

**DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICO NA CALDA  
EXCEDENTE PELO PROCESSO UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Paula Magro



**DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICO NA CALDA EXCEDENTE  
PELO PROCESSO UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Trabalho de conclusão de curso  
submetido ao curso de Engenharia  
Sanitária e Ambiental da Universidade  
Federal de Santa Catarina  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Eliza  
Nagel Hassemer  
Co-orientadora: Priscilla Veiga  
Bernardelli

Florianópolis  
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Magro, Paula  
Degradação de agrotóxico na calda excedente pelo  
processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Paula Magro ; orientadora, Maria  
Eliza Nagel Hassemer, coorientadora, Priscilla  
Veiga Bernardelli, 2018.  
78 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -  
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro  
Tecnológico, Graduação em Engenharia Sanitária e  
Ambiental, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

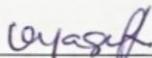
1. Engenharia Sanitária e Ambiental. 2. Processo  
Oxidativo Avançado. 3. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 4. Agrotóxico. 5.  
Clorpirifós. I. Nagel Hassemer, Maria Eliza . II.  
Veiga Bernardelli, Priscilla . III. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia  
Sanitária e Ambiental. IV. Título.

Paula Magro

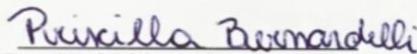
**DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICO NA CALDA EXCEDENTE  
PELO PROCESSO UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Trabalho de conclusão de curso submetido à banca examinadora como parte dos requisitos para a conclusão do curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina,

Florianópolis, 25 de junho de 2018.

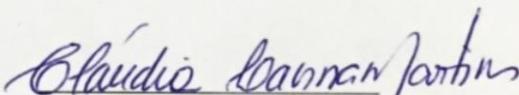


Prof.<sup>a</sup> Maria Elza Nagel Hassemer, Dr.<sup>a</sup>  
Orientadora  
Universidade Federal de Santa Catarina

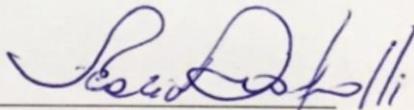


Eng.<sup>a</sup> Priscilla Veiga Bernardelli  
Co-orientadora  
Universidade Federal de Santa Catarina

**Banca Examinadora:**



Prof.<sup>a</sup> Claudia Lavina Martins, Dr.<sup>a</sup>  
Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina



## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus pais e meu irmão por todo o apoio incondicional durante meu percurso acadêmico até chegar neste momento. Por sempre estarem ao meu lado em todas as decisões que tomei e as mudanças que realizei para chegar aqui. Sou grata à toda a paciência e encorajamento nos momentos difíceis, nos quais eles nunca deixaram de acreditar no meu potencial.

Aos meus amigos e pessoas importantes da minha vida que conheci em Florianópolis. Estes que vivenciaram comigo momentos importantes durante essa trajetória, momentos de estudos e descontração, de alegrias e tristezas. Agradeço por saber que sempre posso contar com a companhia e conselhos, e que nunca estive sozinha. Estes que sempre foram um porto seguro e a minha segunda família em Floripa, principalmente nesta fase final.

Aos meus amigos de longe, que apesar da distância sempre forneceram apoio incondicional. Mesmo quando o abraço e o ombro amigo não eram possíveis devido à distância, as palavras amigas e conselhos nunca faltaram.

A toda a minha família, que sempre torceu pelo meu sucesso. Principalmente aos tios e primos que moram mais próximos, e sempre me acolheram e me ajudaram em diversos momentos. Além dos almoços de domingo que faziam eu me sentir mais perto de casa.

A minha orientadora e co-orientadora pelo apoio, conhecimento, dicas e conselhos compartilhados, que me ajudaram durante este último ano.

E a todas as pessoas que de alguma conforma contribuíram para a minha caminhada até aqui.



## RESUMO

O uso abusivo dos agrotóxicos no mundo todo vem trazendo uma preocupação com os problemas ambientais e sociais provocados por estes produtos. Os agrotóxicos apresentam uma ameaça ao meio ambiente e a saúde humana. O presente trabalho estudou o processo oxidativo avançado UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como uma alternativa de tratamento do agrotóxico Clorpirifós (CP), através da degradação do produto. Para isto foi realizado um experimento em escala laboratorial com reator de bancada e radiação UV através de lâmpada de mercúrio. Foi analisada a degradação do agrotóxico utilizando diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio, 1500, 1750 e 2000 mg.L<sup>-1</sup> respectivamente, durante três tempos de reação, 40, 60 e 80 minutos, para cada concentração. O pH se manteve ácido durante toda a reação. A concentração residual de peróxido apresentou um resultado diferente do esperado, sofrendo um aumento com o tempo de reação. A concentração do Clorpirifós apresentou diminuição significativa para um pré-tratamento, tendo comportamento muito similar para as concentrações de peróxido de hidrogênio de 1750 e 2000 mg.L<sup>-1</sup>, chegando a uma eficiência máxima de degradação de 32%. Nos primeiros 40 minutos de reação se obteve a queda de concentração do CP mais significativa. A reação de degradação desse agrotóxico pode ser explicada com uma reação cinética de pseudo-primeira ordem. As constantes obtidas para a cinética de pseudo-primeira ordem apresentam um comportamento diretamente proporcional em relação a concentração de agente oxidante, porém os resultados obtidos foram muito similares para todas as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> analisadas. É possível determinar que a concentração de peróxido de hidrogênio mais adequada testada nesse estudo foi de 1750 mg.L<sup>-1</sup>, devido aos resultados para esta concentração serem muito próximos aos da concentração máxima estudada. O tempo de reação mais adequado foi em torno de 40 minutos, otimizando o processo, diminuindo os custos e o tempo de reação.

Palavras chaves: Processo oxidativo avançado, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agrotóxico, clorpirifós



## ABSTRACT

The abusive use of pesticides worldwide has worried about the environmental and social problems caused by these products. The pesticides are a threat to the environment and human health. The present study investigated the advanced oxidation process UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as a treatment alternative of pesticide Chlorpyrifos (CP), through product degradation. For this was a studied in laboratory scale experiment with a bench reactor and UV radiation with a mercury lamp. The pesticide degradation was analyzed using different concentrations of hydrogen peroxide, 1500, 1750 e 2000 mg.L<sup>-1</sup> respectively, during three reaction times, 40, 60 e 80 minutes, for each concentration. The pH remained acid throughout the reaction time. The residual peroxide concentration show a unexpected result, the concentration increased with the reaction time. The Chlorpyrifos concentration showed a significant decrease for a pretreatment, the behavior was very similar for the concentration of hydrogen peroxide of 1750 and 2000 mg.L<sup>-1</sup>, exhibiting a maximum efficiency of degradation of 32%. In the first 40 minutes of reaction was the most significant decreased of CP concentration. The degradation reaction of this pesticide could be explain with a kinetic reaction of pseudo-first order. The kinetics constants obtained for the pseudo first order presented a behavior directly proportional to the concentration of oxidant agent, but the results were very similar for all H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations analyzed. It is possible to determine that the most adequate concentration of hydrogen peroxide tested in this study is 1750 mg.L<sup>-1</sup> because the results for this concentration were very similar to the maximum concentration. The most adequate reaction time was around 40 minutes, optimizing the process, reducing costs and reaction time.

Keywords: Advanced oxidative process, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pesticide, chlorpyrifos.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação toxicológica de perigo a saúde.....	31
Figura 2: Uso total de agrotóxico por país, estimado em toneladas de agrotóxico consumido por ano. ....	28
Figura 3: Uso de agrotóxicos dividido por tipo no Brasil, estimado em toneladas de ingrediente ativo. ....	28
Figura 4: Agrotóxicos registrados por ano. ....	29
Figura 5: Consumo de agrotóxico e afins entre 2000 e 2016. ....	30
Figura 6: Etapas de manejo do agrotóxico. ....	32
Figura 7: Distribuição do agrotóxico no ambiente. ....	34
Figura 8: Transporte do agrotóxico no ambiente. ....	36
Figura 9: Fórmula estrutural do clorpirifós. ....	37
Figura 10: Exemplo de reação com cinética de ordem zero. ....	48
Figura 11: Exemplo de reação com cinética de primeira ordem. ....	48
Figura 12: Composição do Biobed. ....	49
Figura 13: Representação do reator. ....	54
Figura 14: Valores de pH para as concentrações de peróxido de hidrogênio de 1500, 1750 e 2000 mg.L <sup>-1</sup> , para os tempos 40,60 e 80 minutos. ....	57
Figura 15: Concentração residual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para as concentrações iniciais de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 1500, 1750 e 2000 mg.L <sup>-1</sup> , para os tempos 40,60 e 80 minutos. ....	59
Figura 16: Concentração de Clorpirifós para as concentrações de peróxido de hidrogênio 1500, 1750 e 2000 mg.L <sup>-1</sup> para os tempos 40,60 e 80 minutos. ....	60
Figura 17: Cinética de ordem zero aplicada para a degradação de Clorpirifós com concentração inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 1500 mg.L <sup>-1</sup> . ....	62
Figura 18: Cinética de pseudo-primeira ordem aplicada para a degradação do Clorpirifós com concentração inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 1500 mg.L <sup>-1</sup> . ....	63
Figura 19: Cinética de ordem zero aplicada para a degradação do Clorpirifós com concentração inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 1750 mg. L <sup>-1</sup> . ....	64
Figura 20: Cinética de pseudo-primeira ordem aplicada para a degradação do Clorpirifós com concentração inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 1750 mg. L <sup>-1</sup> . ....	65
Figura 21: Cinética de ordem zero aplicada para a degradação do Clorpirifós com concentração inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 2000 mg.L <sup>-1</sup> . ....	65



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos agrotóxicos pelo organismo alvo. ....	25
Tabela 2: Tipos de sistema homogêneo e heterogêneo em POA. ....	40
Tabela 3: Métodos de Análise. ....	55
Tabela 4: Valores de pH para as concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 1500, 1750 e 2000 mg.L <sup>-1</sup> , para os tempos 40,60 e 80 minutos respectivamente. ....	57
Tabela 5: Concentração residual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para as concentrações iniciais de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 1500, 1750 e 2000 mg.L <sup>-1</sup> , para os tempos 40, 60 e 80 minutos respectivamente. ....	58
Tabela 6: Concentração de Clorpirifós (CP) para as concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1500, 1750 e 2000 mg.L <sup>-1</sup> para os tempos 40, 60 e 80 minutos respectivamente. ....	60
Tabela 7: Eficiência de degradação do Clorpirifós para as concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1500, 1750 e 2000 mg.L <sup>-1</sup> para os tempos 40, 60 e 80 minutos respectivamente. ....	61
Tabela 8: Determinação dos valores de R <sup>2</sup> e constante k para a concentração inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 1500 mg.L <sup>-1</sup> . ....	63
Tabela 9: Determinação dos valores de R <sup>2</sup> e constante k para a concentração inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 1750 mg.L <sup>-1</sup> . ....	64
Tabela 10: Determinação dos valores de R <sup>2</sup> e constante k para a concentração inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de 2000 mg.L <sup>-1</sup> . ....	66



## LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

- C** – Concentração de agrotóxico  
**CO<sub>2</sub>** – Dióxido de Carbônico  
**CP** – Clorpirifós  
**CAGR** – Taxa de crescimento anual composta  
**H** – Hidrogênio  
**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** – Peróxido de Hidrogênio  
**H<sub>2</sub>O** – Água  
**hν** - Radiação  
**KMnO<sub>4</sub>** - Permanganato de Potássio  
**k** – Constante da reação (min<sup>-1</sup>)  
**MAPA** – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento  
**Mn** - Manganês  
**MMA** – Ministério do Meio Ambiente  
**O<sub>2</sub>** - Oxigênio  
**O<sub>3</sub>** - Ozônio  
**OH** - Hidroxila  
**POA** - Processo Oxidativo Avançado  
**r<sub>a</sub>** – Taxa de oxidação do contaminante (mg.Lmin<sup>-1</sup>)  
**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** - Ácido Sulfúrico  
**t** – Tempo da reação (min)  
**TCP** -3,5,6-tricloro-2-piridinol  
**TiO<sub>2</sub>** – Dióxido de titânio  
**UPLC** – Cromatografia líquida de alta performance  
**US** - Ultrassom  
**UV** - Ultravioleta



## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>21</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>23</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	23
<b>3.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRAFICA .....</b>	<b>25</b>
3.1	AGROTÓXICOS .....	25
3.1.1	Definição.....	25
3.1.2	Histórico .....	26
3.1.1	Legislação.....	30
3.1.2	Agrotóxico e suas transformações no meio ambiente	31
3.1.3	Impactos ambientais.....	35
3.1.4	Clorpirifós .....	37
3.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	39
3.3.1	Radical $\cdot\text{OH}$ .....	40
3.3.2	Eficiência .....	42
3.3.3	UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	42
3.3.3.1	UV .....	43
3.3.3.2	$\text{H}_2\text{O}_2$ .....	43
3.3.3.3	Conjunto radiação e reagente .....	44
3.4	CINÉTICA DA REAÇÃO .....	46
3.5	REATOR BIOBED .....	49
<b>4.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>53</b>
4.1	REAGENTES.....	53
4.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	53
4.3	MÉTODOS DE ANÁLISE.....	54
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>57</b>
5.1	pH.....	57
5.2	CONCENTRAÇÃO RESIDUAL DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	58
5.3	CONCENTRAÇÃO DE CLORPIRIFÓS.....	59
5.4	CINÉTICA .....	62
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>69</b>

**7.           REFERENCIAS..... 71**

## 1. INTRODUÇÃO

O uso dos agrotóxicos teve início durante a segunda guerra mundial com o desenvolvimento da tecnologia moderna, e sua aplicação aumentou com o decorrer dos anos. No Brasil, o uso destes produtos químicos se deu a partir da década de 1950 com o início da revolução verde (BRASIL, 2018b; GALT, 2008).

