

2 Revisão Bibliográfica

2.1. Histórico

Os pesticidas se inserem na atual demanda por alimentos e demais produtos de origem animal e vegetal exigida pelo aumento progressivo da população. Para tanto, é necessário diminuir as perdas nas lavouras e assegurar o desenvolvimento de culturas em larga escala com alta produtividade.

A utilização dos agrotóxicos na agricultura iniciou-se na década de 1920, época em que eram pouco conhecidos do ponto de vista toxicológico. Durante a Segunda Guerra Mundial foram utilizados como armas químicas, tendo seu uso se expandido enormemente.

Desde a década de 1940 vêm sendo utilizados pesticidas na agricultura. Hoje já são conhecidos 3.500 tipos de ingredientes ativos. Segundo SCHIEROW (1996), citado por LIPPMANN (2000), a agricultura é responsável por cerca de 75% do uso de pesticidas. Os setores comerciais, industriais e governamentais utilizam 18%, e os outros 7% são destinados ao uso doméstico. A categoria dos pesticidas mais usados na agricultura compreende os herbicidas com 59% e os inseticidas com 21%.

No Brasil, os agrotóxicos 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 em um processo denominado de Revolução Verde. Neste período, o processo de difusão de um modelo agrícola para as regiões do Terceiro Mundo contava, principalmente, com estratégias de valorização do uso de agrotóxicos. Assim, os pesticidas foram responsáveis pela consolidação do padrão tecnológico da agricultura moderna intensiva através das técnicas de controle fitossanitário de culturas (LANNA, 2002).

De acordo com o Sindicato Nacional de Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG), em 2004, o Brasil consumia 3,2 kg de agrotóxicos por

hectare, sendo, então, o oitavo maior consumidor desses produtos do mundo. Atualmente, ocupa o terceiro lugar, segundo informações divulgadas neste ano pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

Diariamente substâncias químicas são descartadas no ambiente em decorrência de diversas atividades humanas. Com os processos físicos, químicos e biológicos, estas substâncias são distribuídas no ar, água, solo, sedimento e biota. Devido à toxicidade, persistência e ao acúmulo destas substâncias em meios onde a circulação de ar é restrita, diversos estudos são desenvolvidos com o objetivo de estimar concentrações, taxas, persistências, toxicidade, fatores de acumulação e de transporte desses poluentes (BARROS, 2003).

2.2. Intoxicação com pesticidas.

No Brasil, no ano de 2003, foram registrados 5945 casos de intoxicação humana causadas por agrotóxicos de uso agrícola, sendo 269 no estado do Rio de Janeiro (ANVISA, 2008). Além da intoxicação de trabalhadores que têm contato direto ou indireto com esses produtos, um grande número de intoxicações e mortes ocorre em decorrência da contaminação de alimentos.

O morango e a alface foram os alimentos que apresentaram a maiores índices de contaminação por agrotóxicos no ano de 2007, de acordo com os dados do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA).

Em 1960, a área ocupada com plantações no Brasil era de 28 milhões de hectares. Em 2008, a segunda estimativa de safra nacional de cereais, leguminosas e oleaginosas indica uma produção da ordem de 139,6 milhões de toneladas, sendo 2,3% maior que a produção prevista em janeiro (136,5 milhões de toneladas) e superior em 5,1% à obtida em 2007 (132,9 milhões de toneladas). Com relação à área plantada em 2007, a atual estimativa apresenta acréscimo de 2,7%, situando-se em 46,6 milhões de hectares (SINDAG, 2008).

As culturas brasileiras de maior consumo de pesticidas são a soja, milho, a cana-de-açúcar, tomate e citros. Os três primeiros não têm aplicação intensa de pesticidas, mas ocupam extensas áreas. O tomate, porém se destaca pelo seu uso intenso em áreas pequenas (SINDAG, 2004).

2.3. Comportamento de pesticidas no meio ambiente

Diversos são os fatores que influenciam o comportamento dos pesticidas no meio ambiente. O destino destes compostos varia com os processos físico-químicos e biológicos que proporcionam a degradação e mobilidade do mesmo no meio ambiente (CAMPOS, 2008).

Uma visão geral sobre os fatores que determinam a degradação e mobilidade podem ser observados a seguir na Tabela 1

Tabela 1 - Principais fatores que determinam a degradação e mobilidade dos pesticidas

Mobilidade	Degradação
Adsorção do solo	Atividade microbológica
Volume de utilização	Estabilidade química
Captação por plantas e animais	Biodegradação
Lixiviação	Fotodegradação
Propensão do solo para erosão	

FONTE: SCHMIDS et al., 1980.

A entrada do pesticida no meio ambiente através do solo pode ser na forma líquida ou sólida. Uma vez no solo, podem ser transportados pelas águas das chuvas como também pelas águas subterrâneas. O transporte pela água da chuva ocorre pelo carreamento da cobertura vegetal e a parte do solo atingido principalmente para águas superficiais (como rios e lagos), mas também para as águas subterrâneas. Já o transporte pela água subterrânea ocorre pela infiltração da água de chuva no solo (CAMPOS, 2008).

O solo é um meio natural básico, constituindo um componente fundamental dos ecossistemas e dos ciclos naturais, um reservatório de água, um suporte essencial do sistema agrícola e um espaço para as atividades humanas. Ao mesmo tempo, o solo é via obrigatória dos pesticidas, independente de sua forma de aplicação (VIANNA, 2008).

PIASAROLO (2006) apresenta estudos onde à contaminação de cursos de água com resíduos de pesticida (ex. Atrazina, Aldicarbe, inseticidas

organoclorados, etc) em áreas agrícolas foi devida, principalmente, ao transporte ocasionado pelo escoamento de água superficial (enxurrada).

Segundo GUIMARÃES (1987) os fatores interdependentes que determinam o destino dos pesticidas no meio são:

- Decomposição (tanto química, fotoquímica, ou biológica);
- Volatilização;
- Lixiviação;
- Arrastamento lateral;
- Solubilidade e coeficiente de partição;
- Processos de adsorção/dessorção;
- Retirada pelas plantas e microorganismos.

O conjunto destes processos indica a persistência, degradação, mobilidade e bioacumulação do composto químico.

Quando a molécula de um determinado pesticida é aplicada no meio ambiente, independentemente da forma com que for realizada essa aplicação, na maioria dos casos, atinge o solo. No solo, a molécula pode seguir diferentes rotas, isto é, pode ser retirada pelos colóides minerais e orgânicos e a partir daí, passar para formas indisponíveis, ou ser novamente liberada à solução do solo, processo conhecido como dessorção. A molécula também pode ser transformada em outras, chamadas de produtos de transformação ou metabólitos.

O ponto final dessa transformação, para várias moléculas de pesticidas, é a mineralização a CO_2 , H_2O e íons minerais, o que se dá, geralmente, via microorganismos. Se a molécula se encontra na solução do solo, ela pode ser absorvida por raízes de plantas, ou ser lixiviada para camadas subsuperficiais do solo, ou sofrer escoamento superficial, ou ainda, ser volatilizada. Tudo isso ocorre simultaneamente, com intensidades diferentes, e dependente das propriedades físico-químicas da molécula, das propriedades químicas, físicas e biológicas do solo e das condições meteorológicas, constituindo um processo extremamente dinâmico (LAVORENTI, 1996).

Da mesma forma mecanismos pelos quais a água disponível no solo interfere na atividade do pesticida aplicado podem ser visualizado na figura 1

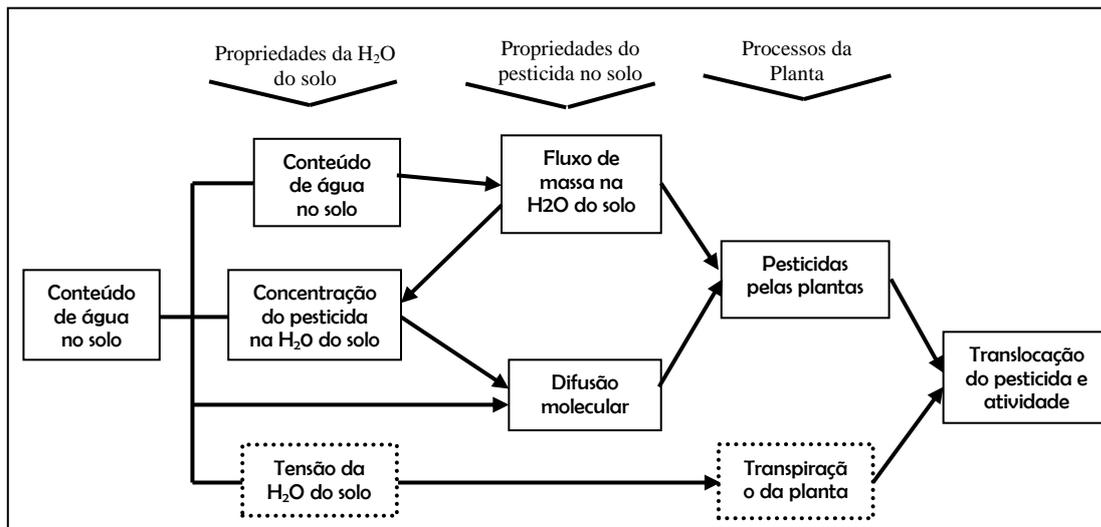


Figura 1 - Diagrama esquemático mostrando os prováveis mecanismos pelos quais o conteúdo de água no solo influencia a atividade do pesticida aplicado (FOLONI, 2001).

