizados no Norte Fluminense demonstram que o descarte de embalagem não é realizado de acordo com a legislação, pode ser um problema de saúde pública e vir a contaminar rios e lagos¹⁵.

Padron® é o nome comercial do herbicida formulado, comercializado pela indústria Dow Agrosociences, cujo princípio ativo é o Picloram. Sua formulação é constituída por (ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico- Picloram) (240 g/L), sal de trietanolamina do Picloram (388 g/L); água e outros ingredientes inertes (926 g/L) não discriminados pelo fabricante. Este produto possui ainda em seus ingredientes não discriminados, um corante de cor violeta que foi identificado como violeta genciana. A estrutura molecular do pesticida Picloram e deste corante está representada na Figura 1. O Padron® é um herbicida seletivo utilizado no controle de plantas concorrentes também conhecidas como ervas daninhas, principalmente das espécies arranha-gato (*Acacia Plumosa*), cipó-cambira (*Arrabidaea sp.*), espinho-agulha (*Barnadesia rosea*) e pata-de-vaca (*Bauhinia variegata*)^{16,17}. O princípio ativo deste pesticida é solúvel em água e apresenta-se como uma microemulsão, liberando-o com a umidade do solo¹⁸. O Padron® possui classificação toxicológica III (faixa azul), sendo considerado medianamente tóxico e persistente e classificação ambiental II, ou seja, muito perigoso¹⁶, sendo altamente persistente no meio ambiente, e sua meia vida no campo é de 90 dias, variando de 20 a 300 dias¹⁷. Este pesticida faz parte de um grupo de pesticidas cujo uso foi proibido pela Comunidade Européia devido a sua toxicidade¹⁹. Sendo assim, este pesticida comercial foi escolhido devido à toxicidade de seu princípio ativo e a presença do corante, que além de ter toxicidade apresenta forte coloração; segundo a Resolução do Conama 357²⁰, substâncias que comuniquem cor ou odor as águas doces devem estar virtualmente ausentes.

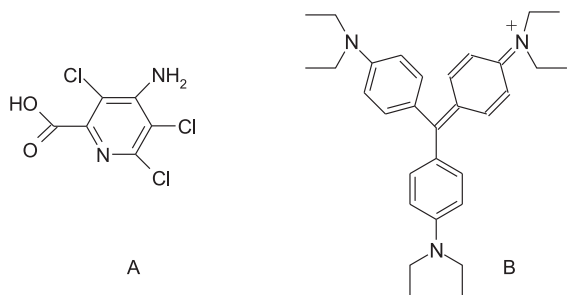


Figura 1. Estrutura química do Picloram (A) e do corante violeta genciana (B)

PARTE EXPERIMENTAL

Reatores tubulares e experimentos de degradação do pesticida Padron® utilizando luz artificial

Todos os experimentos utilizando os reatores tubulares foram realizados com a água obtida após a quarta lavagem da embalagem do pesticida Padron® (40,0 mg L⁻¹ de COT) com uma concentração do ingrediente ativo de 5,90 mg L⁻¹. Os ensaios utilizaram luz artificial, onde foram usados dois reatores tubulares de vidro, um com a superfície interna recoberta com uma camada imobilizada de TiO₂ (catalisador) e outro com a superfície interna livre. Os fotoreatores tubulares foram construídos com um cilindro de vidro de 43 cm de comprimento e 3,5 cm de diâmetro interno. No seu interior foi adaptada uma lâmpada que acompanha toda a extensão do reator²¹ (Figura 2). O volume útil do reator foi de 0,202 L. Foram utilizadas duas lâmpadas diferentes: uma lâmpada negra de 15W (BLB - Ecolume-

radiação máxima em 365 nm) e uma lâmpada germicida de 15 W (ZW- Ecolume - máximos de emissão em 254 e 365 nm).