O crescente desenvolvimento da agricultura e a procura por químicos agrícolas conduz para a necessidade de desenvolver uma grande gama de formulações de produtos, aditivos e ingredientes ativos. Atualmente o Brasil é o país que mais consome agrotóxicos no mundo, e vem ocupando essa posição no ranking mundial desde 2008 (BRASIL, 2018b; KNOWLES, 2008).

Os agrotóxicos são considerados um dos poluentes ambientais mais sérios, e são frequentemente usados para pragas domésticas. Estes produtos são importantes para o modelo de agricultura atual, sendo difícil garantir a segurança alimentar necessária sem eles. Apesar disto, eles podem ser perigosos para a saúde humana e dos animais, pois têm provocado impactos ambientais e sociais negativos (BRASIL, 2018b; SILAMBARASAN; ABRAHAM, 2013).

O uso excessivo dos agrotóxicos na agricultura contribui para o aumento da contaminação por este produto. A contaminação ambiental é influenciada pelas práticas de manipulação e modo de uso dos agricultores. Já a contaminação humana aumenta com a exposição dos trabalhadores ao produto e aos resíduos presentes nos alimentos (CASTILLO; TORSTENSSON; STENSTRÖM, 2008; GALT, 2008).

Grande volume dos agrotóxicos presente na água de bacias hidrográficas são originados das perdas de agrotóxicos em áreas onde é realizada a mistura e manipulação dos produtos, na região onde são aplicados e no local no qual o caminhão é lavado. Este produto pode atingir o meio ambiente sendo transportado pelo ar, solo, água ou organismos (CARTER, 2000; CASTILLO; TORSTENSSON; STENSTRÖM, 2008; GAVRILESCU, 2005).

Os agrotóxicos são alvo de preocupação por apresentarem ameaça à saúde dos homens, animais e ambientes aquáticos, sendo o homem quase sempre o potencial receptor da contaminação (BRASIL, 2018b; GALT, 2008).

O inseticida objeto de estudo é o Clorpirifós (CP), um dos agrotóxicos organofosforado mais frequentemente usados, classificado como extremamente tóxico e muito perigoso ao meio ambiente. Possui

ação comprovadamente tóxica para microrganismos, e ainda é muito persistente no solo com difícil dissipação pela natureza (BRASIL, 2003; SILAMBARASAN; ABRAHAM, 2013; VISCHETTI et al., 2007; WANG et al., 2017; YANG et al., 2005).

Uma tecnologia já aplicada na degradação dos agrotóxicos é o processo oxidativo avançado (POA). Neste tratamento os contaminantes orgânicos podem ser transformados em água, dióxido de carbono e ânions inorgânicos. Um exemplo de processo oxidativo avançado é o uso em conjunto da radiação ultravioleta (UV) e do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), que vem sendo muito aplicado para tratamento de águas contaminadas com químicos orgânicos não biodegradáveis (CHELME-AYALA; EL-DIN; SMITH, 2010; NAGEL-HASSEMER et al., 2012; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Diante disto, este trabalho visa aplicar o processo UV/ $H_2O_2$  como pré-tratamento de efluente agrícola contaminado pelo agrotóxico. Este estudo faz parte de uma dissertação de mestrado, que utiliza esse processo oxidativo avançado como pré tratamento do sistema Biobed, aplicado em efluente agrícola.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Analisar a degradação do agrotóxico Clorpirifós através da utilização do Processo Oxidativo Avançado UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar a eficiência de degradação do agrotóxico Clorpirifós
- Determinar a melhor concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e melhor tempo de radiação UV no processo.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

#### 3.1 AGROTÓXICOS

##### 3.1.1 Definição

Os agrotóxicos são definidos pela U.S. Federal Environmental Pesticide Control Act como substâncias ou misturas usadas para controlar, repelir, prevenir, atrair, mitigar ou matar pestes, insetos, nematoide, fungos, roedores, ervas daninhas e micróbios, ou qualquer outra forma vegetal, vida animal, vírus, bactéria e outros microrganismos considerados indesejáveis, além de também serem usados para auxiliar no crescimento de plantas (CHELME-AYALA; EL-DIN; SMITH, 2010; KOUSTAS; FISCHER, 1998). Estes produtos podem ser classificados de acordo com seu uso, pela classe química ou organismo alvo (Tabela 1). Os agrotóxicos podem ser empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento. Não são incluídos nestes produtos os fertilizantes e medicamentos veterinários (BAIRD, 2002; BRASIL, 1989; GAVRILESCU, 2005; KOUSTAS; FISCHER, 1998; PARSONS, 2005).

Tabela 1: Classificação dos agrotóxicos pelo organismo alvo.

<b>Agrotóxico</b>	<b>Organismo alvo</b>
Acaricida	Ácaros
Algicida	Algas
Avicida	Pássaros
Bactericida	Bactérias
Desinfetante	Microrganismos
Fungicida	Fungos
Herbicida	Plantas
Inseticida	Insetos
Larvicida	Larvas de insetos
Moluscicida	Caracóis, lesmas
Nematicida	Nematoide
Piscicida	Peixes
Raticida	Roedores

Fonte: Baird(2002).

Conforme a legislação vigente no Brasil, Lei n. 7802 de 1989, os agrotóxicos são os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso, nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (BRASIL, 1989).

Os agrotóxicos são compostos orgânicos sintéticos com baixo peso molecular e geralmente com baixa solubilidade em água e alta atividade biológica. Podem ser caracterizados pela singularidade da estrutura química ou pelo padrão de uso e interação com o meio ambiente (GAVRILESCU, 2005; SOARES; FARIA; ROSA, 2017).

A estrutura dos agrotóxicos é desenvolvida para simular, e então substituir por moléculas específicas na reação biológica desejada. O modo de ação de cada agrotóxico é único para cada praga alvo (GAVRILESCU, 2005).

### **3.1.2 Histórico**

O uso de agrotóxicos teve início durante a segunda guerra mundial, através da inserção da tecnologia na agricultura moderna. Os agrotóxicos orgânicos, baseados em elementos como cobre, chumbo e sulfato, deram origem em 1940, aos agrotóxicos sintéticos, derivados de organoclorados e organofosforados (GALT, 2008). No Brasil, segundo Spadotto (2006), os agrotóxicos organossintéticos começaram a ser utilizados em 1943. Desde então vários outros tipos de agrotóxicos vem sendo desenvolvidos e aplicados na agricultura em todo o mundo para suprir a demanda dos consumidores por uma colheita de qualidade e alta variedade (GALT, 2008; KNOWLES, 2008).

No Brasil a partir da década de 1950, na chamada revolução verde, houve uma mudança no processo da produção agrícola. Surgiu a introdução de novas tecnologias, como fertilizantes sintéticos, tratores e sementes certificadas, visando a produção agrícola extensiva através do uso de agrotóxicos, com foco no aumento da produtividade e controle de doenças nas culturas agrícolas (BRASIL, 2018b; CARVALHO; NODARI; NODARI, 2017).

No século 20 os agrotóxicos se tornaram uma parte integral e problemática da agricultura em várias partes do mundo, devido ao uso abusivo destes. O crescimento da produção agrícola a partir deste século ocorreu juntamente com o crescimento demográfico, que desencadeou o

aumento da produção de comida e consequentemente dos agrotóxicos. Este se tornou um problema no Brasil com a introdução da escala de superprodução de alimentos, visando acabar com insetos e ervas nocivas em enormes áreas pulverizadas com aviões, tratores ou manualmente. Houve um aumento na venda de agrotóxicos para todos os tipos, mas em especial o grupo dos herbicidas tiveram a maior expansão, seguidos pelos inseticidas e fungicidas. O crescimento no aumento do uso desses produtos não é igual no mundo todo, o uso depende dos custos dos químicos (patentes), dos custos dos trabalhadores, e também dos problemas agrícolas de cada região climática e geográfica (CARVALHO; NODARI; NODARI, 2017; CARVALHO, 2017; GALT, 2008).

O mercado norte americano de agrotóxicos de proteção de cultura foi estimado em 25,9 bilhões de dólares em 2016 e a projeção para o ano de 2021 é de 33,21 bilhões, como uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 5,10% entre 2016 e 2021. O consumo mundial de agrotóxicos ultrapassa o valor de dois milhões de toneladas por ano (MARKET DATA FORECAST, 2016).

Os agrotóxicos são muito importantes para o modelo de desenvolvimento da agricultura no Brasil, sendo desde 2008 o país que mais consome agrotóxicos no mundo em termos de volume (Figura 2), e segundo o IBGE de 2009 cerca de 80% dos pequenos agricultores usam esta substância (BRASIL, 2018b; MEIRELLES, 2005 apud PEDLOWSKI et al., 2012).

É avaliada a existência de cerca de 1079 agrotóxicos no Brasil, com 537 ingredientes ativos diferentes registrados pela Anvisa, os quais estão divididos em 45% herbicidas, 27% inseticidas e 28% fungicidas (Figura 3). Ingrediente ativo ou princípio ativo do agrotóxico pode ser definido como agente químico, físico ou biológico que confere eficácia aos produtos. O ano de 2017 apresentou o maior número de registros de agrotóxicos no país, e em janeiro de 2018 já haviam sido registrados 9 novos produtos (Figura 4) (BRASIL, 2002, 2018c; MEIRELLES, 2005 apud PEDLOWSKI et al., 2012).

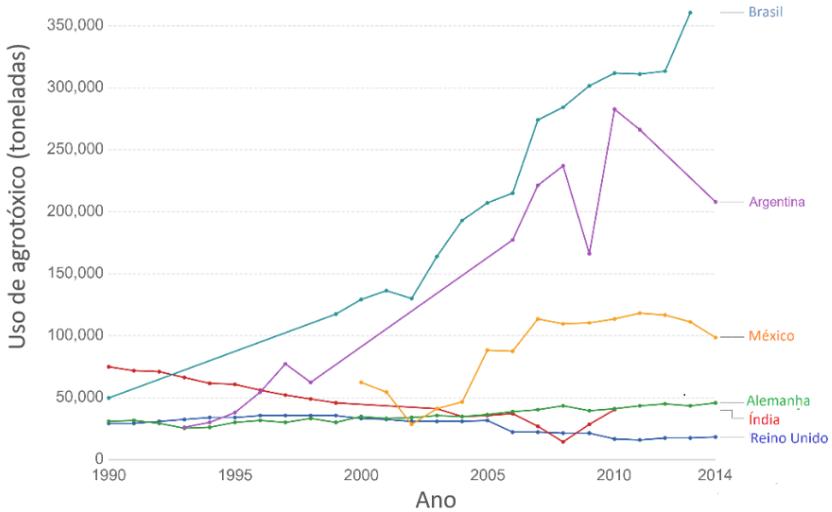


Figura 1: Uso total de agrotóxico por país, estimado em toneladas de agrotóxico consumido por ano.

Fonte: Adaptado de Roser e Ritchie (2018).