2.4. Impacto Ambiental dos Pesticidas

Existe um consenso geral de que o impacto ambiental de um pesticida depende do grau de exposição, como consequência da sua dispersão e de suas propriedades ecotoxicológicas (SERVEN et al., 1990). Assim, a análise do risco ambiental decorrente do uso de um determinado pesticida deve conduzir a normas reguladoras, incluindo tanto a análise do grau de exposição quanto seus efeitos ambientais. A avaliação de risco dos pesticidas consta dos seguintes parâmetros:

- Identificar o perigo
- Avaliação da dose resposta
- Estimativa da exposição
- Caracterização do risco
- Gerenciamento

Segundo SERVEN (1990) citam que os dados gerados do destino e transporte de pesticidas no ambiente podem ser essenciais para a avaliação da exposição exigida para a avaliação de risco dos pesticidas, durante a fase de registro ou de um novo registro de produto já existente.

Somente com a avaliação do risco toxicológico será possível conhecer a realidade, planejar as atividades preventivas e elaborar diretrizes adequadas para a

autorização de agrotóxicos no Brasil. A adoção de modelos matemáticos para avaliação dose-resposta, avaliação da exposição e a caracterização do risco deve ser muito bem estudada, quanto a sua viabilidade. Poderiam ser mais bem analisadas as diferentes variáveis que devem ser consideradas, diante de nosso cenário social, cultural, econômico, da situação dos serviços de saúde e da necessidade agrícola, para a construção de modelos de quantificação adequados.

A importância da implantação da avaliação do risco toxicológico está na necessidade do país estar em consonância e harmonia com seus parceiros comerciais, aliadas ao conhecimento das medidas preventivas adequadas para evitar danos à saúde (KOTAKA et al., 2001).

2.5. Definição e classificação dos pesticidas

Até a Constituição de 1988, os agrotóxicos eram intitulados “defensivos agrícolas”. No entanto, essa denominação transmitia uma idéia de vulnerabilidade das plantas às pragas e doenças, sem fazer menção aos agentes utilizados nas campanhas sanitárias e sem deixar transparecer os efeitos adversos à saúde humana e ao ambiente decorrente do seu uso indevido. Tinha também uma conotação positiva bastante favorável aos fabricantes e comerciantes (PERES et al., 2003).

De forma semelhante, a designação “pesticida”, derivada do adotado pela literatura internacional em língua inglesa (pesticide) e mantida pelo forte *lobby* da indústria química internacional, reforça esse caráter positivo (PERES et al., 2003). Além disso, o seu significado literal lhe atribui um “poder de destruir pestes”, a se relacionar mais com doença do que com praga (LARINI, 1999).

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os pesticidas são definidos como quaisquer produtos de natureza biológica, física ou química de eliminação ou controle de pragas. Largamente utilizados por serem capazes de prevenir, destruir ou combater espécies indesejáveis que, de alguma maneira, possam interferir na produção, processamento, armazenamento, transporte e distribuição de alimentos, produtos agrícolas em geral (SOUZA et al. 2003).

Por outro lado, dados oficiais recentes colocam o Brasil (Figura 2) como o 8º consumidor de pesticidas no mundo. Segundo SINDAG em 2005, foram consumidos 3,2 kg destes produtos por hectare de área cultivada.

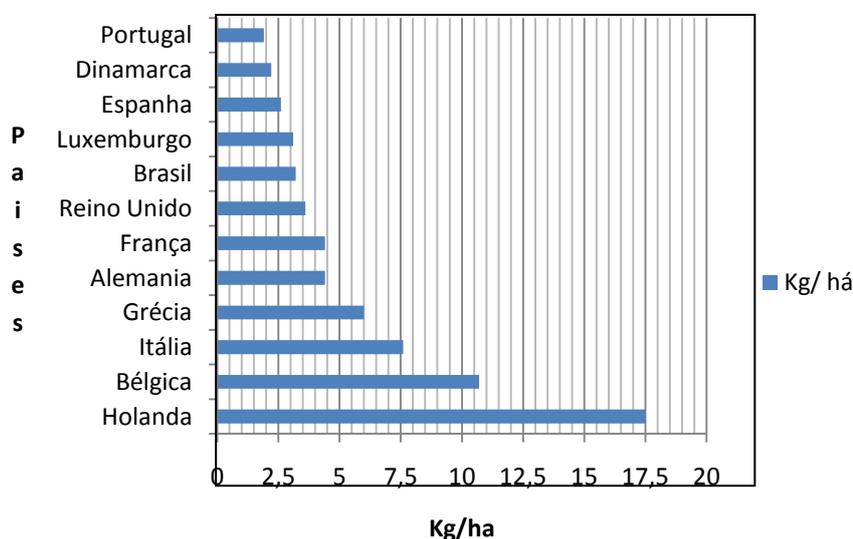


Figura 2 – Consumo de Pesticidas ao nível mundial em Kg/há.
Fonte: SATO et al., 2006, apud SINDAG, 2005.

Existem ao redor do mundo mais de 1000 formulações comerciais de aproximadamente 450 ingredientes ativos. No entanto, os agrotóxicos oferecem um grande perigo ao homem, devido a suas capacidades de provocar danos à saúde humana e diversos tipos de impactos ao meio ambiente. Esse perigo aumenta proporcionalmente à medida que há combinação de fatores como a toxicidade do produto, o tempo de exposição, a frequência, a dose e principalmente a forma da manipulação e utilização destes produtos no momento da aplicação (EPA, 2000).

2.5.1.

Quanto à ação dos agrotóxicos e aos grupos químicos.

Tem-se a seguinte classificação (juntamente com alguns exemplos de marcas comerciais desses agrotóxicos), também útil para o diagnóstico das intoxicações e prescrição de tratamento específico (BRASIL, 1997)

- a) Inseticidas: possuem ação de combate a insetos, larvas e formigas.

Os inseticidas pertencem a quatro grupos químicos distintos:

- Organofosforados: são compostos orgânicos derivados do ácido fosfórico, do ácido tiosfosforico ou do ácido ditofosforico. Ex.: Folidol, Azodrin, Malation, Diazinon, Nuvacron, Tantarón, Rhodàtox;
 - Carbamatos: são derivados do ácido carbâmico. Ex.: Carbaril. Temik, Zeclram, Furadan;
 - Organoclorados: são compostos à base de carbono, com radicais de cloro. São derivados do clorobenzeno, do ciclohexano ou do ciclodieno. Foram muito utilizados na agricultura como inseticidas, porém seu emprego tem sido zprogressivamente restringido ou mesmo proibido. Ex.: Aldrin, Endrin, DDT, Endossulfan, Heptacloro, Lindano, Mirex;
 - Piretroides: são compostos sintéticos que apresentam estruturas semelhantes à piretrina, substância existente nas flores do *Chrysanthmum (pyrethrum) cinenariaefolium*. Alguns desses compostos são: Aletrina, Resmetrina, Decametrina e Cipermetrina;
- b) Fungicidas: combatem fungos. Existem muitos fungicidas no mercado, sendo os principais grupos químicos:
- Etileno-bis-ditiocarbonatos: Maneb, Mancozeb, Dithane, Zineb, Tiram;
 - Trifenil estânico: Duter e Brestan;
 - Captan: Ortocide e Merpan;
 - Hexaclorobenzeno;
- c) Herbicidas: combatem ervas daninhas. A utilização desde grupo na agricultura tem crescido muito nas últimas duas décadas. Seus principais representantes são:
- Paraquat: comercializado com o nome de Gramaóxone;
 - Glisofato
 - Pentaclorofenol;
 - Derivados do ácido fenoxiacético: 2,4 diclorofenoxiacético (2,4 D) e 2,4,5 triclorofenoxiacético (2,4,5 T). A mistura de

2,4 D com 2,4,5 T representa o principal componente do agente laranja, utilizado como desfolhante na Guerra do Vietnã. O nome comercial dessa mistura é Tordon;

- Dinitrofenóis: Dinoseb e DNOC;

Segundo HASSAL (1982) os herbicidas em relação à ação os herbicidas podem ser divididos em dois subgrupos:

Herbicidas não seletivos: atuam contra todas as espécies de plantas;

Herbicidas seletivos: nocivos apenas a algumas espécies de plantas e seguro para outras.

Quanto aos efeitos, os herbicidas são divididos em três subgrupos: contato, sistêmicos e herbicidas que atuam nos sistemas das raízes das plantas ou na germinação das sementes.

Os herbicidas de contato incluem compostos prejudiciais às folhagens e aos caules que interrompem o processo de vida normal das plantas. Estes tipos de herbicidas atingem apenas as partes de contato, não sendo úteis, portanto para o transporte através das plantas.

Os herbicidas sistêmicos incluem compostos com capacidade de movimentação através do sistema vascular das plantas. Uma vez absorvidos, são rapidamente distribuídos por toda a planta, causando sua morte. O uso dos herbicidas sistêmicos é especialmente valioso no controle das ervas com atuação forte nas raízes.