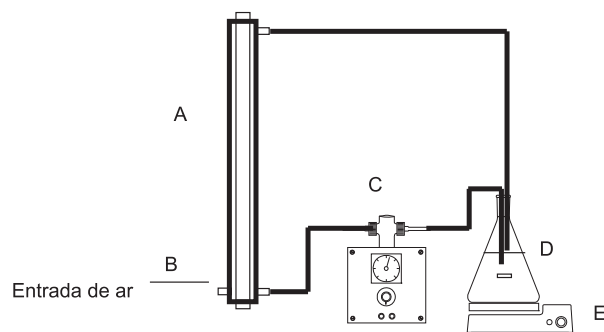


Figura 2. Esquema experimental utilizado para fotodegradação de pesticida. (A – Reator tubular; B – Entrada de ar; C – Bomba peristáltica; D – Reservatório da solução a ser tratada; E – Placa de agitação)

Para os experimentos de fotocatalise heterogênea, o catalisador (TiO₂) foi adsorvido nas paredes internas do reator utilizando uma solução coloidal feita com isopropóxido de titânio e isopropanol livre de água e, em seguida, a aplicação de uma tinta feita de uma mistura de TiO₂ P25 da Degussa e acetilcetona, conforme descrito por Teixeira¹⁵. Para adsorção do catalisador na superfície do vidro foram preparadas duas soluções: (1) isopropóxido de titânio 97% (Aldrich) em 2-propanol P.A. (Vetec) uma razão 1:3 (v:v) e (2) foram misturados em um almofariz 12 g de TiO₂, 4 mL de água deionizada e 0,4 mL de acetilcetona P.A. (Vetec). Estes reagentes foram misturados até obtenção de uma pasta homogênea e, em seguida, foram adicionados 25 mL de água deionizada e 0,2 mL de Triton® X-100.

Após o preparo dessas soluções, prosseguiu-se a aplicação da solução (1) na superfície do vidro. Para isso, utilizou-se um bastão de vidro com a ponta revestida de lã de vidro. Após seco ao ar, o reator foi levado para mufla a 450 °C por 30 min. Este procedimento foi repetido mais de uma vez. Em seguida, a solução (2) foi aplicada com o mesmo procedimento aplicado para a solução (1). O peróxido de hidrogênio utilizado nos experimentos foi a partir de uma solução comercial Hyprox® 500 da Degussa (50% de H₂O₂ em solução aquosa).

Os experimentos foram realizados com a recirculação da solução a partir de um reservatório de 0,5 L (Figura 2) e entrada de ar no reator com uma vazão de 1270 mL min⁻¹. A entrada de ar foi realizada para provocar turbulência dentro do reator, aumentando a homogeneização e evitando a formação de um fluxo laminar do efluente no reator. O borbulhamento de ar também teve como objetivo o abastecimento de oxigênio dissolvido, aumentando a eficiência do processo de degradação.

Os experimentos neste reator foram realizados com diferentes variações: 1- apenas lâmpada negra; 2- apenas lâmpada germicida; 3- H₂O₂/lâmpada negra; 4- H₂O₂/lâmpada germicida; 5- TiO₂ suportado/ lâmpada negra; 6- TiO₂ suportado/lâmpada germicida/pH 4,0; 7- TiO₂ suportado/H₂O₂/lâmpada germicida; 8- TiO₂ suportado/H₂O₂/lâmpada germicida/pH 4,0. A concentração de H₂O₂ utilizada nos experimentos foi de 176 mmol L⁻¹.

Reator solar e fotodegradação do pesticida Padron®

O reator solar foi construído no próprio Laboratório de Ciências Químicas da UENF sobre uma base móvel feita em madeira e uma plataforma refletora de alumínio polido onde estão suportados 4 tubos de borossilicato (absorção de irradiação abaixo de 350 nm) de 1 m de comprimento, 4,0 cm de d.i. e 4,5 cm de d.e.,

conectados entre si. Para a plataforma refletora foi utilizada uma telha de alumínio 1,20 m de comprimento X 0,9 m de largura (Figura 3). Através das canaletas côncavas da telha de alumínio, a luz solar que atinge o reator foi concentrada com o objetivo de aumentar a área irradiada nos tubos e conferir melhor aproveitamento dos fótons (Figura 3). Os tubos ficaram a uma altura (h) de 2 cm do refletor. A circulação da solução dentro do reator foi feita através de uma bomba peristáltica Stanner modelo 170MD5 de dois canais. A bomba, em vazão máxima de 475 mL min⁻¹, conferiu ao reator um tempo de retenção de 14,3 min. O volume total do reator foi de 6,435 L. A solução a ser degradada foi estocada em um frasco de polietileno com capacidade total de 20 L protegido da ação da luz. Cada experimento foi realizado utilizando uma solução com concentração inicial de 50 mg L⁻¹ de COT realizada a partir da diluição do pesticida formulado Padron[®].