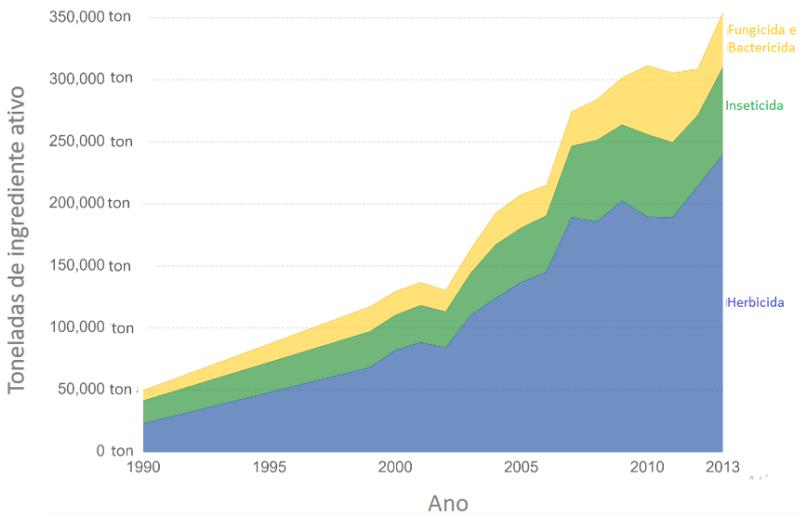


Figura 2: Uso de agrotóxicos dividido por tipo no Brasil, estimado em toneladas de ingrediente ativo.

Fonte: Adaptado de Roser e Ritchie (2018).

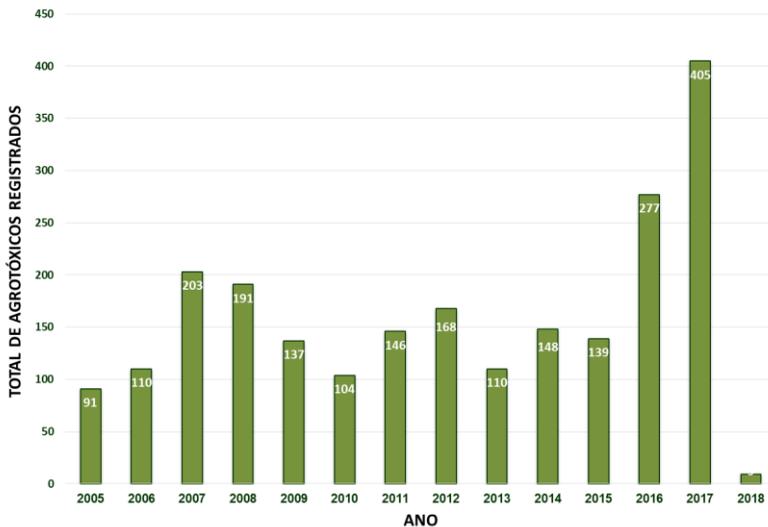


Figura 3: Agrotóxicos registrados por ano.

Fonte: Brasil (2018c).

Em 2002 a comercialização de agrotóxico no Brasil foi em torno de 2,7 kg/ha, e em 2012 atingiu a marca de 6,9 kg/ha. Em 2014 foram consumidas 508.556,8 toneladas de agrotóxico por área plantada, resultando em 6,7 quilogramas de ingrediente ativo por hectare. Já no ano de 2016 os produtos químicos e bioquímicos corresponderam a uma venda de 551.313,25 toneladas, e a venda dos semiquímicos foi de 10.176,85 kg de ingredientes ativos. Estes valores demonstram que houve um aumento no consumo destes produtos nos últimos anos (Figura 5) (BRASIL, 2014; IBGE, 2015 apud CARVALHO; NODARI; NODARI, 2017).

Segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal (2016) no primeiro semestre de 2016 o volume total das importações de defensivos agrícolas apresentou um aumento de 19,2% atingindo 161.704 toneladas. A classe mais importada foi dos herbicidas (111.858 toneladas), seguido pelos fungicidas (29.013 toneladas), já os inseticidas apresentaram queda.

No ano de 2017 a agropecuária apresentou contribuição positiva no PIB do Brasil com crescimento acumulado de 14,5% contribuindo para o crescimento da economia do país, e a participação no PIB foi de 23 a 24% (BRASIL, 2017b).

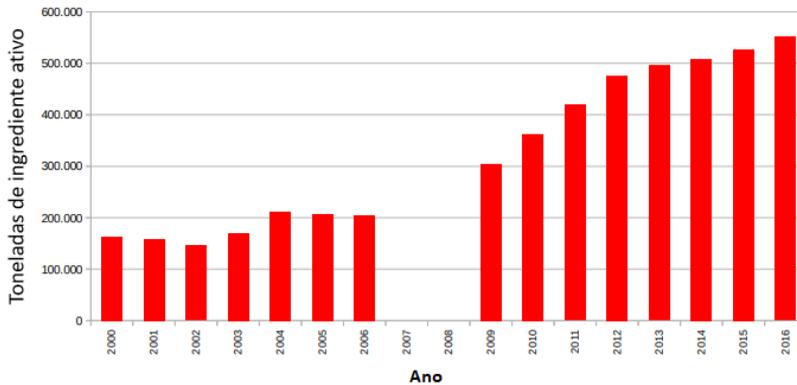


Figura 4: Consumo de agrotóxico e afins entre 2000 e 2016.

Fonte: Brasil (2017a).

Esta ampliação da agricultura tem conduzindo a necessidade de desenvolver uma grande gama de tipos de formulação de produtos, aditivos e processos tecnológicos (KNOWLES, 2008).

Segundo Pedlowski et al. (2012) devido ao crescimento da utilização de agrotóxicos no Brasil, ao tamanho do território, às diferentes condições climáticas e aos diferentes estágios de desenvolvimento da agricultura, não se pode olhar somente para o problema da utilização, mas também para o potencial impacto na saúde humana e meio ambiente causados pelas práticas diárias.

### 3.1.1 Legislação

Devido ao uso extensivo dos agrotóxicos no Brasil, desde a década de 1960 tem sido criadas várias leis visando a regulamentação e aprovação do produto, envolvendo tanto a toxicidade quanto a aplicabilidade (BRASIL, 2018b; PEDLOWSKI et al., 2012). A lei considerada referência legal, e que conduz o processo de registro do agrotóxico é a Lei nº 7.802 de 1989 regulamentada pelo decreto nº 4.074 de 2002. E a avaliação da periculosidade ambiental de todos os agrotóxicos é realizada pelo IBAMA (BRASIL, 2018b).

O decreto nº 4.074 de 2002, determina as competências dos Ministérios da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Ministério da Saúde (MS) e Ministério do Meio Ambiente (MMA) no que se refere aos agrotóxicos. Cabe ao MAPA registrar os componentes

caracterizados como matérias-primas, ingredientes inertes e aditivos, além de conceder o registro dos agrotóxicos e produtos utilizados no beneficiamento agrícola. É de responsabilidade do MS avaliar e classificar toxicologicamente, e conceder o registro de produtos utilizados em ambientes urbanos. A Figura 1 apresenta os tipos de classes toxicológicas existentes, variando de I a IV (extremamente a pouco tóxico). Já ao MMA cabe a responsabilidade de avaliar e conceder o registro dos agrotóxicos destinados para uso em ambientes hídricos, florestas nativas e outros ecossistemas (BRASIL, 2002).

Classe I	Extremamente Tóxico	Vermelha
Classe II	Altamente Tóxico	Amarela
Classe III	Medianamente Tóxico	Azul
Classe IV	Pouco Tóxico	Verde

Figura 5: Classificação toxicológica de perigo a saúde.  
Fonte: Brasil (2011).

Há duas classificações para os agrotóxicos no Brasil, a primeira são os agrotóxicos agrícolas, cujo registro é concedido pelo MAPA, e, tendo seu uso destinado para produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens e florestas não plantadas. A outra classificação se refere aos agrotóxicos não agrícolas, estes podem ser subdivididos entre os destinados ao uso e proteção de florestas nativas, ecossistemas ou ambientes hídricos, com registro concedido pelo MAPA, ou os destinados a ambientes urbanos, industriais, domiciliares ou tratamento de águas as quais recebem registro do MS ou Anvisa (BRASIL, 2018b).

### 3.1.2 Agrotóxico e suas transformações no meio ambiente

Conforme Galt (2008) o complexo cenário dos agrotóxicos no mundo estabelece condições para o uso e área de destino do mesmo. A destinação desses produtos é influenciada pelo uso dos agricultores, exposição dos trabalhadores aos agrotóxicos, o resíduo presente nos alimentos consumidos e a situação no meio ambiente.

O uso dos produtos na agricultura é uma notável fonte de contaminação do meio ambiente, por isso é necessário realizar a identificação das práticas de manipulação e de uso dos agricultores. Normalmente estão envolvidos três passos críticos na manipulação (Figura 6), o derramamento do agrotóxico concentrado ao preparar a calda no tanque de pulverização (1), a pulverização do agrotóxico no campo (2), e o manejo da água de lavagem dentro e fora do tanque de pulverização (3) (CASTILLO; TORSTENSSON; STENSTRÖM, 2008).



Figura 6: Etapas de manejo do agrotóxico.

Fonte: Adaptado de Castillo, Torstensson e Stenström (2008).

O destino dos agrotóxicos no meio ambiente é influenciado por vários processos que determinam sua persistência e mobilidade, como a interação com o solo, a superfície da água e lençol freático, que sofrem influência de reações química, física e biológica (GAVRILESCU, 2005).

O transporte do agrotóxico pode ocorrer pelo ar através da copa das plantas ou entre a superfície do solo e atmosfera, também pode ser carregado pelo vento durante a aplicação ou removido da atmosfera pela chuva (deposição úmida). No caso do transporte na água pode ocorrer pela deposição úmida, escoamento das superfícies, infiltração, valas, chuvas fortes, drenagem, rios e correntes abertas de água (GAVRILESCU, 2005).

O transporte do produto via solo geralmente ocorre por três vias, ocorrerá o transporte do solo até a água, irá se unir a partículas do solo, ou será metabolizado por organismos e/ou enzimas livres no solo. Há também o transporte do agrotóxico pelos organismos. A interação

agrotóxico – organismo está envolvida no metabolismo, acumulação nos tecidos, e eliminação do produto, assim como na biodegradação, ou magnificação biológica (GAVRILESCU, 2005).

Segundo Carter (2000) grande parte do volume dos agrotóxicos presentes na água de bacias hidrográficas são originados das perdas de produtos em áreas onde é realizada a mistura e manipulação, na região onde são aplicados e no local no qual o caminhão é lavado. O escoamento rápido dessas áreas quando há ocorrência de chuvas pode levar os poluentes até o curso d'água mais próximo.

Comparando os dados de uso de agrotóxicos, e os dados de precipitação, se chegou à conclusão que as atividades agrícolas contribuem significativamente para a poluição por agrotóxicos. Uma fonte importante de poluição é a limpeza dos pulverizadores (RAMWELL et al., 2004).

Independentemente do modo de aplicação, o agrotóxico pode atingir o solo e a água devido a vários fatores que incluem: a topografia, lixiviação, erosão, precipitação, ventos, a cobertura da safra, tempo e localização da aplicação do químico, lavagem das folhas tratadas e as práticas de cultivo. No geral o movimento do agrotóxico do ponto de aplicação é controlado em primeiro momento pelo processo que transporta o produto para a atmosfera e depois para a coluna d'água e então para os sedimento ou biota (BRASIL, 2018b; GAVRILESCU, 2005; LOEHR, 1974).

Os agrotóxicos são persistentes na natureza, permanecem no solo e nos sedimentos muito tempo após o uso, e podem entrar diretamente na cadeia produtiva dos alimentos, serem transportados pela atmosfera ou percolar para a água. Uma vez que os agrotóxicos atingem o lençol freático, estes podem estar na água de captação e causar problemas a saúde humana (GAVRILESCU, 2005).

Há três processos de distribuição do agrotóxico no meio ambiente (Figura 7), que podem ser influenciados pelo clima, solo e práticas de manejo. Inicialmente ocorre o transporte no ponto de introdução do produto, onde este será transportado para a superfície da água. Posteriormente ocorre o processo de transferência, o qual se refere a maneira a qual o agrotóxico é distribuído no solo e água, ou gases e sol. Por fim acontece o processo de transformação, que envolve os processos químicos e físicos, onde a estrutura química é transformada ou ocorre a degradação. Muitas vezes os produtos oriundos destas transformações são mais tóxicos e persistentes do que o produto que os originou (GAVRILESCU, 2005; LÓPEZ; RAMOS; FERNÁNDEZ-ALBA, 2014).

A transformação do agrotóxico no meio ambiente é um processo complexo e sofre influência de vários fatores. Entre os processos de transformação se pode citar os físicos químicos (oxidação, redução e hidrólise), fotoquímicos e os biológicos (LÓPEZ; RAMOS; FERNÁNDEZ-ALBA, 2014).