O terceiro subgrupo consiste nos herbicidas que são introduzidos no solo para destruir sementes, germinação das sementes e as raízes das ervas.

d) Outros grupos importantes compreendem:

- Raticidas (dicumarínicos): utilizados no combate a roedores;
- Acaricidas: ação de combate a ácaros diversos;
- Nematicidas: ação de combate a nematóides;
- Moluscocidas: ação de combate a moluscos, basicamente contra o caramujo da esquistossomose;
- Fumigantes: ação de combate a insetos, bactérias. Ex.: fosfetos metálicos (fosfina) e brometo de metila.

2.5.2. Quanto a sua aplicação

A regulamentação dos agrotóxicos se dá através do Decreto nº 4074 de 04 de Janeiro de 2002, que dispõe sobre as condições para o registro, regulamentação, uso e demais condições referentes à produção e o emprego destes.

Apresentando variadas estruturas e funções químicas, os agrotóxicos podem ser classificados de diversas formas. Levando-se em consideração a sua aplicabilidade, surge a classificação em herbicidas, inseticidas, fungicidas e acaricidas, exemplificada na Tabela 2.

Tabela 2 – Classificação dos agrotóxicos quanto a sua aplicação

Aplicação	Exemplos
Inseticidas	Aldrin, Endossulfan, DDT
Herbicidas	2,4-D, Diuron, Paraquat
Fungicidas	Benomil, Captan
Acaricidas	Clorobenzilato, Dinoseb, Paration

Fonte: OPAS (1997)

Segundo dados do AGROW REPORT, 2007, os agrotóxicos mais produzidos são orientados ao controle de ervas daninhas (herbicidas), sendo responsáveis por cerca de 48% da produção mundial, como mostrado na Figura 3.

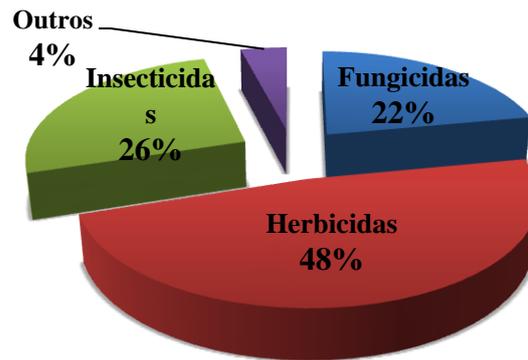


Figura 3- Consumo Mundial Médio, segundo sua aplicação, 2007.
Fonte: PELAES et al., 2010 apud AGROW REPORT 2007.

Os agrotóxicos atuam no controle de diversas pragas, facilitando o cultivo dos gêneros agrícolas. Entretanto, tornam-se perigosos para o meio ambiente, especialmente por apresentarem elevado caráter tóxico e, em muitos casos, serem persistentes no meio ambiente, podendo permanecer por vários meses ou anos (RODRIGUES et al., 2005).

2.5.3. Quanto à persistência

Os pesticidas são classificados quanto à persistência segundo dados da SUCEN-SP (2002), por meio da meia vida, que é o tempo necessário, depois de aplicado, para que tenha sua eficiência reduzida à metade. Consideram-se persistências:

- Curta: até 90 dias;
- Média: de 91 a 180 dias;
- Longa: maior que 180 dias.

2.5.4. Quanto ao deslocamento

O deslocamento de pesticidas no ambiente durante sua meia vida pode ser (SUCEN-SP, 2002):

- Pequeno: até 20 cm
- Médio: de 21 a 60 cm
- Grande: maior que 60 cm

2.5.5. Quanto à toxicidade

Segundo a Organização Mundial da Saúde esta é a classificação mais recomendada e geralmente usada (Tabela 3). É baseada principalmente na toxicidade aguda oral e dérmica para ratos, onde o valor da Dose letal (DL_{50}) 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.

Tabela 3 - Classificação dos pesticidas pelo grau de toxicidade (Organização Mundial de Saúde, 2004).

CLASSE	CATEGORIA	DL50(mg/kg)			
		ORAL		DÉRMICA	
		FORMULAÇÕES		FORMULAÇÕES	
		SÓLIDAS	LÍQUIDAS	SÓLIDAS	LÍQUIDAS
Ia	Extremamente tóxico (tarja vermelha)	<5	<20	<10	<40
Ib	Altamente tóxico (tarja amarela)	5 a 50	20 a 200	10 a 100	40 a 400
II	Moderadamente tóxico (tarja azul)	50 a 500	200 a 2000	100 a 1000	400 a 400
III	Levemente tóxico (tarja verde)	>500	>2000	>1000	>4000

2.5.6. Quanto à periculosidade ambiental.

Os agrotóxicos são classificados também quanto à periculosidade ambiental, sendo divididos em quatro classes, como pode ser visualizada na TABELA 4

Tabela 4 - Classificação dos agrotóxicos em função dos riscos ao ambiente. (Organização Mundial da Saúde, 2004).

Classificação ambiental	Periculosidade
I	Produto altamente perigoso
II	Produto muito perigoso
III	Produto perigoso
IV	Produto pouco perigoso

2.6. Paraquat

A utilização de herbicidas no Brasil aumentou, sobretudo, com a introdução do sistema de plantio, iniciando-se em meados dos anos 60 com o uso dos biperidílicos de contato, Paraquat e Diquat. Em 1975 foi lançado o Glisofato, de ação sistêmica, com grande eficiência sobre gramíneas. Atualmente, os pesticidas disponíveis no Brasil para o manejo das áreas agrícolas são: Glisofato, 2,4-D Amina, Paraquat, Diquat, e Paraquat+Diuron (MELHORANÇA, 2006).

Os pesticidas do grupo biperidílicos são compostos diquaternários nitrogenados e estruturalmente são cátions bivalentes altamente solúveis em água, estáveis na presença de luz e calor e inativos em solo. O principal representante da classe dos biperidílicos é o Paraquat. Dentre outros representantes estão o Diquat, Difensoquat e Benzoquat (GALLI et al, 2006).

O Paraquat (1,1'- dimetil 4,4'- biperidilo-dicloreto) é também chamado de metil-viologen pela cor azul ou violeta que apresenta na sua forma reduzida (SOUZA et al., 2003). Os sais puros são brancos, inodoros e higroscópicos. Sua fórmula molecular é $C_{12}H_{14}N_2$ e sua massa molecular é 186,25. Na forma de cloreto apresenta fórmula molecular $C_{12}H_{14}N_2Cl_2$ cuja massa molecular é 257,25.

A Figura 4 e a Ilustração 1 apresentam a estrutura molecular do Paraquat.

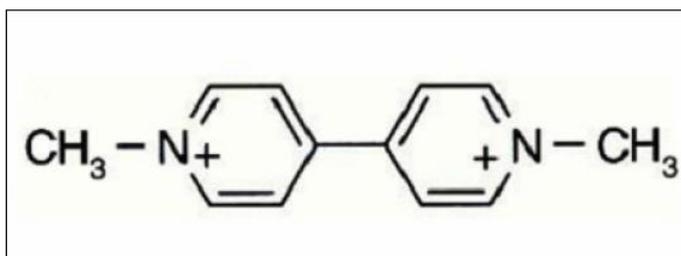


Figura 4 – Estrutura molecular do Paraquat. Fonte: ANVISA

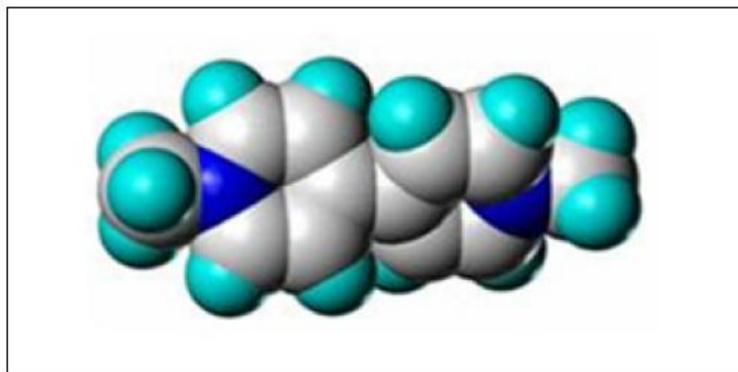


Figura 5 – Ilustração da estrutura molecular do Paraquat. Fonte: Centro de Informações sobre Paraquat em nome de Syngenta Corp Protection AG.

O Paraquat não existe em seu estado natural, e sua síntese deve-se a Widel e Russo, que publicaram seus trabalhos em 1882. (SCHMITT, 2006). O Paraquat (íon Paraquat) foi descoberto no final do século XIX, este não foi usado até 1955 quando foram descobertas as suas propriedades de herbicida. Posteriormente foi desenvolvido o produto comercial “GRAMAOXONE” (dicloreto de Paraquat), em 1962. Desde então, as formulações de Paraquat têm sido usadas para o manejo de culturas e plantas daninhas em aproximadamente 120 países (SRINIVASAN, 2004).