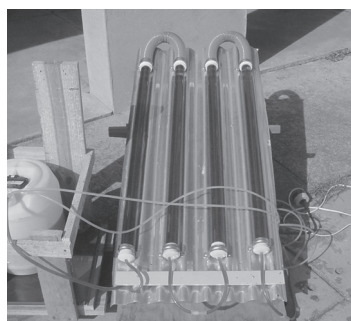


Figura 3. Reator solar tubular com sistema de recirculação do efluente

Os experimentos foram realizados na cidade de Campos dos Goytacazes (Latitude 21° 75' Sul e Longitude 41° 30' Oeste). Os dados de radiação solar incidente e a temperatura média do dia utilizados nesse trabalho foram coletados na Estação Experimental da Pesagro-RJ através do uso de um radiômetro universal Pyronometer CM 11 número 7,1415,01,000 da Adolf Thies Gmbh e Co.Kg. A radiação solar incidente sobre o reator no momento dos experimentos foi mensurada com o uso de um Radiômetro solar modelo 60648 da Cole Palmer ($\lambda = 365\text{nm}$). Com o uso do radiômetro pode-se também escolher a melhor orientação cartográfica de posicionamento do reator pela escolha da posição que apresenta maior recepção de fótons. A intensidade média de radiação medida na faixa de 0,305 a 2,8 μm foi de 193 W m⁻². Os ensaios realizados foram: 1-Fotólise (recirculação da solução de Padron[®] no reator e exposição ao sol); 2-Hidrólise (recirculação da solução de Padron[®] no reator protegido da luz com um tecido preto); 3- H₂O₂/Luz solar; 4S- H₂O₂/Fe²⁺ (pH 3,0) sem luz (Reação de Fenton); 5- H₂O₂/Fe²⁺ (pH 3,0)/Luz solar (Reação de Foto-Fenton) e 6- H₂O₂/Fe³⁺ (pH 3,0)/Luz solar. A concentração de H₂O₂ utilizada nos experimentos foi de 176 mmol L⁻¹ e 90 mmol L⁻¹ de FeSO₄·xH₂O (Synth).

Métodos analíticos

Para monitorar os processos de degradação do picloram foram realizadas análises de carbono orgânico total (COT) e análises por espectrofotometria de absorção no UV-Vis nas soluções antes e durante o experimento. As determinações de COT foram feitas utilizando um aparelho TOC-5000 Shimadzu. A degradação do corante e o do picloram foi monitorada por um espectrofotômetro de UV-visível da Shimadzu (Modelo UV 1601 PC) através do decréscimo da absorbância do corante em 580 nm e de picloram em 222 nm. A determinação da concentração de princípio ativo do Padron[®] foi feita através de uma curva analítica de picloram p.a. (Aldrich) para as

seguintes concentrações dos padrões: 0,5, 1, 2, 5 e 10 mg L⁻¹. A solução, obtida na terceira lavagem das embalagens, foi analisada, após diluição, demonstrando uma concentração de 7,84 mg L⁻¹ de picloram, sendo esta a concentração inicial usada para o princípio ativo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aplicação de POA com fonte de irradiação artificial na degradação de Padron[®]

Nos ensaios realizados para verificar a fotólise do pesticida com a lâmpada germicida observou-se que esta promoveu a degradação de 69% do corante e 73% do pesticida após 60 min de experimento. Quando foi utilizada a lâmpada negra foi observada apenas uma maior solubilização dos compostos na solução devido ao aumento de temperatura, não havendo nenhuma degradação do corante e do pesticida. A alta fotólise promovida pela lâmpada germicida explica-se pela emissão de radiação mais energética que a lâmpada negra. Além disso, a lâmpada germicida (2,9.10¹⁸ fótons/s) gera 5 vezes mais fótons que a lâmpada negra (5,9.10¹⁷ fótons/s)²².

Resultados similares foram encontrados por Lee e colaboradores²³ estudando a degradação de uma solução de 50 mg L⁻¹ de picloram em um reator anular, usando uma lâmpada UV-C, a qual apresenta espectro semelhante ao da luz germicida. Os autores observaram as melhores taxas de fotólise, degradando completamente a molécula-alvo, em 45 min²³. O contrário ocorreu quando utilizaram uma lâmpada UV-A (comprimentos de onda entre 315 e 400 nm), obtendo uma degradação de 86% somente após 10 h de recirculação.