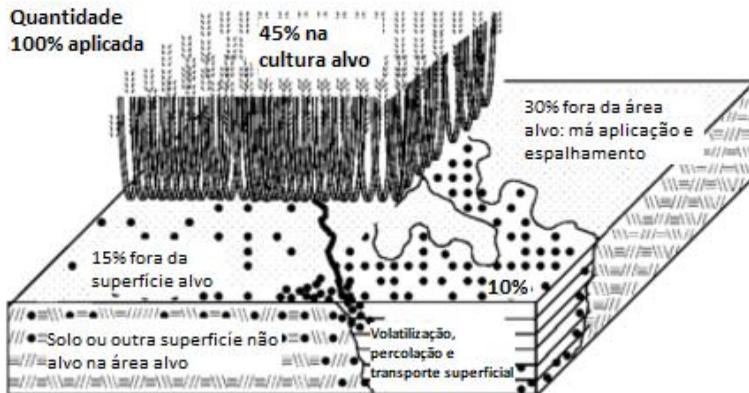


Figura 7: Distribuição do agrotóxico no ambiente.

Fonte: Adaptado de Gavrilescu (2005).

A distribuição do agrotóxico no solo é influenciada pela temperatura, radiação solar, textura ou distribuição das partículas de diferentes tamanhos, pelo pH (solubilidade), pela matéria orgânica presente (sorção) e o aclave do solo. A sorção, interação agrotóxico, sedimento e água, também depende das características do solo como o tipo de argila, capacidade de troca de cátions e ânions, tamanho de partículas, e da solubilidade do produto em água (GAVRILESCU, 2005; MORAES; ROSSI, 2010).

Os níveis de concentração dos agrotóxicos na água retirada dos rios tendem a variar sazonalmente, porém em alguns períodos são encontrados em níveis elevados, especialmente após fortes chuvas em áreas próximas a córregos e que foram tratadas com altas concentração de produtos químicos. Já nos lençóis freáticos, os pesticidas sofrem acumulação ao longo dos anos, resultando no aumento da concentração de forma lenta, contudo constante, sem a presença de uma grande variação sazonal (PARSONS, 2005; DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2001)

Para os agrotóxicos presentes nas águas superficiais, um dos mais importantes meios de transformação deste produto é a fotólise, já para as

águas subterrâneas é essencial a transformação microbiológica. Para as substâncias presentes no solo a via de transformação mais importante é a dissipação microbiana, porém a degradação por fotólise é muito significativa também (LÓPEZ; RAMOS; FERNÁNDEZ-ALBA, 2014).

Conhecendo o princípio ativo do agrotóxico é possível através da estrutura química determinar a dinâmica no ambiente e a degradabilidade, chegando ao potencial de contaminação das águas. Características dos produtos, a solubilidade em água, a tendência de adsorção no solo e a persistência no meio ambiente também irão influenciar na dinâmica com o ambiente (GAVRILESCU, 2005; SOARES; FARIA; ROSA, 2017).

### **3.1.3 Impactos ambientais**

Apesar dos agrotóxicos apresentarem um significativo crescimento na eficiência da produção agrícola, eles também ocasionaram o crescimento da preocupação em relação aos impactos que o uso destes podem causar ao meio ambiente, principalmente em relação aos recursos hídricos, visto que estão entre os recursos naturais mais vulneráveis em relação aos agrotóxicos. O uso indiscriminado e inadequado desses produtos é considerado além de um problema ambiental um problema de saúde pública (BRASIL, 2018d; CHELME-AYALA; EL-DÏN; SMITH, 2010; MARCHESAN et al., 2010).

Os agrotóxicos são particularmente perigosos em função de serem quimicamente desenvolvidos para apresentarem toxicidade e por alguns serem extensamente persistente no ambiente. Os efeitos na saúde humana dependem da toxicidade, tipo de princípio ativo, dose, tempo e via de exposição (BRASIL, 2018d; PARSONS, 2005).

A acumulação indireta de agrotóxico nos níveis tróficos mais altos dos organismos, como os mamíferos, pode causar problemas a saúde nos longo do tempo em razão do crescimento dos níveis de componentes tóxicos no corpo. Mesmo em concentrações baixas estes produtos apresentam riscos para algumas espécies de organismos aquáticos que chegam a concentrar estes químicos em até 1000 vezes (DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2001; GAVRILESCU, 2005).

Os agrotóxicos podem apresentar ameaças à saúde humana, à vida selvagem e a ambientes aquáticos, sendo que independente do caminho do agrotóxico no meio ambiente, o homem é quase sempre seu potencial receptor. Os grupos mais vulneráveis a contaminação com estes produtos são os trabalhadores rurais, de empresas de agronegócios, de fabricas formuladores e desintetizadoras e de campanhas de saúde pública (BRASIL, 2018b, 2018d; GALT, 2008).

Os agrotóxicos conseguem se mover em três dimensões no ambiente (Figura 8). As características desse movimento, como velocidade, distância e área, são influenciadas pelas características do produto (GAVRILESCU, 2005).

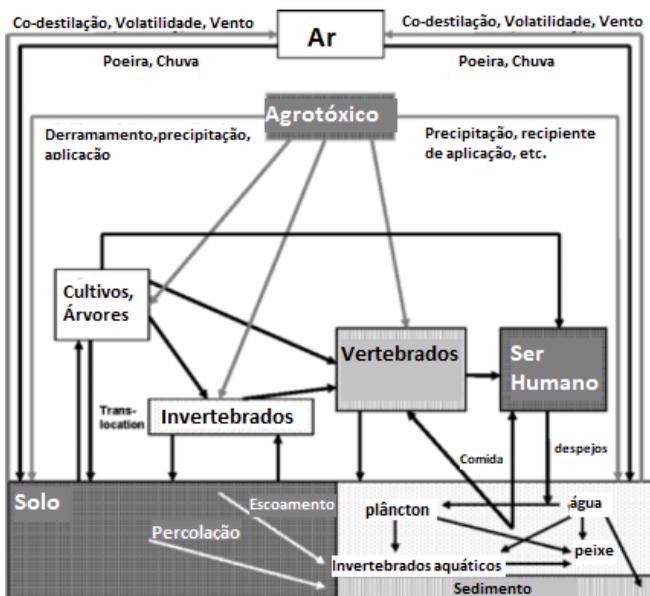


Figura 8: Transporte do agrotóxico no ambiente.

Fonte: Adaptado de Gavrilesu (2005).

A variedade de resíduos dificulta a avaliação do impacto ambiental causado pela produção agrícola. A capacidade evolutiva dos organismos sob ataque dos agrotóxicos atrapalha a avaliação, assim como a mistura de agrotóxicos de diferentes grupos químicos também dificulta a avaliação sobre o impacto causado a saúde humana (CARVALHO; NODARI; NODARI, 2017; LOEHR, 1974; PEDLOWSKI et al., 2012).

Outro fator que dificulta avaliar o comportamento do agrotóxico no meio ambiente é o fato da influência provocada pelos agentes que geram deslocamento físico, e transformam quimicamente e biologicamente o pesticida. Os agentes podem modificar as propriedades influenciando no comportamento e formação de subprodutos perigosos a saúde humana e ao ambiente (BRASIL, 2018b).

Segundo Gavrilesu (2005) a meta para a química dos agrotóxicos modernos é a produção de uma substância que seja efetiva em menor

quantidade, com alvo mais específico e menos persistente no meio ambiente.

### 3.1.4 Clorpirifós

O Clorpirifós (CP), O,O-dietil O-3,5,6-tricloropiridin-2-ol fosforotioato com estrutura química apresentada na Figura 9, é um inseticida organofosforado. É um dos agrotóxicos organofosforados mais frequentemente usados, e começou a ser comercializado no mundo na década de 1960 (BRASIL, 2003; SILAMBARASAN; ABRAHAM, 2013; YANG et al., 2005).

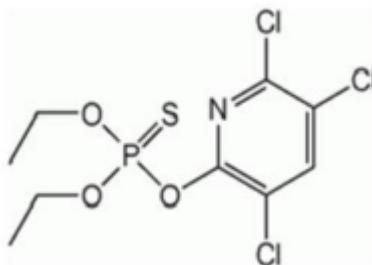


Figura 9: Fórmula estrutural do clorpirifós.  
Fonte: Peireira (2014).

A utilização do CP vem aumentando muito na agricultura como substituto dos inseticidas organoclorados e carbonatos em função de ser mais eficiente, menos persistente no meio ambiente, barato e combate um grande número de pestes. Este agrotóxico é muito utilizado para controlar insetos em vários cultivos, como o de maçã, algodão, milho, alfafa, batata, café, feijão, soja e trigo (BRASIL, 2003; FEMIA et al., 2013; MONTUORI et al., 2015; YANG et al., 2005).

Este agrotóxico é classificado como um produto inflamável – 1B, e é muito persistente e estável no solo, com difícil dissipação pela natureza. Também é classificado como altamente tóxico para organismos aquáticos, altamente bioconcentrável em peixes e altamente tóxico para aves e abelhas (BRASIL, 2003; WANG et al., 2017).

É muito utilizado na agricultutra em diversos países em razão de apresentar um amplo espectro contra várias pragas causadas por insetos que atingem culturas economicamente importantes. Tem como principal sub-produto o 3,5,6-tricloro-2-piridinol (TCP), substância que pode inibir

a biodegradação de diversos produtos (OLIVEIRA et al., 2014; VISCHETTI et al., 2007).

Formulações com emulsificantes concentrados são utilizados para conceder aos consumidores agrotóxicos mais seguros e que levarão mais tempo para se deteriorar. Os emulsificantes são feitos de ingredientes ativos oleosos ou sólidos cerosos com baixo ponto de fusão. Geralmente há entre 5 a 10% destes produtos, na formulação do agrotóxico e costumam garantir maior eficácia biológica se comparado com produtos sem a presença de emulsificantes. Além disso o Clorpirifós possui natureza hidrofóbica e é altamente absorvido pelo solo, com baixa solubilidade em água ( $1,39 \text{ mg L}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ ), e alta afinidade com compostos orgânicos, fato que resulta em baixo risco de lixiviação para águas subterrâneas (HUETE-SOTO et al., 2017; KNOWLES, 2008; KUNDU et al. 2012).

O Clorpirifós é comprovadamente tóxico para os microrganismos, visto que provoca diminuição na respiração microbiana e na quantidade dos metabólitos em apenas um dia após a aplicação. Em estudo realizado se observou que no decorrer do tempo os metabólitos apresentaram uma pequena recuperação, possivelmente devido a dissipação do inseticida, porém não houve total recuperação da biomassa (VISCHETTI et al., 2007)

Este inseticida pode provocar perigo ao permanecer no solo, pois ele é tóxico à organismos não alvos, como mamíferos, anfíbios e microrganismos. Os organofosforados são considerados tóxicos à reprodução, neurotóxicos, podem provocar câncer e atuam inibindo a hidrólise da enzima acetilcolinesterase, o que resulta no acúmulo de acetilcolina, um neurotransmissor que causa a interrupção dos impulsos nervosos (DJELAL et al., 2016; HUETE-SOTO et al., 2017; KWONG, 2002; SINGH et al., 2003).

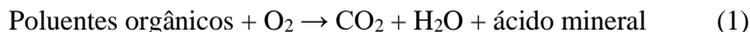
O clorpirifós assim como a maioria dos organofosforados, quando em quantidade excessiva ou utilizado incorretamente, pode provocar um dano ambiental significativo. Além dos efeitos adversos provocados no crescimento e reprodução dos animais e humanos. Este pesticida é conhecido por apresentar toxicidade não somente para a vida aquática, mas também para abelhas, pássaros e mamíferos (FEMIA et al., 2013; HUETE-SOTO et al., 2017).

### 3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

De acordo com Teixeira e Jardim (2004), o uso de oxidantes fortes para tratamento e desinfecção da água vem sendo aplicado há muito tempo. De Meritens, em 1886, foi o primeiro a utilizar ozônio como desinfetante em um trabalho, entretanto somente em 1973 foi utilizada a nomenclatura “Tecnologias de Oxidação Avançadas”. Conforme Silva (2007), esta tecnologia para tratamento de efluentes foi proposta por Glaze et al. em 1987.

Segundo Hirvonen, Tuhkanen e Kalliokoski (1996) os processos oxidativos avançados são uma sugestão de alternativa para o tratamento de componentes orgânicos microbiologicamente recalcitrantes.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são caracterizados por transformarem os contaminantes orgânicos através de reações de degradação, resumidas na Equação 1, em água, dióxido de carbono e ânions inorgânicos. Os POA são baseados na geração de intermediários altamente reativos que iniciam a sequência de destruição e degradação dos poluentes orgânicos. Este tratamento é muito aplicado para efluentes tóxicos e poluentes orgânicos, como os agrotóxicos, visto que ele promove a destruição do mesmo e não somente a mudança de fase (CHIRON et al., 2000; OLIVEIRA et al., 2014; PANDIYAN et al., 2002; SILVA, 2007; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).