O Gramaoxone 200 é o nome do herbicida comercial no Brasil. Este é um sal (dicloreto de Paraquat) cujo ingrediente ativo é o Paraquat, com composição química igual a:

- 1,1'-dimetil 4,4'- bipiridílio dicloreto, íon (Paraquat): 200 g/L
- Ingredientes Inertes: 876 g/L

O Paraquat é um herbicida bastante eficaz que atua pelo contato e absorção na folhagem. Quando em contato com o solo é rapidamente inativo (não degradável) e altamente persistente, além de ser rápido e ativamente absorvido pelos minerais argilosos presentes no solo. Seus resíduos podem persistir indefinidamente e podem ser transportados em efluentes de descarte com o sedimento.

Em um estudo em laboratório foi determinada a vida-média do Paraquat, que é de aproximadamente 16 meses; num estudo de campo, se determinou-se que é de 13 anos. A luz ultravioleta, luz solar, e microorganismos da terra podem

degradar o Paraquat gerando produtos menos tóxicos da mesma família química, mas essa degradação é lenta (5 a 10% por ano). Os seus resíduos são facilmente eliminados da água por adsorção (EISLER, 2000; HAMADI, 2004; EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK, 2006).

Apesar de muitos estudos afirmarem a forte adsorção deste composto no solo, diversos trabalhos de sorção têm sido ainda desenvolvidos, muitos destes na Tailândia, com solos tropicais, onde há relatos de casos de detecção do Paraquat nas fontes hídricas (TSAI et al., 2003). Estudos também mostram que sua entrada na água subterrânea, geralmente, ocorre por lixiviação (TSAI e LAI, 2005).

Sua classificação quanto ao potencial de Periculosidade Ambiental é II (Muito Perigoso) e sua classe toxicológica é de tipo I (Altamente Tóxico) (ANVISA, 2005). O Gramoxone 200 tem um tempo de vida média de mais de 100 dias e é altamente solúvel em água, sendo, portanto, um potencial poluente potencial das águas subterrâneas (KOPYTKO et. al. 2002).

2.6.1. Propriedades Físico-Químicas do Paraquat

O Paraquat é muito solúvel em água, sendo insolúvel em solventes orgânicos não polares e não é volátil (ALVEZ et al, 2003). Sua solubilidade segundo SYNGENTA (2009) é de 620 g/L a 20⁰C e segundo ANVISA (2005) 700 g/L à mesma temperatura. Não é explosivo ou inflamável na forma aquosa, porém apresenta propriedades corrosivas para os metais. É estável em solução acida ou neutra, mas hidrolisa-se facilmente em solução de pH maior que 12. Não é volátil e o ponto de ebulição é de 300⁰C. Já o ponto de fusão é de 175 a 180⁰C. A pressão de vapor é desprezível, abaixo de 1x10⁻⁹ mm Hg e a inalação não é possível. Ocorre fotodegradação em soluções aquosas em radiação UV, e segundo a ANVISA (2005), é fololiticamente estável na água em pH 7, com uma insignificante diminuição na concentração após 37 dias.

Seus sais são altamente solúveis em soluções aquosas e nestas se reduz com facilidade ao estado de cátion (ALVES et al, 2003).

2.6.2. Riscos toxicológicos causados por Paraquat

Quanto à toxicologia, o Paraquat pode provocar intoxicações por ingestão, inalação ou contato dérmico, sendo a mais frequente a intoxicação oral. O seu prognóstico é variável, dependendo de vários fatores exteriores e interiores. A dose do Paraquat na urina e no soro constitui um dado importante na avaliação do grau de exposição ao tóxico e seu prognóstico. O D L₅₀ em humanos é aproximadamente 35 mg/kg.

O pulmão é o órgão mais afetado pelo Paraquat, e os efeitos pulmonares representam a manifestação mais letal e menos tratável de toxicidade. Em pacientes que ingeriram uma quantidade muito grande de solução concentrada (20%), alguns morreram mais rapidamente (dentro de 48 horas) por ataque cardíaco (REIGART et al., 1999).

É possível também encontrar na literatura, casos de suicídios causados pela ingestão de Paraquat (SERRA et al., 2003). Porém, pesquisas recentes indicam um declínio nestes envenenamentos intencionais (FREIRE, 2005).

2.6.3. Processo de oxidação do Paraquat na planta

O que torna o Paraquat um produto não sistêmico é o fato de atuar em diferentes vegetações, desidratando somente as folhas verdes com as quais entra em contato, não atuando nas raízes das plantas. Age apenas no local aplicado, desativando-se após uma hora.

A desidratação das folhas ocorre rapidamente principalmente na presença de luz e oxigênio. Segundo CONNING (1969) as moléculas de Paraquat desviam os elétrons dos centros de ferro-enxofre do fotossistema I do cloroplasto (conjunto de pigmentos da planta onde há absorção de luz para produção de moléculas orgânicas) e são reduzidas.

O Paraquat reduzido reage com o oxigênio formando superóxido (O_2^-) que, por sua vez, gera o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) que ataca as membranas celulares da planta e leva à sua desidratação completa da planta em poucos dias. O Paraquat, na ausência de O_2 , sofre uma redução parcial da sua forma catiônica para um radical estável.

Já na presença de O_2 , recupera a forma catiônica com conseqüente produção de ânion superóxido, e com o fornecimento contínuo de elétrons haverá um ciclo de oxidação e redução, gerando uma contínua produção de íons superóxidos (O_2^-). Na Figura 6 é mostrado o processo de oxidação que ocorre na planta.

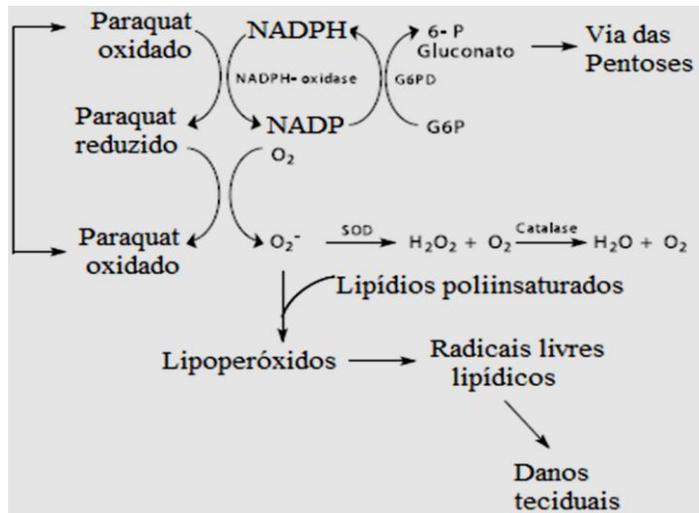


Figura 6 - Processo de oxidação do Paraquat na planta. (Schmitt et al., 2006).

O Paraquat é usado para controlar ervas daninhas antes e depois do plantio em mais de 100 lavouras, principalmente as de: algodão, arroz, café, cana de açúcar, milho e soja. (SYNGENTA, 2006)

2.7. Valores máximos permitidos de pesticidas em Água

No Brasil, os valores máximos permitidos (VMP) de pesticidas em água são definidos por padrões de potabilidade (Brasil, 1990) e de qualidade ambiental (Ribeiro et al., 2008) para um número restrito de pesticidas, sendo alguns desses com uso proibido na década de 1980. Os procedimentos e as responsabilidades relativas ao controle e à vigilância da água, juntamente com a descrição da quantidade de ingredientes ativos são estabelecidos pela Portaria MS nº518 de 25 de março de 2004 (Brasil, 2004) e citado por Ribeiro (2008). Assim, a tabela 5, apresenta os valores máximos permitidos (VMP) estabelecidos para pesticidas em água.

Tabela 5 – Valores máximos permitidos (VMP) para Pesticidas em água.

Pesticidas	Valores Máximos Permitidos
Alaclor	20
Aldrin e Dieldrin	0,03
Atrazina	2
Bentazona	300
Clordano	0,2
2,4 D	30
DDT	2
Endossulfan	20
Endrin	0,6
Glisofato	500
Heptacloro e Heptacloro Epóxido	0,03
Hexaclorobenzeno	1
Lindano (g-BHC)	2
Metolacloro	10
Metoxicloro	20
Molinato	6
Pendimetalina	20
Pentaclorofenol	9
Permetrina	20
Propanil	20
Simazina	2
Trifluralina	20

Fonte: Ribeiro (2008).

A pesar da Tabela 5 não apresentar o pesticida Paraquat, segundo BASTOS (2004), o VMP de Paraquat em água é $10\mu\text{gL}^{-1}$.

2.7.1. Legislação ambiental e limites do Paraquat

Segundo a EPA (1989) citado por VALENCIA (2007) o limite aceitável de Paraquat em água potável é $30\mu\text{g.L}^{-1}$ e a toxicidade para organismos aquáticos é de $15000\mu\text{g.L}^{-1}$.

2.8. Tecnologias convencionais para tratamento de água e efluentes industriais

Os métodos de tratamento de efluentes industriais convencionais podem ser divididos em dois grupos: métodos envolvendo transferência de fase e processos oxidativos baseados na destruição dos poluentes.