Associando-se a fotólise com o emprego de peróxido de hidrogênio como oxidante observou-se que o processo H₂O₂/lâmpada germicida degradou 75% do pesticida e 80% do corante em 60 min (Figura 4), não apresentando um aumento significativo na degradação com a associação do oxidante. O sistema H₂O₂/lâmpada negra apresentou baixa degradação do pesticida (5,8%) e também do corante (49%) quando comparado ao sistema com lâmpada germicida. Nesse processo observou-se também a formação de um subproduto que apresentou forte coloração cinza, prejudicando a absorção de fótons pelo H₂O₂. A formação do radical hidroxila pela fotólise do H₂O₂ ocorre quando esse composto recebe um fóton e ocorre uma clivagem homolítica da ligação O-O do peróxido, gerando dois radicais hidroxilas, espécie química responsável pela oxidação do efluente²⁴. A produção destes radicais pode estar ocorrendo em baixa intensidade, o que justificaria o pequeno incremento de degradação ocorrido com a adição do oxidante. Este fato também explica a baixa degradação utilizando-se uma lâmpada que emite em menor energia (lâmpada negra).

Os experimentos de fotocatalise heterogênea apresentaram melhores resultados no processo utilizando a lâmpada germicida, sendo a taxa de degradação do corante de 96% e para o picloram de 60%. A lâmpada germicida é eficiente para excitar os elétrons das partículas de TiO₂ e formar o par elétron-lacuna responsável pela formação de radicais hidroxilas e sítios de oxidação que resultam na degradação dos compostos poluentes. Também nesse ensaio, ocorre o aumento da taxa de degradação devido ao processo de fotólise como descrito anteriormente. Rahman e colaboradores²⁵ estudaram a degradação de uma solução de 120 mg L⁻¹ de picloram em um sistema fotoirradiado com uma lâmpada de mercúrio de 125 W de média pressão. O sistema contendo TiO₂ apresentou uma degradação de 70% do composto em 50 min de irradiação, enquanto na ausência do catalisador este sistema degradou apenas 10% da concentração inicial²⁵.

Comparando com o sistema H₂O₂/lâmpada germicida, observa-se que a adição do TiO₂ torna o sistema mais eficiente com um

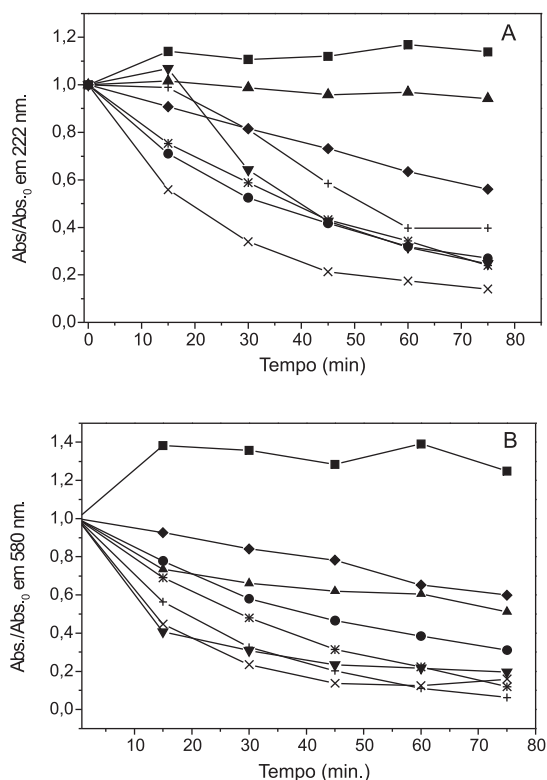


Figura 4. Absorbância/Absorbância₀ relativo ao λ_{max} do corante (A) e picloram (B). ■ Lâmpada negra; ● Lâmpada germicida; ▲ H_2O_2 /lâmpada negra; ▼ H_2O_2 /lâmpada germicida; ◆ TiO_2 /Lâmpada negra; + TiO_2 /Lâmpada germicida; ✱ TiO_2/H_2O_2 /Lâmpada germicida; * TiO_2/H_2O_2 /Lâmpada germicida (pH 4,0).

aumento na degradação do corante (96%), no entanto, a degradação do picloram não aumentou. Este fato pode ser atribuído à competição dos dois compostos aos sítios ativos do TiO_2 , já que nos processos fotocatalíticos a adsorção do composto a ser destruído é de fundamental importância²⁶.