A oxidação química é caracterizada como o processo no qual ocorre a remoção de elétrons de uma substância, ocasionando o aumento do estado de oxidação da mesma. Os agentes oxidantes, como  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$ , normalmente estão presentes em reações termodinamicamente espontâneas, contudo cineticamente lentas. Já na presença do radical hidroxila, as taxas das reações obtidas são muito mais rápidas. (DEZOTTI, 1998; HIRVONEN; TUHKANEN; KALLIOKOSKI, 1996; RAJESHWAR; IBANEZ, 1997 apud GONÇALVES, 2004).

Em geral se pode afirmar que os processos oxidativos avançados transformam os componentes recalcitrantes em produtos facilmente biodegradáveis. Quando aplicados em conjunto com tratamentos biológicos, este tratamento apresenta aumento da eficiência e redução dos custos da etapa biológica (MORAIS; ZAMORA, 2005).

Os processos Oxidativos Avançados podem ser classificados em sistemas homogêneos e heterogêneos (Tabela 2). Os homogêneos são aqueles onde não há a presença de catalizadores na forma sólida, por outro

lado, os sistemas heterogêneos possuem a presença de catalizadores semicondutores fotossensíveis em estado sólido, estes aumentam a velocidade da reação para que se atinja o equilíbrio químico, sem que ocorra alteração química (SILVA, 2007; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Tabela 2: Tipos de sistema homogêneo e heterogêneo em POA.

Sistema Homogêneo		Sistema Heterogêneo	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV	Eletron-Fenton
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	-
Feixe de elétrons	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /FE <sup>+2</sup>	-	-
Ultrassom (US)	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US	-	-	-
UV/US	-	-	-

Fonte: Huang, Dong e Tang (1993).

Comparando a fotólise direta com os processos que geram hidroxilas, como UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a fotólise apresenta uma eficiência mais baixa. A presença de fortes oxidantes como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, gera radicais hidroxilas, que apresentam alto potencial oxidante, vida curta, e é o responsável pela oxidação dos compostos orgânicos. Os POA podem ser empregados isoladamente ou em combinação com um tratamento prévio ou posterior (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

### 3.3.1 Radical ·OH

Um radical livre é formado pela clivagem de uma ligação entre dois elétrons, exemplificado na Equação 2.



Cada radical HO· descarregado se recombinará com outro e ocorrerá a formação de HOOH, também descarregado (PARSONS, 2005).

A taxa de oxidação depende de alguns fatores, como a concentração de oxigênio, concentração de poluente, e concentração de radical. Este último também sofre alterações de acordo com o pH,

temperatura, presença de íons, tipo do poluente, e a presença de elementos que capturam o radical, como o íoncarbonato (PARSONS, 2005).

Os radicais hidroxilas apresentam rápida e não seletiva oxidação de componentes orgânicos na água, com taxa constante de reação de segunda ordem na faixa de  $10^8$  a  $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Seu potencial de redução é de 2,80 V, sendo menor apenas que o potencial do flúor (3,03 V). A presença do radical hidroxila confere aos contaminantes ambientais uma reação de  $10^6$  a  $10^9$  vezes mais rápido do que com o ozônio (DJELAL et al., 2016; MIKLOS et al., 2018; BELTRÁN et al., 1997 apud SILVA, 2007; TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Segundo Mokrini, Ousse e Esplugas (1997) a utilização da radiação UV confere à taxa inicial de ozonização de substâncias orgânicas um aumento de 10 a  $10^4$  vezes.

O radical hidroxila apresenta maior poder de oxidação em temperatura ambiente, e pH e pressão moderadas, porém este poder pode ser afetado na presença de altas concentrações de bicarbonato ou carbonatos, pois estes reagem com o radical hidroxila e reduzem a eficiência do processo (BRANDHUBER; KORSHIN, 2009).

A meia vida do radical hidroxila é breve, em torno de microssegundos ou até nanossegundos, fato que dificulta a quantificação da sua concentração resultando na dificuldade de monitorar a ação do processo oxidativo avançado (BRANDHUBER; KORSHIN, 2009).

Os POA são processos limpos e não seletivos, podem degradar uma grande variedade de compostos, independentemente se estão sozinhos ou com a presença de outros, devido a alta capacidade oxidativa e baixa seletividade do radical hidroxila. Este processo pode ser usado para compostos orgânicos na fase aquosa, gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida (NAGEL-HASSEMER et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2014; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

O poder oxidante do radical hidroxila excede em muito o poder de seus precursores. O radical  $\bullet\text{OH}$  é capaz de oxidar contaminantes que são imunes à outros tipos de tratamentos oxidantes, tal como com permanganato, cloro e ozônio (BRANDHUBER; KORSHIN, 2009; HIRVONEN; TUHKANEN; KALLIOKOSKI, 1996).

O radical hidroxila não é o único envolvido nesse processo, há também os radicais  $\text{HO}_2$  e  $\text{O}_2^-$ , porém são menos reativos que o primeiro. O radical  $\bullet\text{OH}$  reage através da adição nas duplas ligações dos compostos orgânicos, ou através da retirada do hidrogênio de um grupo alquila ou grupo hidroxila, ou ainda pela transferência de elétrons (BIELSKI et al., 1985; SILVA, 2007).

### 3.3.2 Eficiência

Os processos oxidativos avançados apresentam várias vantagens, entre elas: a mineralização do poluente; são muito usados para compostos refratários para outros tipos de tratamentos; transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis; podem ser usados individualmente ou como pré e pós tratamento; tem forte poder oxidante e cinética de reação elevada; geralmente não necessitam de disposição final; quando o oxidante é utilizado em quantidade suficiente não há formação de subproduto; geralmente melhoram a qualidade organolépticas da água; possibilitam tratamento *in situ*, e consomem menos energia nesta situação (NAGEL-HASSEMER et al., 2012; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

A eficiência dos POA pode ser influenciada negativamente pela presença dos ânions inorgânicos, visto que estes competem na remoção dos radicais hidroxilas. Também sofre influência da produção e reatividade do radical livre gerado, da capacidade de reação entre o substrato e radical, de oxigênio molecular presente na solução, e mais fortemente influência do pH, da concentração de agrotóxico e da intensidade da luz (CHIRON et al., 2000; OLIVEIRA et al., 2014).

Apesar do tratamento oxidativo avançado já ter sido muito estudado quanto a aplicação para agrotóxicos, esta técnica ainda precisa ser desenvolvida. É necessário realizar mais estudos que envolvam a remoção e degradação dos mesmos, visto que estes contaminantes possuem características específicas. Além do fato que novas fórmulas estão sempre sendo desenvolvidas para os agrotóxicos (CHELME-AYALA; EL-DIN; SMITH, 2010).

### 3.3.3 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O tratamento envolvendo o Processo Oxidativo Avançado que combina radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio vem sendo aplicado em muitos estudos para degradação de contaminantes orgânicos, abrangendo o clorpirifós (ABRAMOVIĆ; BANIĆ; ŠOJÍĆ, 2010; FEMIA et al., 2013).

Segundo Huang e Shu (1995) o processo envolvendo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode destruir completamente os compostos orgânicos, e se mostrou eficiente para tratamento de componentes refratários, como vários contaminantes alifáticos halogêneos na água, e compostos orgânicos aromáticos.

### 3.3.3.1 UV

O crescente aumento do interesse por processos com radiação UV é devido as lâmpadas apresentarem um relativo baixo custo, baixo gasto energético, possibilidade de evitar incrustação com o uso de reatores sem contato, e poder usar simultaneamente as lâmpadas UV com oxidantes químicos, como o peróxido de hidrogênio (DJELAL et al., 2016).

As lâmpadas de radiação UV podem ser de baixa, média ou alta pressão preenchidas com vapor de mercúrio. Se crê que a fotólise ocorre principalmente na superfície do líquido em contato com a lâmpada. (GONÇALVES, 2004).

A transmitância da radiação UV na água é uma variável importante a ser considerada, visto que afeta a eficiência do tratamento, e pode sofrer alterações em função da turbidez e da presença de compostos orgânicos e inorgânicos coloridos presentes na água. Mudanças na transmitância da lâmpada UV afetam diretamente na ativação do peróxido de hidrogênio. Para que o processo de foto-oxidação seja viável e não muito caro é necessário que a transmitância não atinja valores extremamente baixos (GONÇALVES, 2004; HUANG; SHU, 1995; MIKLOS et al., 2018).

### 3.3.3.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existe e vem sendo usado como agente oxidante para compostos orgânicos e na degradação de compostos recalcitrantes, em função de ser um oxidante energético e da sua adequação a várias aplicações na prevenção de contaminação (BRITO; SILVA, 2012; MATTOS et al., 2003; SILVA, 2007).

Quando combinado com a radiação ultravioleta o peróxido de hidrogênio se torna um bom oxidante, todavia sozinho não é bom para a maioria das substâncias orgânicas. Mas quando se encontra no seu estado máximo de oxidação deve ser capaz de oxidar compostos orgânicos em dióxido de carbono e água (HUANG; SHU, 1995; SILVA, 2007).

O peróxido de hidrogênio possui baixos custos de investimentos, é facilmente estocado e transportado, e não apresenta problemas de transferência de fase. É estável em temperatura ambiente quando devidamente armazenado, e quando estocados em grandes tanques podem ocorrer pequenas perdas de até 1% ao ano (HUANG; SHU, 1995; MATTOS et al., 2003; NAGEL-HASSEMER et al., 2012).

Por ser incolor o peróxido não absorve luz visível e apresenta baixo coeficiente de absorção molar na faixa do UV (254 nm). Com isso a velocidade de formação dos radicais hidroxilas podem ficar limitadas, e também sua absorvabilidade ser baixa. Fato este que pode dificultar o processo de fotodegradação caso haja matrizes com substâncias que absorvam antes a radiação incidente (BRITO; SILVA, 2012; NAGEL-HASSEMER et al., 2012). Para Parsons (2005), a máxima absorvância para o peróxido de hidrogênio ocorre aproximadamente na faixa de 220 nm.

Quando sofre decomposição o peróxido de hidrogênio libera oxigênio molecular e calor, este calor é absorvido facilmente pela água quando em soluções diluídas, já em soluções concentradas ocorre o aumento da temperatura, resultando na aceleração da taxa de decomposição do reagente (MATTOS et al., 2003)

A quantidade ideal de agente oxidante é importante para o tratamento, por questões econômicas e de eficiência do processo. Sabendo que em quantidades excessivas poderá ter efeito inibidor, diminuindo a eficiência de degradação pois pode agir como interceptador de radicais livres diminuindo a concentração do radical hidroxila (BRITO; SILVA, 2012; DJELAL et al., 2016; GONÇALVES, 2004; NAGEL-HASSEMER et al., 2012).

### 3.3.3.3 Conjunto radiação e reagente

O uso em conjunto da radiação UV e do peróxido de hidrogênio é um dos modos mais fáceis para gerar radicais hidroxilas, principal agente oxidante dos POA (DJELAL et al., 2016; RODRÍGUEZ et al., 2000; SILVA, 2007; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

A remoção de traços de químicos orgânicos em baixa pressão pode ser obtido por dois caminhos, fotólise direta e por oxidação pelos radicais hidroxilas formados no local (MIKLOS et al., 2018).

A formação do radical hidroxila nesse processo ocorre através da ruptura da ligação O-O, uma ligação sigma de elevada energia, pela luz UV (Equação 3). Normalmente se utiliza lâmpadas de mercúrio emitindo 254 nm para gerar o radical hidroxila de forma eficiente (AUTIN et al., 2012; BRITO; SILVA, 2012; DJELAL et al., 2016; MODIRSHAHLA; BEHNAJADY, 2006; RODRÍGUEZ et al., 2000; SILVA, 2007).



A reação indireta de formação do radical hidroxila é muito mais eficiente, pois este radical apresenta potencial de oxidação de +2,80V, enquanto o peróxido de hidrogênio possui potencial na ordem de + 1,78V (BRITO; SILVA, 2012).

Na presença de compostos orgânicos o radical hidroxila pode oxidar de três maneiras diferentes, através da abstração de hidrogênio, adição eletrofílica e transferência de elétrons. Também pode ocorrer a recombinação entre os radicais OH (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; MORAIS, 2005).

A abstração de hidrogênio ocorre normalmente com hidrocarbonetos alifáticos, através da oxidação de compostos orgânicos e geração de radicais orgânicos. A adição eletrofílica ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos, nesta reação o radical hidroxila é adicionado eletrofilicamente aos compostos orgânicos que contem ligações  $\pi$ , formando radicais orgânicos. A transferência eletrônica ocorre quando nenhuma das duas reações citadas anteriormente podem ser aplicadas, como no caso dos hidrocarbonetos clorados (BRITO; SILVA, 2012).