2.8.1. Métodos envolvendo transferência de fase.

Estes processos fundamentam-se somente na transferência de fase do contaminante, sem que ele seja de fato destruído. Nesse caso são obtidas duas fases: uma composta pela água limpa e outra pelo resíduo contaminante concentrado. Entre esses processos pode-se citar a precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração, ultrafiltração, uso de membranas, adsorção de orgânicos e inorgânicos, centrifugação, osmose reversa, extração, destilação e evaporação. Embora de grande aplicabilidade, essas tecnologias apresentam algumas desvantagens, como por exemplo, na adsorção em carvão ativado. Nesse caso, os compostos orgânicos são removidos da matriz de interesse pela sua passagem pelo carvão, ocorrendo a adsorção dos mesmos, sendo também produzido, muitas vezes, um resíduo sólido perigoso cuja disposição final torna-se problemática.

2.8.2. Métodos oxidativos convencionais

O tratamento de poluentes orgânicos por processos oxidativos avançados tem como vantagem o fato de destruí-los e não transferi-los de fase. A mineralização do poluente pode ocorrer por métodos físicos, biológicos ou químicos. Entre os mais utilizados, pode-se citar a incineração e o tratamento biológico.

A incineração baseia-se na mineralização dos compostos orgânicos, submetendo-os a altas temperaturas. Tem como vantagem o fato de ser o método oxidativo mais antigo e conhecido e, por isso, é utilizado no tratamento de resíduos em geral. Suas desvantagens são o custo e a dificuldade de operação, pois opera em temperaturas maiores que 850⁰C, além de incinerar todo o material e não apenas o contaminado, possibilitando a formação de compostos mais tóxicos. (HWUANG et al., 1993).

O tratamento biológico é a técnica mais utilizada devido ao seu baixo custo e à sua versatilidade na oxidação de um grande número de poluentes orgânicos. Neste tipo de tratamento, microorganismos, principalmente bactérias, promovem a conversão da matéria orgânica presente em constituintes inorgânicos inócuos. Os microorganismos podem ser divididos em aeróbios, que utilizam bactérias e

fungos que requerem oxigênio molecular formando CO_2 e H_2O e anaeróbios, que utilizam bactérias que levam à formação de CO_2 e CH_4 e cujo acceptor de elétrons pode ser uma das espécies NO_3^- ou SO_4^{2-} . No último caso, o oxigênio molecular está ausente. As vantagens do tratamento biológico são seu baixo custo, a possibilidade de tratar grandes volumes e, no caso de solos, permitir o tratamento *in-situ*. Suas desvantagens são a grande quantidade de biomassa gerada, o longo tempo envolvido para a total oxidação da matéria orgânica (WOODS et al, 1989), a dificuldade de disposição do lodo e a faixa pequena de pH e temperatura na qual o sistema biológico é ativo (AUGUGLIARIO et al, 1991).

Embora os processos oxidativos sejam usualmente os preferidos no que se refere à proteção do meio ambiente, estudos têm demonstrado que esses processos podem, sob certas condições, produzir substâncias recalcitrantes e/ou mais tóxicas que o composto inicial (GULYAS, 1992).

2.9. Processos oxidativos avançados

Nos últimos 20 anos, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm merecido destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos e custo operacional baixo. Eles têm se mostrado como uma alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, bem como de águas residuárias e solos contaminados. POAs são processos de oxidação que geram radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécies altamente oxidantes, em quantidade suficiente para provocar a mineralização da matéria orgânica à CO_2 , H_2O e íons inorgânicos. Esses radicais podem ser formados por vários processos que podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida, além de poderem estar ou não sob irradiação.

2.9.1. A evolução dos POAs através da história

A utilização de oxidantes fortes para tratamento e desinfecção de água é antiga. O primeiro trabalho utilizando ozônio como desinfetante foi feito por De Meritens em 1886.

Entretanto, somente em 1973, durante o primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes, foi usada a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada”. Neste trabalho era utilizada a combinação entre ozônio e radiação ultravioleta para oxidar complexos de cianeto. Além disso, em 1972, FUJISHIMA e HONDA descrevem a oxidação da água em suspensão de TiO_2 gerando hidrogênio e oxigênio e em 1976 foi publicado o primeiro estudo utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto gasosa (GÁLVEZ et al, 2001).

Estes trabalhos talvez tenham sido o ponto de partida para que essas tecnologias fossem conhecidas e difundidas, pois, daí em diante, pode-se notar claramente 4 etapas no seu desenvolvimento:

A primeira, entre 1976 e 1985, onde são encontrados poucos trabalhos científicos e não se vê ainda uma aplicação concreta desses processos.

A segunda, entre 1985 e início da década de 90, onde nota-se uma preocupação crescente da comunidade científica internacional por temas relacionados ao meio ambiente e, com o êxito das primeiras experiências, um grande número de estudiosos vêem esses processos como um método universal para a degradação de contaminantes orgânicos.

A terceira etapa, entre o meio e o final da década de 90, na qual ocorre uma grande disseminação de resultados contraditórios, gerando debates sobre suas aplicações e enfatizando as suas limitações e inconvenientes.

A quarta e atual etapa caracteriza-se por uma visão mais conservadora e realista das reais possibilidades desta tecnologia, onde o processo, se desenvolvido adequadamente, pode resultar numa aplicação viável e competitiva (GÁLVEZ et al, 2001).

Em 1998, a USEPA publicou o *Handbook of Advanced Oxidation Processes*, reconhecendo sua importância, o que acelerou ainda mais o desenvolvimento nesta área.

Na América Latina parte destas tecnologias, em especial a fotocatalise heterogênea, tem sido amplamente discutida dentro do Programa Ibero-Americano de Ciência e Tecnologia para o Desenvolvimento (CYTED), criado em 1984 e que conta com representantes da Argentina, Brasil, Colômbia, Cuba, Chile, Espanha, México, Panamá, Peru e Uruguai.

2.9.2. Os sistemas típicos de POAs

Os Processos Oxidativos Avançados se caracterizam por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em CO_2 , H_2O e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila.

São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida.

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) e radiação ultravioleta (UV) (MANSILLA et al, 1997). Na Tabela 6 são apresentados os principais oxidantes e seus respectivos potenciais de oxidação.

Tabela 6 – Potencial redox de alguns oxidantes (TEXEIRA et al., 2002).

Espécie	Potencial redox (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,08
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos.

Os POA apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar:

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- São muito usados para compostos refratários a outros tratamentos;

- Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados com outros processos (pré e pós tratamento);
- Tem forte poder oxidante, com cinética de reação rápida;
- Geralmente não necessitam um pós tratamento ou disposição final;
- Tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- Possibilitam tratamento *in situ*.

2.9.3. Ozônio

2.9.3.1. Considerações Gerais

A palavra ozônio vem do grego *ozein* que quer dizer mau cheiro. O significado do nome reflete uma de suas características, ou seja, o forte odor que exala quando em alta concentração. Esta característica foi observada pela primeira vez em 1785, por Van Mauren, próximo a uma descarga elétrica.

O odor característico foi inicialmente identificado como sendo de um composto indeterminado, pelo cientista alemão Christian Friedrich Schonbein, em 1840 durante a oxidação lenta do fósforo branco e da eletrólise da água. A identidade e estrutura deste composto foram confirmadas em 1867 como oxigênio triatômico. (ORNELAS, 2005).

O ozônio (O₃) é um gás formado por três átomos de oxigênio. Dois átomos de oxigênio constituem a base da molécula do oxigênio presente no ar que respiramos. O terceiro átomo, muito instável, pode se desligar facilmente do ozônio para se ligar às moléculas de outras substâncias orgânicas, alterando sua composição química.

De acordo com informações da OKTE (2009), a habilidade do ozônio para desinfecção de água foi descoberta em 1886 e em 1891 testes pilotos já eram realizados em Martinkenfelde, na Alemanha. No entanto, a primeira instalação de ozônio em escala industrial ocorreu em 1893, em Oudshoorn, na Holanda, objetivando a desinfecção de água na estação de tratamento de água potável desta

cidade. Passou a ser utilizado comercialmente em 1903 para tratamento de água potável.

A evolução da utilização do ozônio é descrita também pelo Instituto Nacional de Preservação Ambiental, até 1914 o número de estações de tratamento de água utilizando ozônio cresceu significativamente e na Europa já havia pelo menos 49 instalações. O crescimento da aplicação do ozônio caiu muito na época da primeira guerra mundial, quando pesquisas relacionadas a gases venenosos levaram a descoberta do cloro, que do ponto de vista econômico era mais vantajoso. (INPA, 2004).

Como relata LIMA (2003) “o desenvolvimento de tecnologias muito econômicas de produção de Ozônio em baixas concentrações (geração de ozônio em lâmpadas de luz ultravioleta)” fez com que fosse retomado o interesse por sua aplicação.

HASSEMER (2000) afirma que no Brasil a utilização do ozônio começou em 1983 devido a necessidade de alternativas para os métodos convencionais de pré-cloração e pré-aeração no tratamento de águas superficiais. A partir de 1985, o setor industrial também iniciou o uso do ozônio com a aquisição de equipamentos e procedimentos laboratoriais.

As regulamentações governamentais dos níveis do gás ozônio no ambiente variam. Na Europa, a exposição continuada ao ozônio é permitida até o máximo de 0,15 ppm. No Canadá, os limites são de exposição máxima até 1,0 ppm. As regulamentações dos EUA determinam que um indivíduo não pode ficar exposto à concentração de 0,1 ppm por mais de 8 h por dia e não pode ultrapassar a 10 min na exposição ao O₃ com concentração de 0,2 ppm (KHADRE et al., 2001).