A combinação de H_2O_2 com a fotocatalise heterogênea aumenta o poder de oxidação do sistema, uma vez que o peróxido atua degradando os subprodutos que adsorveram na superfície do catalisador, liberando esses sítios reacionais e aumentando a taxa de degradação dos contaminantes. Além disso, o H_2O_2 é normalmente utilizado em processos fotocatalíticos como acceptor de elétrons para evitar a recombinação do par elétron/lacuna^{27,28}. Concomitantemente, como foi discutido anteriormente, apenas H_2O_2 e luz produzem radicais hidroxilas e atuam sinergicamente na degradação dos compostos. Neste caso, a degradação do princípio ativo foi de 86%, ou seja, maior que no sistema com ausência de H_2O_2 . Por outro lado, em alguns casos o H_2O_2 também pode competir com o composto orgânico pelos sítios de adsorção no fotocatalisador. Este processo acarreta uma diminuição da atividade catalítica do TiO_2 e, conseqüentemente, na diminuição da cinética reacional²⁵.

Quando a lâmpada germicida é substituída por uma lâmpada negra, na fotocatalise, o processo de fotólise do pesticida e do corante ocorre a uma taxa muito inferior ao sistema TiO_2 /Lâmpada germicida, sendo a sua baixa degradação atribuída apenas à atividade fotocatalítica do TiO_2 excitado pela fonte de irradiação. A lâmpada de luz negra, além de ser menos energética, apresenta baixa emissão de fótons e, conseqüentemente, menor eficiência em promover a excitação dos elétrons do semicondutor, o que se reflete em uma menor taxa de degradação do pesticida (44%) e do corante

(40%), comparado ao sistema com lâmpada germicida. Lee e colaboradores também observaram uma menor taxa de degradação quando substituíram a fonte de luz no seu sistema para uma lâmpada UV-A, mais semelhante a luz negra²³.

Na tentativa de aumentar a degradação do efluente realizou-se um ensaio utilizando a fotocatalise heterogênea com H_2O_2 em meio ácido, uma vez que o peróxido de hidrogênio é mais estável em meio ácido. No entanto, o que se observou foi uma diminuição da eficiência do processo em relação ao que foi conduzido em meio neutro. Com a acidificação do meio reacional, 76% do princípio ativo foi degradado, (meio neutro - 86%). Essa diferença pode estar relacionada com a maior estabilidade dos poluentes em meio ácido, embora este processo não tenha sido investigado neste trabalho.

A Figura 4 mostra a relação entre Absorbância/Absorbância₀ para cada tempo de reação onde foram coletadas as amostras. Observa-se que a cinética de degradação é mais rápida nos processos fotoassistidos pela lâmpada germicida.

Reator solar para a degradação de Padron®

O primeiro experimento testou a degradação do pesticida sem luz solar com um anteparo sobre o reator, submetendo o sistema à mesma variação de temperatura que seriam efetuados os outros experimentos, com o objetivo de diferenciar a possível degradação sem luz. A temperatura do sistema quando exposto à radiação no mês de junho variou de 28 para 38 °C. Durante este experimento observou-se através do espectro UV que ocorreu um aumento na absorção referente ao comprimento de onda do princípio ativo, ou seja, uma solubilização maior do composto para o meio, não havendo decomposição por efeito de hidrólise, mesmo com o aumento de temperatura. O pesticida Padron® apresenta-se como uma microemulsão, quando a temperatura da solução aumenta durante o experimento, ocorre uma maior solubilização. Na Figura 5 foi possível observar também que houve um aumento do teor de COT na solução contendo o pesticida, sem irradiação.

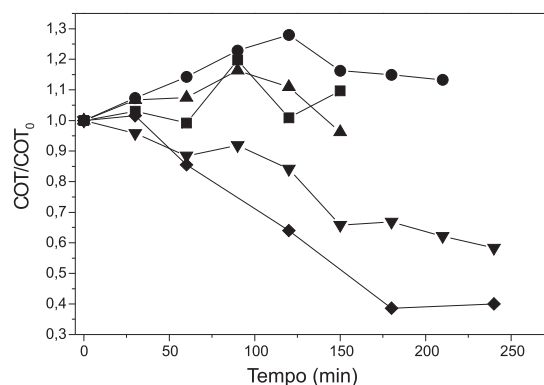


Figura 5. Mineralização de carbono orgânico total do Padron® utilizando reator solar em diferentes condições: ■ hidrólise; ● fotólise; ▲ H_2O_2 /luz solar; ▼ reação de Fenton; ◆ Foto-Fenton

O teste de fotólise do pesticida, através da recirculação da solução no reator durante exposição à luz solar mostrou que nessas condições experimentais também não houve decomposição do pesticida e os componentes da formulação por ação apenas da luz. Os dados de COT apresentados na Figura 5, também mostram uma maior solubilização do carbono orgânico dissolvido na solução como ocorrido nos sistemas sem luz, mas com variação positiva de temperatura. Neste caso, portanto, pode-se observar que a irradiação não tem efeito sobre a degradação da formulação deste pesticida durante o período de exposição.