Para aplicar o tratamento com o sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é necessário se atentar para alguns parâmetros, como as características do efluente, as condições operacionais, as necessidades de manutenção e os objetivos do tratamento. As características do efluentes incluem pH, fundo de absorvância da radiação UV, estrutura química e concentração dos contaminantes, matriz orgânica ou inorgânica da água e sequestradores de radicais livres, cor e turbidez. A reação também é depende do tipo e parâmetros da fonte de radiação UV e concentração de peróxido de hidrogênio (GONÇALVES, 2004; MUSTAFA; MOHAMMED, 2017; PARSONS, 2005).

Segundo Parsons (2005), conhecendo as características do efluente se pode estimar a taxa de oxidação através do conhecimento da identidade e concentração dos oxidantes, da taxa constante para oxidação de cada oxidante em cada local da molécula e da lei da taxa cinética para cada processo.

O pH também exerce influência na formação dos íons carbonatos e bicarbonatos, sequestradores de hidroxila, o efeito capturador destes é anulado em pH ácido, por isso muitas vezes é preferível para o processo o uso de pH na faixa de 2,5 a 3,5. Pequenas alterações no pH, temperatura ou potencial de redução pode provocar a precipitação de compostos químicos inorgânico (BRITO; SILVA, 2012; GONÇALVES, 2004).

Em relação a absorvância de fundo, quanto menor este parâmetro, menor é a potência de radiação UV necessária. Outro parâmetro que

interfere na potência da radiação é a concentração do poluente, a relação com este parâmetro é diretamente proporcional. O mesmo ocorre para a dosagem do oxidante e o tempo de retenção (GONÇALVES, 2004).

Se forem utilizadas lâmpadas de baixa pressão, é necessário aumentar a concentração do peróxido de hidrogênio para atingir uma concentração de radicais hidroxilas suficiente, devido ao baixo coeficiente de absorção do peróxido (PARSONS, 2005).

A aplicação na prática do processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> depende de vários fatores, como o design do reator, ter um ótimo oxidante e a dosagem da radiação UV. O tempo de retenção no reator é determinado em função da taxa do fluxo no mesmo, este sofre influência da dosagem de radiação UV e do oxidante. Quanto maior o tempo de retenção, maior é a remoção dos contaminantes (GONÇALVES, 2004; PARSONS, 2005).

A temperatura e a eficiência do sistema são diretamente proporcionais. O aumento da temperatura provoca o aumento da energia de ativação do composto, e conseqüentemente da taxa de reação de oxidação. A taxa de reação é de ordem positiva em relação a concentração do radical hidroxila (PARSONS, 2005).

A fotólise do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresenta algumas vantagens, entre elas a completa miscibilidade com a água, a estabilidade térmica e disponibilidade comercial, geração de dois radicais HO• por molécula de peróxido, procedimento de simples operação e não tem problema com transferência de massa (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; NAGEL-HASSEMER et al., 2012).

Conforme citado por Silva (2007) é aceito que o tratamento com UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tem potencial para atuar como tratamento terciário, pois promove a fragmentação de espécies recalcitrantes.

Uma das desvantagens desse processo é o custo. Também quando o peróxido de hidrogênio apresenta dosagem em excesso pode atuar como capturador de radical hidroxil. A taxa de oxidação química é limitada pela taxa de formação do radical HO•, e se destaca o baixo coeficiente de absorvidade do peróxido de hidrogênio, em 254 nm (BRITO; SILVA, 2012; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

### 3.4 CINÉTICA DA REAÇÃO

Através da equação de Langmuir-Hinshelwood (LH) é possível descrever a cinética de degradação fotocatalítica de vários compostos orgânicos, que é função da concentração do tipo de poluente. Há alguns mecanismos que influenciam o sistema e devem ser levados em conta na

modelagem, porém os dois parâmetros que coexistem são: um pré equilíbrio de adsorção e uma reação superficial lenta (SILAMBARASAN; ABRAHAM, 2013; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

As cinéticas em reação de redução de compostos orgânicos em soluções aquosas podem ser de primeira ordem ou zero, dependendo da concentração. Através do conhecimento da cinética de degradação é possível aumentar o conhecimento sobre a degradação do agrotóxico (SILAMBARASAN; ABRAHAM, 2013; SILVA et al., 2008).

Segundo Gonçalves (2004) normalmente a cinética de reação química de oxidação é dada em função da concentração de contaminante, e a taxa de reação com a luz UV pode ser representada pela Equação 4

$$r_a = kC_a \quad (4)$$

onde,  $r_a$  é a taxa de oxidação do contaminante ( $\text{mg. L.min}^{-1}$ ),  $k$  é a constante da reação ( $\text{min}^{-1}$ ), e  $C_a$  é a concentração do contaminante ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

Para compostos orgânicos é observado um comportamento de cinética de primeira ordem, exceto para casos com altas concentrações, nestes casos já foram observadas cinéticas de ordem zero. Para cinética de primeira ordem, a taxa de oxidação pode ser obtida pela Equação 5. Porém pode ser representada como uma reação de pseudo-primeira ordem, através da linearização da Equação 5, apresentando taxa constante (Equação 6), quando se assume uma concentração constante para o radical hidroxila durante a reação, e a taxa de oxidação do contaminante é proporcional a concentração do mesmo (CHELME-AYALA; EL-DIN; SMITH, 2010; GONÇALVES, 2004; OLIVEIRA et al., 2014; SILAMBARASAN; ABRAHAM, 2013; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

$$C/C_0 = e^{-kt} \quad (5)$$

$$\ln C = \ln C_0 - k.t \quad (6)$$

onde  $C$  e  $C_0$  são as concentrações de agrotóxico ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) medida e inicial respectivamente,  $k$  constante da reação ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo de reação (min).

Em reações com cinética de ordem zero, a constante de degradação pode ser obtida através da Equação 7 (SILAMBARASAN; ABRAHAM, 2013).

$$C - C_0 = kt \quad (7)$$

Segundo Teixeira e Jardim (2004) uma reação de cinética de ordem zero pode ser expressa pela Figura 10 através da linearidade do gráfico entre a concentração do substrato e o tempo de exposição, onde o  $k$  é dado pelo coeficiente angular.

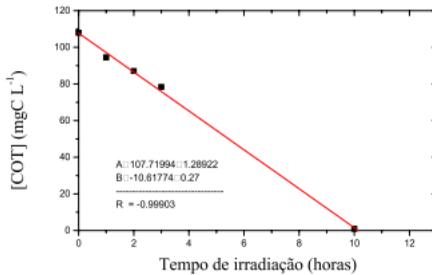


Figura 10: Exemplo de reação com cinética de ordem zero.  
Fonte: Teixeira e Jardim (2004).

No caso da cinética de primeira ordem, esta é comprovada através da linearidade do gráfico  $\ln(C/C_0)$  em função de  $t$ , onde  $K'$  também é dado pelo coeficiente angular, como mostra a Figura 11 (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

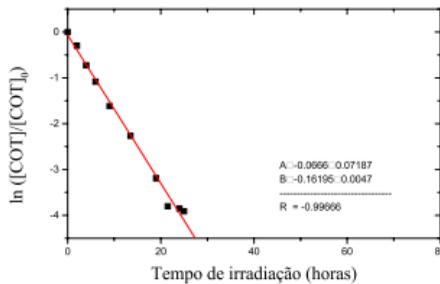


Figura 11: Exemplo de reação com cinética de primeira ordem.  
Fonte: Teixeira e Jardim (2004).

### 3.5 REATOR BIOBED

Uma alternativa para continuar o tratamento do Clorpirifós é o sistema Biobed. Segundo Castillo, Torstensson e Stenström (2008) o Biobed é um sistema barato e simples para coletar e degradar agrotóxicos quando derramados no solo. Este sistema é composto por uma biomistura de palha (50%), turfa (25%) e solo (25%), no topo é colocado grama e na base argila (Figura 12).

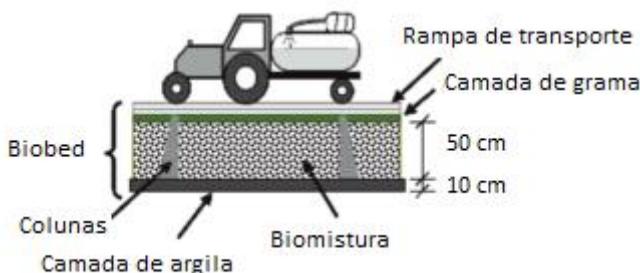


Figura 12: Composição do Biobed.

Fonte: Adaptado de Castillo, Torstensson e Stenström (2008).

Cada camada do Biobed possui uma função. O solo realiza sorção e a inoculação dos microrganismos, a turfa contribui para a alta capacidade de sorção do sistema e também para regular a umidade, a camada de grama ajuda a manter a umidade ideal, e pode ser usada como indicadora do local que houve derramamento. A degradação da palha é responsável pela principal atividade microbiana de degradação dos agrotóxicos, nesta camada há o crescimento dos fungos degradadores de lignina e atividades enzimáticas ligninolíticas, as quais conseguem degradar diferentes agrotóxicos (CASTILLO; TORSTENSSON; STENSTRÖM, 2008).

Uma biomistura eficiente favorece a sorção dos agrotóxicos e o desenvolvimento de uma atividade microbiana capaz de degradar elevadas concentrações de agrotóxicos. A turfa, possui entre suas características, a elevada capacidade de retenção de água, baixa densidade e pH ácido, que influenciam na boa eficiência do sistema. Este material é responsável pela degradação do poluente, oferecendo um meio ideal para o crescimento dos fungos lignolíticos, e consequentemente a produção de enzimas lignolíticas (KARANASIOS et al., 2010).

Conforme estudo realizado por Fogg (2003) o efeito da concentração dos agrotóxicos no sistema Biobed quando se refere à degradação em 50% do tempo foi observado tanto na camada superior do solo como no centro da biomistura. Já em relação à degradação em 90% do tempo há alteração na distribuição da concentração. Se sabe que este reator é capaz de receber a mistura de substância de mais de uma atividade aplicadas sequencialmente e em altas concentrações. Porém o acúmulo pode ser um problema para o sistema quando aplicado rotineiramente.





## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento e as análises foram realizados no Laboratório de Reuso de Água (LaRA) localizado no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em Florianópolis/SC.

### 4.1 REAGENTES

Para cada preparação de calda foi utilizado o agrotóxico Clorpirifós cujo marca comercial é Klorpan 480 EC, e produzido por Nufarm Indústria Química e Farmacêutica S.A. – Maracanaú. Este produto possui 480 gramas de ingrediente ativo por litro. Conforme a classe toxicológica esse produto é classificado como extremamente tóxico, e a classe de periculosidade ambiental é II – Muito perigoso ao meio ambiente. Foi adicionado ao agrotóxico peróxido de hidrogênio, fabricado pelo laboratório Dinâmica, com teor 35% (m/m). Para a determinação do residual de peróxido foi utilizado permanganato de potássio e ácido sulfúrico.

### 4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O reator utilizado no laboratório, apresentado na Figura 13, possui volume de 1,2 L e volume útil de 0,7 L. É composto por uma parede dupla de vidro para possibilitar a recirculação da água, sendo este um mecanismo de resfriamento. Para auxiliar no resfriamento se fez uso de um sistema de refrigeração que manteve a temperatura no reator em torno de 22°C. O reator possui um sistema para manter a lâmpada UV de mercúrio de alta pressão (125W) acoplada no interior. Esta é suportada por um tubo de quartzo que permite a irradiação uniforme no interior do reator. A fim de manter o efluente em constante agitação, o reator foi apoiado em cima de uma placa de agitação magnética e em conjunto com um agitador magnético manteve a amostra homogênea.

Foram realizados ensaios com a proporção de 150 mL de ingrediente ativo para 100 L de calda, resultando na concentração de 720 mg.L<sup>-1</sup> de agrotóxico para 0,7 L de água da torneira. Esta foi a concentração adotada segundo a bula do produto Klorpan 480 EC, que sugere a concentração ideal de produto para cada tipo de cultivo. Neste caso foi utilizada a concentração ideal sugerida para o cultivo da maçã.

Foi escolhido o cultivo da maçã pois esta cultura utiliza grande quantidade de agrotóxico.

Estas condições de concentração de produto e qualidade da água foram escolhidas para analisar a situação mais próxima da realidade utilizada nos campos agrícolas.