No Brasil, a exposição ao gás ozônio segue a determinação do Ministério do trabalho e Emprego, por meio da Norma Regulamentadora N^o 15, aprovada e com relação dada pela Portaria N^o 3.214/78, que dispõe sobre os limites de tolerância do ozônio em atividades ou operações nas quais os trabalhadores ficam expostos. O limite do gás para trabalhos de até 48 h semanais é de 0,08 ppm ou 0,16 mg.m⁻³.

2.9.3.2. Propriedades e Características do Ozônio

É poderoso contra germes e vírus, ataca trato respiratório, e sua concentração máxima considerada segura para o homem é da ordem de 0,1 ppm (HASSEMER, 2000).

O ozônio é um gás instável, incolor de odor pungente e com alto poder oxidante ($E_0=2,08$ V). Em fase aquosa, ele se descompõe rapidamente a oxigênio espécies radicalares (KUNZ et al, 2002).

Nas condições atmosféricas, é relativamente instável em solução aquosa, com vida média do ozônio de 25 min. à temperatura de 20 °C. Por outro lado, é muito estável no ar, com vida média de 40 minutos em temperatura ambiente.

Segundo OKTE as características do ozônio são:

- O ozônio é o mais poderoso oxidante utilizável (1,5 vezes mais forte do que o cloro).
- O ozônio é 3.125 vezes mais rápido do que o cloro na inativação de bactérias.
- O ozônio não produz toxinas na água.
- O ozônio é gerado no local de utilização.
- Quando não consumido, decompõe-se naturalmente em oxigênio.
- O transporte, manuseio e estoque não são necessários.

2.9.3.2.1. Propriedades Físico-químicas

Segundo OKTE,

- Forma triatômica do oxigênio
- Gás instável, incolor nas condições atmosféricas, com odor característico mesmo a baixas concentrações.
- Fórmula química: O_3
- Massa molecular: 48,0
- Ponto de fusão a 1 atm: - 192,5 °C
- Ponto de ebulição a 1 atm: - 111,9 °C à pressão atmosférica.
- Massa específica do gás nas CNTP: $2,14 \text{ g L}^{-1}$

2.9.3.3. Aplicações

O principal campo de aplicação do ozônio é no tratamento de águas para abastecimento público, nesta aplicação, o ozônio pode ser usado para uma variedade de finalidades, tais como: auxílios aos processos de coagulação-floculação-decantação; desinfecção primária e redução da demanda por um desinfetante secundário; Além disso, promove a oxidação de poluentes inorgânicos, como ferro, manganês e sulfetos, a oxidação de pesticidas e outros micropoluentes orgânicos, a remoção de sabor e odor, a oxidação de macropoluentes orgânicos incluindo compostos que conferem cor, aumento de biodegradabilidade e controle de precursores de subprodutos indesejáveis (BANCROFT et al., 1984; CAMEL et al., 1998).

O ozônio também tem sido utilizado há muitos anos na degradação de uma grande variedade de poluentes, como os micropoluentes presentes em fontes de água potável (KANG et al, 1997), os encontrados em águas residuárias resultantes de processos de indústria têxtil (TZITZI et al, 1994; PERKOWSKI et al, 1996) e de indústrias de papel e celulose (HOSTACHY et al, 1997, ZHOU et al., 1997). Além disso, é utilizado na remoção de ferro e manganês. (NIEMINSKI et al., 1995), na inativação de bactérias (FACILE et al, 2000), com efluentes industriais e urbanos combinados (TOFFANNI et al.,1995), e na degradação de efluentes agrícolas (BELTRAN et al, 2001). CAMEL e BERMOND (1998) relataram em seu trabalho os diferentes usos do ozônio, como pré-tratamento, oxidação e desinfecção para água potável. Além disso, pode ser utilizado, tanto na degradação de poluentes na fase líquida como na remoção de odores em fase gasosa (HWANG et al, 1994).

O uso de ozônio com corantes costuma ser muito eficiente (WU et al., 2001). Entretanto, muitas vezes observa-se uma alta eficiência na remoção de cor, mas em contrapartida, baixa eficiência na redução da carga orgânica (SZPYRKOWICZ et al, 2001).

Otras aplicações:

- Processos de Lavagem e desinfecção de frutas, verduras, carnes, etc.
- Uso em Lavanderias industriais.

- Limpeza de piscinas.
- Uso odontológico e medicinal.

2.9.3.4. Vantagens do uso do Ozônio

Segundo ORNELAS 2005,

- O largo uso do ozônio em áreas não especializadas e até mesmo populares decorre do baixo custo de implantação e do rápido retorno do investimento do capital;
- O ozônio é o mais potente oxidante disponível no mercado, a preços competitivos;
- O ozônio é 3.125 vezes mais rápido do que o cloro na inativação de bactérias, sendo 100 vezes mais solúvel em água.
- A tecnologia moderna proporcionou pequenos geradores com alta produção de ozônio;
- Os ozonizadores modernos são fixos no local e instalados uma única vez para funcionar de forma contínua e automática, em condições pré-ajustadas;
- O uso do ozônio no tratamento de águas e alimentos configura tecnologia de fácil manejo, baixo custo e excelentes resultados;
- Os subprodutos orgânicos da ozonização de efluente domésticos tratados a nível secundário, geralmente apresentam pouca ou nenhuma toxicidade a nível agudo;
- A redução da cor mesmo nas dosagens relativamente baixas necessárias para desinfecção, tem se mostrado efetiva.

2.9.3.5. Decomposição de ozônio em radicais

O ozônio pode reagir em soluções aquosas por dois caminhos distintos de reação: reações mais lentas por oxidação direta pelo ozônio molecular, ou reações rápidas pela oxidação por radicais livres hidroxila. Várias pesquisas apontam que o ozônio molecular é o principal responsável pela inativação de microrganismos,

como *E. coli* (HUNT et al., 1997) e cistos de *Giardia muris* (LABATIUK et al., 1994).

O ozônio se descompõe por mecanismos em cadeia complexos, gerando radicais livres HO_2 e HO (Equações 1 a 4). A decomposição é iniciada pelos íons hidroxila e acelerada por vários radicais livres e ânions que agem como alimentadores da reação em cadeia (STAEHELIN et al., 1982; HUNT et al., 1997).



Os radicais hidroxila são muito reativos e pouco seletivos em meio aquoso. Apresentam elevadas velocidades de reação com compostos orgânicos, da ordem de $10^9 - 10^{10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, e vida média da ordem de microssegundos, muito menor que a do ozônio molecular (GLAZE et al., 1988). Além disso, a concentração dos radicais nunca atinge níveis acima de $10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

2.9.4. Oxigênio Dissolvido

Em geral, os processos com ozônio operam pela aplicação de um gás composto de ar ou oxigênio com concentrações mássicas de ozônio entre 1,6 e 16%. O oxigênio originalmente presente na corrente gasosa e o ozônio que não reagiu e se decompôs a oxigênio contribuem para o aumento da concentração de oxigênio dissolvido no efluente quase ao nível da saturação, o que é benéfico para os corpos receptores (PARASKEVA et al, 1997).

2.9.5. Geração de ozônio

O ozônio é gerado pela combinação de um átomo de oxigênio com uma molécula de oxigênio, por meio de uma reação endotérmica (Equação 5). Todos os processos capazes de dissociar o oxigênio molecular em radicais de oxigênio são potencialmente capazes de produzir ozônio. Alguns processos para geração de ozônio conhecidos são a reação fotoquímica, pela exposição do oxigênio à luz UV em 254 nm de comprimento de onda, geração pela eletrólise de ácido sulfúrico, geração rádioquímica e geração por descarga corona (IGLESIAS, 2002; USEPA, 1986). Devido à instabilidade da molécula de ozônio, o gás deve ser gerado no ponto de aplicação, o que representa uma grande economia de espaço e elimina riscos associados a armazenamento e transporte.



O processo de geração por descarga corona, Figura 7, é o mais amplamente utilizado e consiste na aplicação de uma corrente alternada de alta voltagem - entre 6 a 20 kV - em um *gap* dielétrico por onde passa o ar seco e limpo ou oxigênio puro (USEPA, 1999) obtendo-se o ozônio como se apresenta na Figura 8. Os geradores podem ser dos tipos prato, tubo vertical e tubo horizontal. O dielétrico pode ser construído tanto em vidro como em cerâmica, esta última mais eficiente em termos energéticos.