Com a aplicação de POA através da adição de H_2O_2 (176 mmol/L) no meio reacional e irradiação solar observou-se pouca alteração na quantidade carbono orgânico total (12% de conversão). Por outro lado, houve algumas mudanças no espectro UV-Vis da solução submetida ao tratamento. No final do experimento foi possível verificar forte absorção na faixa de 250 nm, mostrando a formação de subprodutos da degradação dos compostos alvos e mineralização incompleta dos compostos submetidos à degradação. A molécula de peróxido de hidrogênio precisa ser irradiada com energia suficiente para promover a quebra da ligação O-O cuja energia é de 158 kJ/mol. Para que isso ocorra, o fóton necessita ter um comprimento de onda inferior a 300 nm. No entanto, o vidro de borossilicato absorve abaixo de 350 nm. Assim, a solução ficou impedida de receber a radiação e gerar os radicais hidroxila, que seriam responsáveis em promover a oxidação dos compostos. Atribuiu-se então a geração de intermediários de reação à capacidade de oxidação do próprio peróxido de hidrogênio (1,8 V) que, em relação ao radical hidroxila (2,8 V), apresenta baixa capacidade de oxidação²².

O experimento com o Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$) foi conduzido a pH 2,8, conforme sugerido em vários trabalhos²⁹⁻³². Zhao e colaboradores³² propõem que o sistema nessa faixa de pH apresenta maior estabilidade, pois o H_2O_2 fica solvatado pelo íon H_3O^+ . Esse íon torna o H_2O_2 eletronicamente mais estável e reduz a formação do complexo com o ferro, atribuindo ao sistema uma cinética de degradação mais lenta. Isso evita que todo peróxido seja consumido nos primeiros momentos de reação e proporcione a formação de intermediários por decréscimo do poder oxidante da solução. Pela análise de COT da solução observa-se que o sistema degradou 42% do carbono orgânico presente na solução inicial, mostrando o efeito catalisador do ferro no meio reacional (sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Luz}$ solar. – 12% de degradação de COT). Embora a degradação de COT tenha sido baixa, o princípio ativo foi degradado parcialmente a um composto intermediário, o qual não foi identificado. A Figura 5 apresenta a comparação das taxas de COT/COT_0 dos experimentos realizados utilizando o reator solar. Observa-se que a introdução de luz solar ao sistema foto-Fenton aumenta o processo de degradação do sistema. A partir de 30 min de reação até 180 min (3 h), esse experimento apresentou uma degradação da carga orgânica, refletindo em uma degradação de 60%.

Neste último experimento foi realizado um teste de recuperação do ferro. Para tanto, aumentou-se o pH da solução para 12. Em meio básico, o ferro sofre hidrólise, formando o $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Após 10 min efetuou-se a filtragem a vácuo desse composto e pesou-se. Esse simples procedimento revelou que 80% do ferro pode ser recuperado neste experimento, sendo que o restante pode ter ficado retido no reator ou reservatório durante a recirculação.

CONCLUSÃO

Através deste trabalho, pode-se analisar a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados (POA) na destruição de efluentes contendo resíduos de pesticidas em formulações comerciais. Efluentes contendo resíduos de pesticidas são potencialmente tóxicos e precisam ser degradados porque se lançados no meio ambiente podem alterar química e biologicamente os corpos receptores.

Neste trabalho ficou evidenciado que a fotólise do pesticida com lâmpada germicida é eficiente para remoção do contaminante do efluente (73% de degradação) e a associação da Fotocatálise

Heterogênea com o uso de H_2O_2 e esta mesma fonte de irradiação aumenta a taxa de degradação (86%) do picloram e torna o processo de degradação mais rápido.