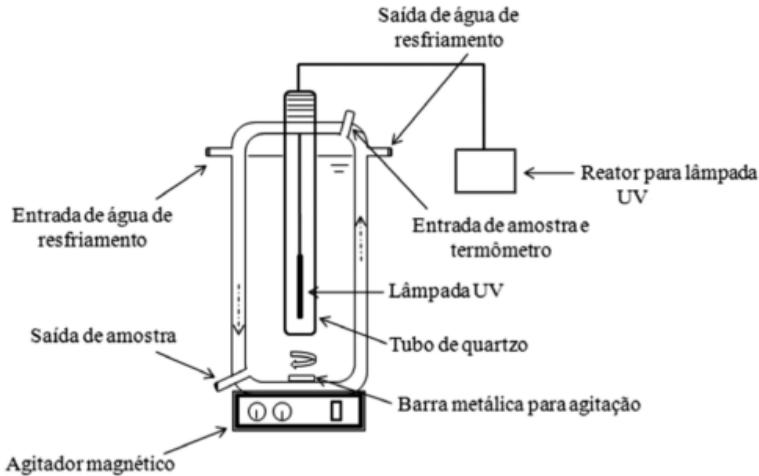


Figura 13: Representação do reator.  
Fonte: Nagel-Hassemer et al. (2012).

As concentrações de peróxido de hidrogênio utilizadas foram 1500, 1750 e 2000 mg.L<sup>-1</sup>, com os respectivos volumes 3,11, 3,63 e 4,15 mL. Os tempos de reações foram 40, 60 e 80 minutos. A degradação do agrotóxico foi analisada para as três concentrações iniciais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em todos os tempos utilizados.

No final de cada tempo foi retirado um volume da amostra para a análise de pH, residual de peróxido e concentração do agrotóxico através de cromatografia.

#### 4.3 MÉTODOS DE ANÁLISE

Foi realizado uma rodagem para cada situação, e foram realizadas análises de pH (uma), concentração de clorpirifós (tréplica) e

concentração residual de peróxido de hidrogênio (tréplica), conforme apresentado na Tabela 3.

As amostras após o pré tratamento com UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram encaminhadas para o Centro de Pesquisa e Análise de Resíduos e Contaminantes (CEPARC) em Santa Maria, para análise em triplicata da degradação do agrotóxico através da cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa (UPLC-MS/MS).

Tabela 3: Métodos de Análise.

Análise		Método	Análises
pH		Potenciométrico	Única
Concentração CP	de	Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa (UPLC-MS/MS)	Triplicata
Concentração Residual Peróxido	de	Titulometria com permanganato de potássio	Triplicata

A cromatografia líquida é muito utilizada para a determinação de agrotóxicos, devido à grande capacidade de realizar análises diretamente em matrizes aquosas. A Cromatografia líquida de alta performance (UPLC) apresenta um singular avanço na rapidez, sensibilidade e alta resolução da cromatografia líquida. O acoplamento da cromatografia líquida com o espectrômetro de massas combina a vantagem da cromatografia, alta seletividade e eficiência de separação física, e a vantagem da espectrometria, informação estrutural, massa molar, aumento de seletividade de detectabilidade (DE BROUWER et al., 2010; HIGARASHI, 1999; OSHITA; JARDIM, 2015).

Segundo Teixeira e Jardim (2004) a realização da titulometria para quantificar o residual de peróxido é importante para o processo do tratamento oxidativo, pois é possível mensurar a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> necessária para o processo, diminuindo ao máximo o residual e consequentemente o custo, otimizando o processo.

Segundo Brandhuber e Korshin (2009) neste método o potássio (VI) é reduzido a potássio (III), pela Equação 8.



A titulação do permanganato ocorre em condições ácidas, o pH da solução foi ajustado com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) para valores próximos a 3,5, pois o meio ácido provoca a oxidação do residual que é medido de forma indireta. O permanganato é titulado gota a gota na solução transparente com  $\text{H}_2\text{O}_2$  até o aparecimento de uma coloração rosácea indicando o ponto em que o manganês (IV) está em excesso e todo o peróxido foi consumido pela redução de manganês (VII) para manganês (II) (BRANDHUBER; KORSHIN, 2009).

A partir do volume de permanganato titulado é calculado a concentração do residual de peróxido de hidrogênio em  $\text{mol.L}^{-1}$  e então  $\text{mg.L}^{-1}$ .

O método da titulação está sujeito a interferências causadas por substâncias orgânicas e inorgânicas que podem reagir com o permanganato (GORDON et al., 1992 apud BRANDHUBER; KORSHIN, 2009).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 pH

Após a reação do POA foi analisada a variação do pH no decorrer do tempo de reação, as análises foram realizadas em triplicata. Os resultados estão apresentados na Tabela 4 e Figura 14.

Tabela 4: Valores de pH para as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 1500, 1750 e 2000  $\text{mg.L}^{-1}$ , para os tempos 40,60 e 80 minutos respectivamente.

Concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Tempo (min)	pH
1500	40	3,30
	60	3,13
	80	3,08
1750	40	3,24
	60	3,23
	80	3,14
2000	40	3,32
	60	3,19
	80	3,17

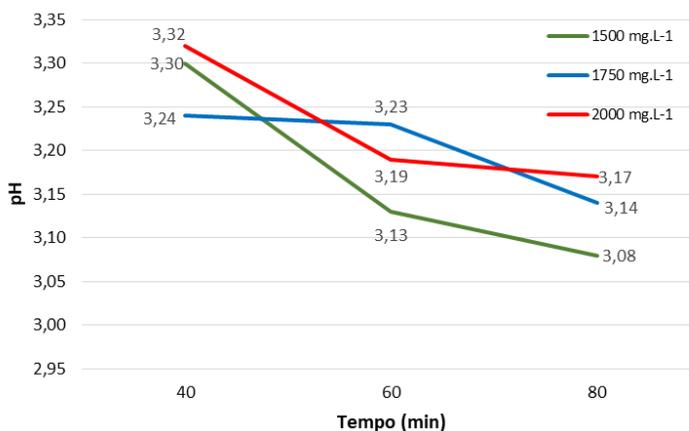


Figura 14: Valores de pH para as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 1500, 1750 e 2000  $\text{mg.L}^{-1}$ , para os tempos 40,60 e 80 minutos respectivamente.

É possível observar que o pH iniciou ácido e se manteve ácido durante todo o período da reação para todas as concentrações iniciais de  $H_2O_2$  analisadas. Este comportamento do processo de foto oxidação foi observado também por Oliveira e colaboradores (2014) para o CP e por Nagel-Hassemmer et al. (2012) para efluentes têxteis. Em experimento de Femia et al. (2013) o pH no início da reação já se encontrava baixo, próximo a 3,5 e continuou diminuindo no decorrer da reação.

O decréscimo do pH já foi observado em vários estudos e pode ser atribuído a formação de ácidos orgânicos (FEMIA et al., 2013).

## 5.2 CONCENTRAÇÃO RESIDUAL DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

A concentração de residual de peróxido de hidrogênio também foi analisada em triplicata, e avaliada através da titulação com permanganato de potássio, assim como no trabalho de Oliveira (2011). O comportamento da concentração residual de  $H_2O_2$  das amostras está apresentado na Tabela 5 e Figura 15.

Tabela 5: Concentração residual de  $H_2O_2$  para as concentrações iniciais de  $H_2O_2$  de 1500, 1750 e 2000  $mg.L^{-1}$ , para os tempos 40, 60 e 80 minutos respectivamente.

Concentração de $H_2O_2$ ( $mg.L^{-1}$ )	Tempo (min)	Residual de $H_2O_2$ ( $mg.L^{-1}$ )
1500	40	586,5
	60	586,5
	80	646,0
1750	40	646,0
	60	697,0
	80	714,0
2000	40	799,0
	60	799,0
	80	765,0

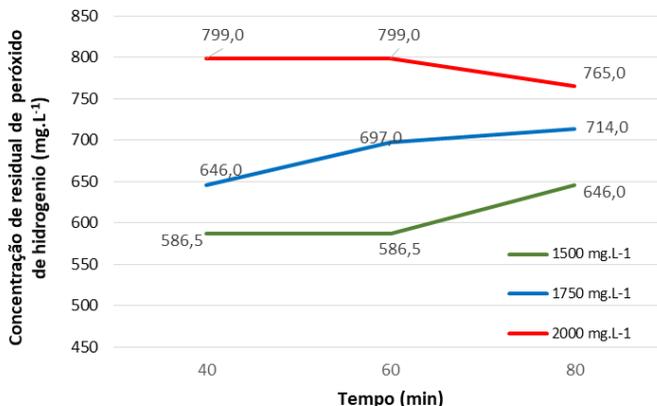


Figura 15: Concentração residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para as concentrações iniciais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1500, 1750 e 2000 mg.L<sup>-1</sup>, para os tempos 40,60 e 80 minutos respectivamente.

Os resultados obtidos sinalizam a diminuição da concentração residual de peróxido de hidrogênio durante o tratamento, para a concentração inicial de 2000 mg.L<sup>-1</sup>. Porém houve um aumento da concentração do residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com o passar do tempo para as concentrações de 1500 e 1750 mg.L<sup>-1</sup>, o que não era esperado. Isto pode ter ocorrido pela formação de subproduto durante a reação, pois estes podem ser oxidados pelo permanganato e interferir nos resultados. E também pela titulometria ser um método visual, que está sujeito ao erro, e a decisão de cada um do momento em que ocorre a viragem de cor. E por isso pode apresentar variações nos resultados esperados.

### 5.3 CONCENTRAÇÃO DE CLORPIRIFÓS

O valor do branco do experimento, ou seja, a concentração inicial do CP, foi 663 mg.L<sup>-1</sup>. Esta diferença de concentração quando comparado com determinado na bula pode ter sido causada por pequenas diferenças de volume ocasionada na hora de transferir o produto por ser um valor pequeno, ou também pela margem de erro que a formulação de todo produto apresenta.

A concentração do Clorpirifós apresentou decaimento com o decorrer do tempo de POA, como apresentado na Tabela 6 e Figura 16.

Nota-se que houve decaimento da concentração do agrotóxico para todas as concentrações de peróxido de hidrogênio testadas. O decaimento

da concentração ocorreu de forma mais significativa nos primeiros 40 minutos de reação para todas as concentrações. E conforme o aumento do tempo a eficiência de degradação do CP aumentou.

Tabela 6: Concentração de Clorpirifós (CP) para as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  1500, 1750 e 2000  $\text{mg.L}^{-1}$  para os tempos 40, 60 e 80 minutos respectivamente.

Concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Tempo (min)	Concentração de CP ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
1500	0	663
	40	542
	60	506
	80	476
1750	0	663
	40	519
	60	492
	80	454
2000	0	663
	40	517
	60	488
	80	452

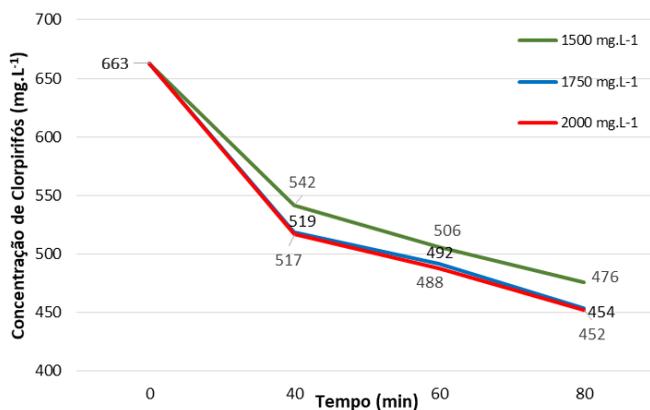


Figura 16: Concentração de Clorpirifós para as concentrações de peróxido de hidrogênio 1500, 1750 e 2000  $\text{mg.L}^{-1}$  para os tempos 40,60 e 80 minutos.

As eficiências de degradação do Clorpirifós estão apresentadas na Tabela 7. Para as concentrações de 1500, 1750 e 2000 mg.L<sup>-1</sup> obtidas aos 80 minutos foram em torno de 28%, 32% e 32% respectivamente. Esta eficiência é aceitável para o processo já que ele é aplicado como um pré tratamento do agrotóxico. Assim como Nagel-Hassemer et al. (2012) se pode observar que a dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> influencia no processo de oxidação.

Tabela 7: Eficiência de degradação do Clorpirifós para as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1500, 1750 e 2000 mg.L<sup>-1</sup> para os tempos 40, 60 e 80 minutos respectivamente.

Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Tempo (min)	Eficiência de degradação (%)
1500	0	0
	40	18
	60	24
	80	28
1750	0	0
	40	22
	60	26
	80	32
2000	0	0
	40	22
	60	26
	80	32

Diferentemente de Oliveira (2014) não foi observado uma diminuição da performance da reação quando se usa a concentração de 2000 mg.L<sup>-1</sup>, comparada com a concentração de 1500 mg.L<sup>-1</sup>, mas sim o contrário.