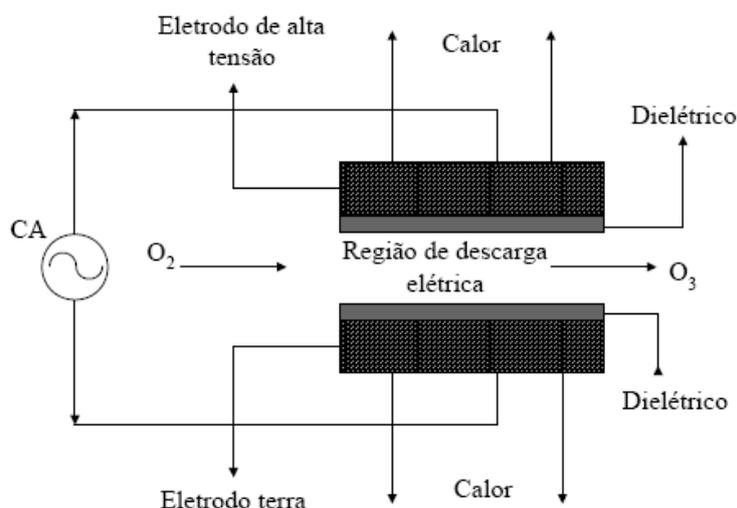


Figura 7 - Esquema simplificado do princípio de funcionamento do sistema de geração de ozônio baseado no método de efeito corona.

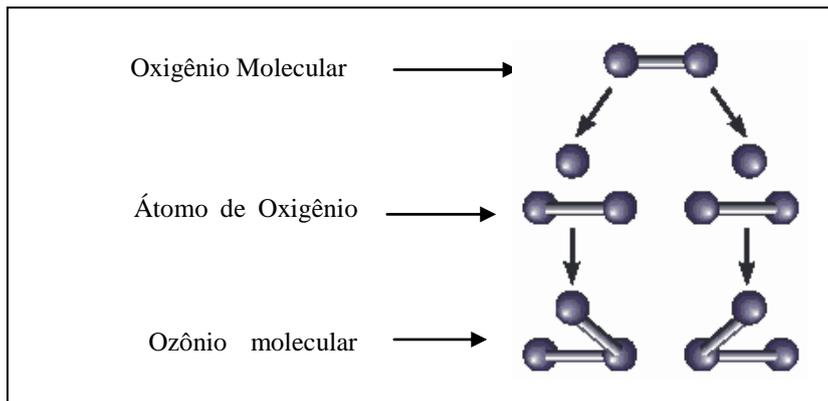


Figura 8 – Geração principal do ozônio. Fonte: OKTE.

Os geradores de ozônio do tipo corona disponíveis comercialmente produzem uma concentração de O_3 na fase gasosa de 2 e 7% (massa/massa), tendo como fonte de alimentação o ar seco ou o oxigênio, respectivamente (FOLLER et al., 1993). A Figura 9, apresenta o esquema do sistema de geração de ozônio.

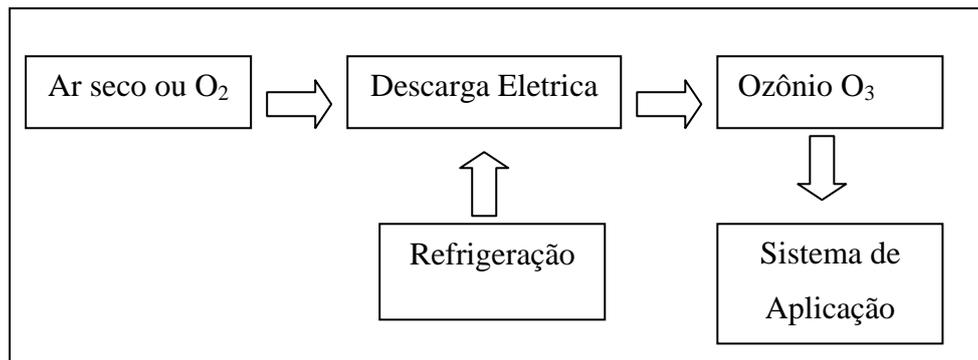


Figura 9 – Princípio de funcionamento do gerador de ozônio (URRUCHI, 2003).

2.9.5.1. Aplicação do ozônio no efluente

Quanto a eficiência da absorção do ozônio na água a ser ozonizada, DI BERNARDO (1993) afirma que, depende de vários fatores, destacando-se a sua solubilidade na água. Tem sido aceito que a solubilidade do ozônio na água siga a lei de Henry, significando que a concentração de saturação é proporcional à pressão parcial do ozônio a uma determinada temperatura.

A transferência do ozônio para água inicia com a dispersão do gás na fase líquida, em forma de pequenas bolhas, posteriormente o ozônio é incorporado à massa líquida através da interface gás-líquido. A resistência na transferência de massa durante a fase gasosa pode ser considerada praticamente desprezível. “A única resistência que pode ser encontrada durante a absorção do gás no líquido, é na membrana líquida, perto da interface gás-líquido.” (HASSEMER, 2000).

2.10. Cinética

De um modo geral o ozônio reage com as substâncias orgânicas em solução aquosa de acordo com dois mecanismos principais. Em pHs neutros e ácidos, ocorre uma adição eletrofílica de ozônio molecular em locais das moléculas orgânicas ricas em elétrons como as ligações duplas C=C. Em condições alcalinas, o ozônio decai principalmente para radicais hidroxila (OH*) e por meio de reações em cadeia para outros radicais que reagem com as substâncias orgânicas.

Geralmente a oxidação de um composto orgânico P pelo ozônio pode ocorrer tanto pela reação com o ozônio molecular (reação direta) como pelas reações com os radicais OH*. Conseqüentemente, na ausência de resistência à transferência de massa a taxa de reação, r, pode ser descrita como:

$$r = - \frac{dC_P}{dt} = k_{O_3} C_P C_{O_3} + k_{OH^*} C_P C_{OH^*} \quad (6)$$

onde k_{O_3} é a constante cinética da reação direta, k_{OH^*} é a constante cinética da reação com o radical, C_P é a concentração do composto, C_{O_3} é a concentração de ozônio molecular dissolvido e C_{OH^*} é a concentração dos radicais OH*.

Em condições ácidas, as reações seguem uma cinética de primeira ordem com respeito às concentrações de ozônio e do composto (SHEN et al., 2007).

$$r = - \frac{dC_P}{dt} = k_{O_3} C_P C_{O_3} \quad (7)$$

A constante cinética das reações do ozônio com alguns pesticidas são muito altas. Conseqüentemente estas reações são controladas pela taxa de transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a fase líquida. Como o ozônio é ligeiramente solúvel em água, a etapa controladora é a difusão de ozônio através do filme líquido. Dessa forma, a concentração de ozônio na fase aquosa deve ser mínima. Supondo que a decomposição do ozônio possa ser desprezada no estágio inicial do processo, a taxa de dissolução do ozônio será uma função da concentração de ozônio saturado na fase aquosa a qual pode ser relacionada à concentração de ozônio na fase gasosa por meio da constante de Henry.

Segundo outros autores (BENITEZ et al., 2007; VON GUNTEN, 2003) a taxa de consumo de ozônio segue uma cinética de primeira ordem e pode ser representada pela expressão:

$$\ln \frac{C_{O_3,0}}{C_{O_3}} = k t \quad (8)$$

onde k é a constante cinética de primeira ordem para a reação de consumo do ozônio, $C_{O_3,0}$ é a concentração inicial de ozônio molecular dissolvido e t é o tempo de reação.

ELOVITZ e VON GUNTEN (1999) observaram um período inicial em que o ozônio é consumido rapidamente seguido de um segundo estágio com uma taxa mais lenta de consumo.

Verificou-se experimentalmente que, em regime permanente, a concentração de ozônio na fase aquosa é diretamente proporcional à concentração de ozônio na fase gasosa, o que está de acordo com os mecanismos de simultânea dissolução do ozônio e decomposição.

2.11. Teoria de transferência de massa

Em geral é aceito que, na ausência de reações químicas, a transferência de massa ocorre conforme o modelo de dois filmes de Higbie. Este modelo considera a resistência total à transferência de massa como a soma de resistências que ocorrem nos filmes imediatamente adjacentes a cada uma das fases. Essas

resistências são função da diferença entre a concentração em uma das fases (C_L ou C_G) e a concentração de equilíbrio na outra fase (C_L^* ou C_G^*) e também da área de interface entre as fases (IGLESIAS, 2002).

Os processos degradativos que envolvem ozônio são processos heterogêneos com relação ao número de fases presentes no sistema, ou seja, ozônio é introduzido no sistema através da fase gasosa, sendo necessária ocorrer sua dissolução para que reaja na fase líquida com os poluentes. Quando dissolvido em água, o ozônio tende a se decompor, contudo, estudos cinéticos dessa decomposição mostram que a ordem de reação, com respeito à concentração do ozônio dissolvido varia entre um e dois, e que essa reação é lenta, de forma que não se considera o fator de aceleração pela reação na absorção do ozônio.

A velocidade de decomposição do ozônio em água é aumentada pelo aumento do pH, e os produtos dessa decomposição (radicais livres, dentre eles, o radical hidroxila) são oxidantes mais potentes que o próprio ozônio, ou seja, em condições que favoreça a decomposição do ozônio em água também irá favorecer a oxidação de orgânicos (YUE, 1993).

A influência do coeficiente volumétrico de transferência de massa, $k_{L,a}$, pode ser examinada independente pela variação da vazão volumétrica do gás e velocidade rotacional do agitador no reator.