Nos ensaios realizados com Foto-Fenton e luz solar observou-se uma boa degradação do efluente (60%) indicando que o uso da energia solar para tratamento de efluentes contendo pesticidas por POA é uma metodologia simples que elimina com eficiência o poluente do meio e pode apresentar custos diminuídos devido à substituição das lâmpadas artificiais pela luz solar.

REFERÊNCIAS

- Almold, M. J.; Knowles, S. J.; *Appl. Spectrosc.* **1999**, *53*, 1129.
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE); *Indicadores de Desenvolvimento Sustentável, Brasil 2002 Estudos e Pesquisas, Informação Geográfica nº 2*, IBGE: Rio de Janeiro, 2002.
- Zavatti, L. M. S.; Abakerli, R. B.; *Pesquisa Agropecuária Brasileira* **1999**, *34*, 473.
- Primel, E. G.; Zanella, R.; Kurz, M. H. S.; Goncalves, F. F.; Machado, S. D.; Marchezan, E.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 605.
- Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Maldonado, M. I.; *Appl. Catal., B* **2000**, *25*, 31.
- Chiron, S.; Fernandez-Alba, A.; Rodriguez, A.; Garcia-Calvo, E.; *Water Res.* **2000**, *34*, 366.
- Fallman, H.; Krutzler, T.; Bauer, R.; Malato, S.; Blanco, J.; *Catal. Today* **1999**, *54*, 309.
- Baird, C.; *Química Ambiental*, 2ª ed., Bookman: São Paulo, 2002.
- Nogueira, R. F. P.; Trovo, A. T.; Mode, D. F.; *Chemosphere* **2002**, *48*, 385.
- Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Kubota, L. T.; Duran, N.; Peralta-Zamora, P.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 504.
- Trovó, A. G.; Villa, R. D.; Nogueira, R. F. P.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 847.
- Lafi, W. K.; Al-Qodah, Z.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *137*, 489.
- Oller, I.; Gernjak, W.; Maldonado, M. I.; Fernandez-Ibanez, P.; Blanco, J.; Sanchez-Perez, J. A.; Malato, S.; *Environ. Chem. Lett.* **2005**, *3*, 118.
- Perez, M. H.; Peñuela, G.; Maldonado, M. I.; Malato, O.; Fernandez-Ibanez, P.; Oller, I.; Gernjak, W.; Malato, S.; *Appl. Catal., B* **2006**, *64*, 272.
- Pedlowski, M. A.; Aquino, S. L.; Canela, M. C.; Silva, I. L. A.; *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.* **2006**, *1*, 185.
- Alfano, O. M.; Bahnmann, D.; Cassano, A. E.; Dillert, R.; Goslich, R. A.; *Catal. Today* **2000**, *58*, 200.
- Rodrigues, B. N.; Almeida, F. S.; *Guia de Herbicidas*, 4ª ed., FUNEP: Londrina, 1998.
- Farm Chemicals Handbook; *Pesticide dictionary*, 1993, C 268.
- Hertwing, H. V.; *Manual de Herbicidas*, 2ª ed., Agronômica Ceres: São Paulo, 1983.
- BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA); Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005.
- Teixeira, C. P. A. B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1997.
- Alberici, R. A.; Jardim, W. F.; *Appl. Catal., B* **1997**, *14*, 55.
- Lee, D.; Senseman, S. A.; Sciumbato, A. S.; Jung, S.; Krutz, L. J.; *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 2659.
- United States Environmental Protection Agency; *Advanced Photochemical Oxidation Processes*, EPA/625/R-98/004, EPA: Washington, 1998.
- Rahman, M. A.; Muneer, M.; *J. Environ. Sci. Health* **2005**, *40*, 247.
- Pichat, P.; Guillard, C.; Amalric, L.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, *38*, 391.
- Bobu, M.; Wilson, S.; Greibrokk, T.; Lundanes, E.; Siminiceanu, I.; *Chemosphere* **2006**, *63*, 1718.
- Oamar, M.; Muneer, M.; Bahnmann, D.; *J. Environ. Manage.* **2006**, *80*, 99.
- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R.; *Catal. Today* **1999**, *53*, 51.
- Kang, S. F.; Yen, H. Y.; Yang, M. H.; *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* **2003**, *38*, 1327.
- Ghaly, M. Y.; Hartel, G.; Mayer, R.; Haseneder, R.; *Waste Manage.* **2001**, *21*, 41.
- Zhao, X. K.; Yang, G. P.; Wang, Y.; Gao, X. C.; *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *161*, 215.