Com o aumento da vazão volumétrica do gás, o fluxo de transferência de massa também aumentará. O aumento da velocidade rotacional do agitador irá causar uma melhor dispersão das bolhas de gás na água. Pequenas bolhas de gás ocorrem com alta área interfacial específica e, portanto o coeficiente volumétrico de transferência de massa, $k_{L,a}$, aumentará (KORNMULLER et al., 2003).

A eficiência da transferência de ozônio para a fase líquida é um dos parâmetros que determinam a viabilidade econômica do uso deste oxidante. Fatores físicos importantes que afetam esta eficiência são a solubilidade do ozônio, a vazão de gás e o tamanho das bolhas de ozônio introduzidas no meio líquido (ZHOU et al., 2000; GONÇALVES, 2003).

No processo de ozonização de compostos orgânicos duas fases estão presentes: a fase gasosa contendo uma mistura de ozônio e oxigênio e a fase aquosa líquida contendo o composto. Desse modo, o ozônio necessita ser transferido das bolhas de gás para a fase líquida. A taxa total do processo depende da taxa de reação química e da taxa de transferência e massa. A transferência de

ozônio da fase gasosa para a fase líquida é frequentemente a etapa controladora do processo. (KUNZ et al., 1999).

O fluxo efetivo de transferência do ozônio, N_{O_3} , pode ser descrito pelo coeficiente total de transferência de massa gás-líquido k_g/l (BELTRÁN et al., 2000; KORMULLER et al., 2003):

$$N_{O_3} = k_{g/l} \left(C_{O_3}^g - C_{O_3}^* \right) \quad (9)$$

onde $C_{O_3}^g$ é a concentração de ozônio na fase gasosa de entrada e $C_{O_3}^*$ é a concentração de ozônio na interface - gás / líquido.

Com base na teoria dos dois filmes, a resistência total à transferência de massa é função das resistências à transferência nos dois filmes na interface gás-líquido. Para a transferência de massa é importante saber que lado do filme controla a taxa total.

A constante de Henry (H) relativamente em alta e a baixa solubilidade do ozônio na água são decisivas para a transferência de massa do ozônio entre o gás e o líquido.

Como $H = \frac{C_{O_3}^g}{C_{O_3}^*} = 4,7$ (30°C) a resistência no lado do gás pode ser

ignorada ($H k_G a \gg k_L a$) a resistência relevante à transferência gás-líquido de ozônio pode ocorrer somente no lado do filme aquoso. Nesse caso, o coeficiente global de transferência de massa gás-líquido, k_g/l , é igual ao produto do coeficiente k_L (coeficiente individual de transferência de massa na fase líquida) por a (área interfacial específica).

O produto $k_L a$ é denominado “coeficiente volumétrico de transferência de massa na fase líquida”. A área interfacial é determinada pela expressão $a = \frac{6 \cdot \varepsilon}{D_b}$

(LACKEY et al., 2006). O parâmetro ε é determinado pelo método de expansão

do volume, $\varepsilon = \frac{\Delta h}{\Delta h + h_L}$, onde h_L é a altura do líquido em repouso (antes da

injeção de gás) e Δh é o aumento no nível líquido após a introdução do gás. O diâmetro médio das bolhas de gás, d_b , será estimado experimentalmente.

De acordo com a equação (9) com o aumento da concentração de ozônio na fase gasosa seu fluxo de transferência de massa também aumentará.

O escoamento ao redor de uma esfera a dependência do número de Sherwood (Sh), ou seja, do coeficiente de transferência de massa adimensional, com relação aos números de Reynolds de partícula (Re_p) e de Schmidt (Sc) é dada pela correlação de Froessling (KORNMULLER et al., 2003):

$$Sh = 2 + 0,6 Re_p^{1/2} Sc^{1/3} \quad (10)$$

Com:

$$Sh = \frac{k_L D_b}{D} \quad (10.1)$$

$$Re_p = \frac{v D_b}{\nu} \quad (11)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (12)$$

Onde v é a velocidade de circulação do fluido, D_b é o diâmetro da bolha ν é a viscosidade cinemática do fluido e D é o coeficiente de difusão na água. O número de Reynolds de partícula tem uma importância crucial para o número de Sherwood e dessa forma para o coeficiente de transferência de massa no lado do líquido k_L . (Kornmüller, 2003)

2.11.1.

Fatores físicos que afetam a eficiência da transferência de massa

A eficiência da transferência de massa pode ser afetada por fatores físicos como: solubilidade do gás, vazão do gás e tamanho das bolhas do gás introduzidas no meio líquido.

2.11.1.1. Solubilidade

A solubilidade do ozônio em água é governada pela lei de Henry (Equação 13). A massa de ozônio que se dissolve num dado volume de água, a temperatura constante, é diretamente proporcional à pressão parcial do ozônio no gás de alimentação (USEPA, 1986).

$$H = \frac{Y}{X} \quad (13)$$

Onde, Y é a pressão parcial do ozônio na corrente gasosa, X é a fração molar do gás no líquido em equilíbrio com a fase gasosa e H é a constante de Henry.

De acordo com o princípio de Le Chatelier, a solubilidade dos gases nos líquidos decresce com o aumento da temperatura. Isto se dá porque a elevação da temperatura favorece a troca endotérmica, que ocorre quando o gás deixa a solução (BRADY et al., 1981).

A partir da equação 13 e considerando o princípio de Le Chatelier, a EPA desenvolveu a Tabela 7, que apresenta a solubilidade máxima do ozônio em água em várias temperaturas e concentrações no gás de alimentação (USEPA, 1986).

Tabela 7 – Solubilidade do ozônio em água em função da temperatura e da concentração de ozônio no gás de alimentação

Temperatura (°C)		0	5	10	15	20	25	30
Constante de Henry (atm/mol)		1940	2180	2480	2880	3760	4570	5980
Concentração de ozônio no gas		Solubilidade do ozônio em água						
mgL ⁻¹	ppm-vol	(mgL ⁻¹)						
12,07	6.044	8,31	7,39	6,50	5,60	4,29	3,53	2,70
18,11	9.069	12,47	11,09	9,75	8,40	6,43	5,29	4,04
24,14	12.088	16,62	14,79	13,00	11,19	8,57	7,05	5,39
36,21	18.132	24,92	22,18	19,50	16,79	12,86	10,58	8,09

A concentração de ozônio gasoso é determinada em temperatura e pressão padrões de 20°C e 1 atm, respectivamente. Fonte: Adaptado de USEPA (1986)

2.11.2.

Tamanho das bolhas

O tamanho das bolhas é determinado principalmente pelo tipo de difusor utilizado (ZHOU et al., 2000). Para DOE (1998), o diâmetro ótimo das bolhas deve girar em torno de 2 a 3 mm, enquanto GONÇALVEZ (2003) preconiza que seja entre 3 e 5 mm.

2.11.3.

Efeito da vazão de gás

ZHOU e SMITH (2000) observaram por meio de um analisador de partículas a laser que com o aumento das vazões de gás de 1 para 2,5 L.min⁻¹ houve um aumento quase proporcional da superfície específica total das bolhas, eles constataram que tal se deu devido ao aumento de bolhas (quantidade). Os autores verificaram que a vazão de gás é o fator mais importante a afetar a eficiência da transferência de massa gás-líquido.

2.11.4.

Sistema de destruição de ozônio

Como o ozônio é um gás tóxico, as plantas industriais normalmente empregam sistemas de destruição de ozônio na saída da câmara de contato de modo a minimizar a liberação para a atmosfera de gás que não tenha se solubilizado. Além disso, as doses de ozônio aplicadas devem ser compatíveis com a capacidade de transferência de massa do sistema para evitar perdas desnecessárias (USEPA, 1999).

O ozônio residual na corrente gasosa pode ser recirculado para a câmara de contato ou eliminado por redução química e destruição fotoquímica, térmica, ou catalítica (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

A redução química consiste na lavagem do gás com um agente redutor, como o iodeto de potássio. Na destruição fotoquímica utiliza-se radiação ultravioleta em comprimento de onda de 254 nm. A destruição térmica é atingida pelo aquecimento do gás de exaustão, normalmente entre 250 e 3500 °C, durante intervalos de tempo que variam entre 1 e 3 segundos. Este método inclui dispositivos de recuperação do calor para redução do custo energético. Quando o

oxigênio é utilizado como gás de alimentação do gerador de ozônio, a destruição térmica não é normalmente usada, dado que o oxigênio é inflamável em altas concentrações e temperaturas.

A destruição catalítica ocorre com o uso de metais, como a platina ou o paládio, como catalisadores. A catálise propicia a redução da faixa operacional de temperatura para entre 48 e 880°C, o que constitui sua principal vantagem em relação à destruição térmica. Desvantagens deste processo são o potencial para envenenamento por sulfeto de hidrogênio e outros sulfetos orgânicos, a condensação de umidade no catalisador e os altos custos para a sua substituição (DOE, 1998).

2.12. Formação de subprodutos e toxicidade

Devido ao alto potencial de oxidação do ozônio, existe uma preocupação quanto à natureza dos subprodutos formados e sua possível toxicidade (PARASKEVA et al., 2002; MONARCA, 2000). Existe, entretanto, escassez de informação quanto aos subprodutos formados pela ozonização de efluentes municipais, devido à dificuldade prática de identificar e quantificar compostos individuais em baixas concentrações em uma matriz complexa como o efluente.