A eficiência de degradação obtida para as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1750 mg.L<sup>-1</sup> e 2000 mg.L<sup>-1</sup> apresentaram valores muito similares. Portanto a concentração de 2000 mg.L<sup>-1</sup> é considerada um excesso de peróxido de hidrogênio e aumentaria os custos do processo. Também é possível perceber que a maior eficiência na degradação do agrotóxico ocorreu nos primeiros 40 minutos de reação, representando uma remoção de 18,25%, 21,72% e 22,02% para as concentrações iniciais de 1500, 1750 e 2000 mg.L<sup>-1</sup> respectivamente.

No trabalho de Femia e colaboradores (2013) foram utilizadas as concentrações iniciais de CP e  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $15 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $681 \text{ mg.L}^{-1}$ , com esses valores foi observado que a concentração do agrotóxico reduziu para menos de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  nos primeiros 40 minutos.

#### 5.4 CINÉTICA

A eficiência de degradação do Clorpirifós pode ser observada pela análise cinética dos dados obtidos para a concentração do agrotóxico em função do tempo de reação. Para as concentrações iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 1500, 1750 e 2000  $\text{mg.L}^{-1}$  foram analisadas as cinéticas de degradação de ordem zero e primeira ordem, esta pode ser aplicada como pseudo-primeira ordem, visto que a concentração do peróxido de hidrogênio é considerada constante durante toda a reação.

Os gráficos de ordem zero obedecem a relação da concentração de CP ( $C/C_0$ ) em função do tempo ( $t$ ), e os gráficos de pseudo-primeira ordem possuem a relação de  $\ln(C/C_0)$  também em função do tempo ( $t$ ).

O ajuste dos dados experimentais apontam que a ordem cinética da reação que possuir o valor de  $R^2$  mais elevado se adequa melhor às características da reação, pois quanto mais próximo a 1,0 o sistema se apresenta mais próximo a um comportamento linear (DJELAL et al., 2016; MARMIT et al., 2013)

Para a concentração de  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$  a cinética de degradação de ordem zero e pseudo-primeira ordem foram analisadas através dos gráficos apresentados nas Figuras 17 e 18 respectivamente.

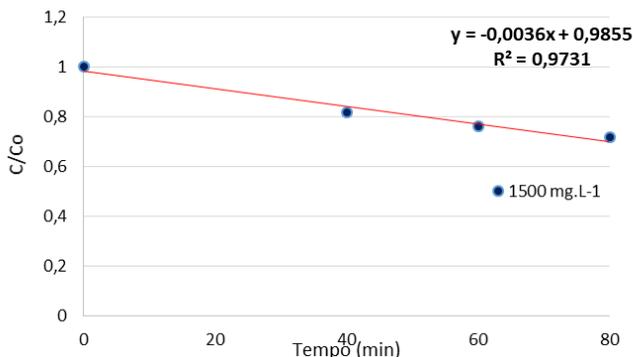


Figura 17: Cinética de ordem zero aplicada para a degradação de Clorpirifós com concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$ .

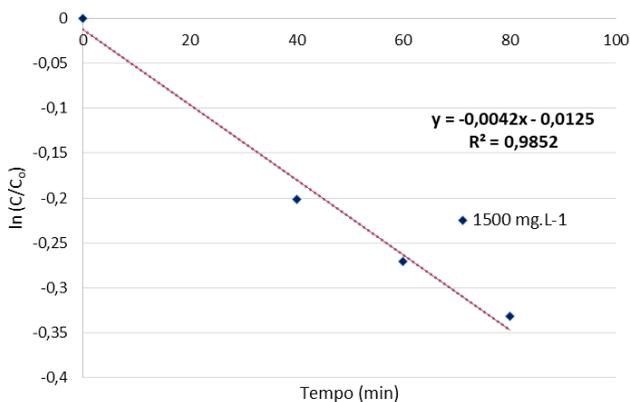


Figura 18: Cinética de pseudo-primeira ordem aplicada para a degradação do Clorpirifós com concentração inicial de  $H_2O_2$  de  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$ .

A Tabela 7 apresenta o valor do coeficiente  $R^2$  para a remoção do agrotóxico e a taxa constante ( $k$ ) para a reação de ordem zero e pseudo-primeira ordem para a concentração de peróxido de hidrogênio de  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$ . Os valores obtidos apontam para uma reação de pseudo-primeira ordem, pois o valor de  $R^2$  é mais próximo a 1, apesar de não haver muita diferença entre os valores obtidos para as duas ordens analisadas.

Tabela 8: Determinação dos valores de  $R^2$  e constante  $k$  para a concentração inicial de  $H_2O_2$  de  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$ .

<b>Ordem da reação</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b><math>k \text{ (min}^{-1}\text{)}</math></b>
Ordem zero	0,9731	0,0036
Pseudo 1ª ordem	0,9852	0,0042

Para a concentração de  $1750 \text{ mg.L}^{-1}$  a cinética de degradação de ordem zero e pseudo-primeira ordem foram analisadas através dos gráficos apresentados nas Figuras 19 e 20 respectivamente.

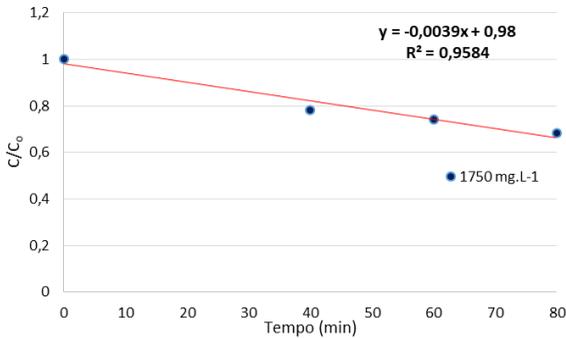


Figura 19: Cinética de ordem zero aplicada para a degradação do Clorpirifós com concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $1750 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Analisando a ordem que melhor representa a reação, observa-se que a reação de pseudo-primeira ordem se adequa melhor, pois assim como para a concentração de  $1500 \text{ mg.L}^{-1}$ , valor de  $R^2$  é mais próximo a 1 do que o valor obtido para a reação de ordem zero, como apresentado na Tabela 8.

Tabela 9: Determinação dos valores de  $R^2$  e constante  $k$  para a concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $1750 \text{ mg.L}^{-1}$

<b>Ordem da reação</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b><math>k</math> (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>
Ordem zero	0,9584	0,0039
Pseudo 1ª ordem	0,9741	0,0047

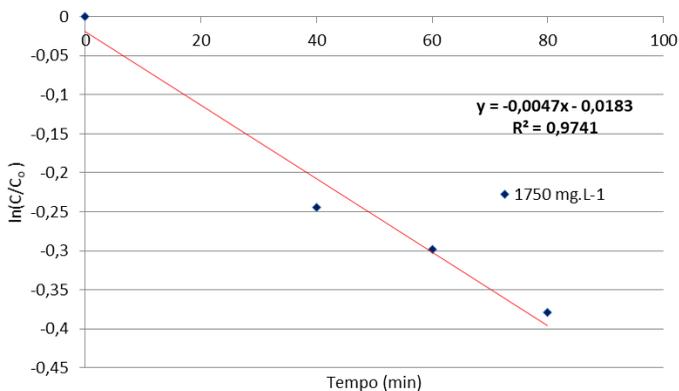


Figura 20: Cinética de pseudo-primeira ordem aplicada para a degradação do Clorpirifós com concentração inicial de  $H_2O_2$  de  $1750 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Por fim foram analisadas as ordens de reação para a concentração de  $2000 \text{ mg.L}^{-1}$  através das retas dos gráficos apresentados nas Figuras 21 e 22.

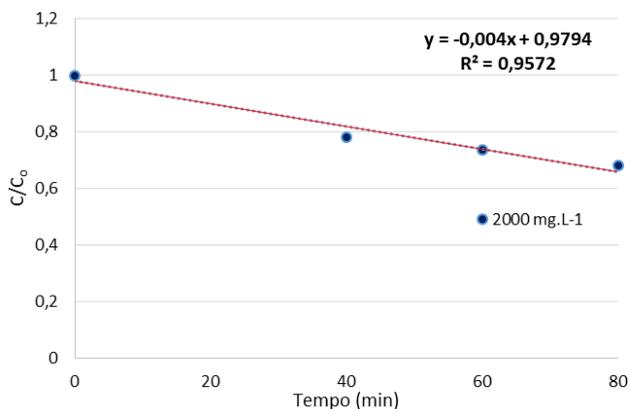


Figura 21: Cinética de ordem zero aplicada para a degradação do Clorpirifós com concentração inicial de  $H_2O_2$  de  $2000 \text{ mg.L}^{-1}$ .

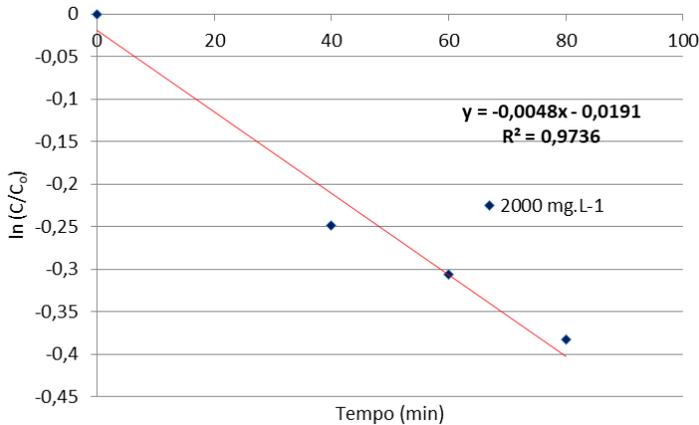


Figura 22: Cinética de pseudo-primeira ordem aplicada para a degradação do Clorpirifós com concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $2000 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Assim como para as outras concentrações, os valores obtidos (Tabela 9) apontam para uma reação de pseudo-primeira ordem, pois o valor de  $R^2$  é mais próximo a 1, apesar de não haver muita diferença entre os valores obtidos para as duas ordens analisadas.

Tabela 10: Determinação dos valores de  $R^2$  e constante  $k$  para a concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $2000 \text{ mg.L}^{-1}$ .

<b>Ordem da reação</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b><math>k</math> (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>
Ordem zero	0,9572	0,0040
Pseudo 1ª ordem	0,9736	0,0048

Para as reações de degradação do Clorpirifós, a pseudo-primeira ordem é a que mais se adequa, pois apresenta uma linearidade representada pelo valor de  $R^2$  mais próximo a 1, para todas as concentrações de peróxido de hidrogênio analisadas.

A constante da taxa de oxidação  $k$  aumentou conforme a concentração de peróxido de hidrogênio aumentou. Os valores obtidos não apresentaram grande variação  $0,0042$ ,  $0,0047$  e  $0,0048 \text{ min}^{-1}$  para as concentrações de  $1500$ ,  $1750$  e  $2000 \text{ mg.L}^{-1}$  respectivamente. Isto mostra que apesar da constante da taxa de reação para a concentração de  $2000 \text{ mg.L}^{-1}$  ter sido a maior, a diferença é pouco significativa quando comparado com o valor obtido para a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $1750 \text{ mg.L}^{-1}$ . Este resultado reforça o obtido analisando as curvas de degradação.

do clorpirifós, sendo então economicamente mais viável usar a concentração de  $1750 \text{ mg.L}^{-1}$ , pois utilizaria menos volume de agente oxidante diminuindo os custos com reagentes.



## 6. CONCLUSÃO

O tratamento do Clorpirifós com UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentou boa eficiência. Fato este muito positivo visto que a concentração inicial utilizada se assemelha à realidade usada nas culturas agrícolas de maçã.

Somente a concentração de 2000 mg.L<sup>-1</sup> se comportou como o esperado em relação a concentração residual de peróxido de hidrogênio. Para as outras concentrações houve um aumento.

A eficiência de degradação obtida, em torno de 33% é coerente, visto que o processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é aplicado como um pré tratamento para o Clorpirifós. A concentração inicial de peróxido de hidrogênio interfere diretamente no decaimento da concentração do CP. A degradação para as concentrações iniciais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1750 e 2000 mg.L<sup>-1</sup> apresentaram curvas muito similares. Portanto utilizar a concentração mais elevada de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser considerada como desnecessária e aumentaria os custos do processo.

Os valores cinéticos não apresentaram grande variação entre as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> testadas, fato que justifica a não há necessidade de utilizar a concentração inicial de 2000 mg.L<sup>-1</sup>.

Diante dos valores cinéticas e análise da curva de degradação do clorpirifós, se pode definir para o processo a concentração mais indicada de peróxido de hidrogênio é 1750 mg.L<sup>-1</sup> em 40 minutos de radiação UV. Pois o desempenho de degradação obtido foi muito similar ao da concentração de 2000 mg.L<sup>-1</sup> e a degradação foi mais significativa nos primeiros 40 minutos, não apresentando necessidade de rodar a amostra por muito mais tempo. Com isso é possível diminuir os custos do processo, os custos com reagentes e o tempo para realizar o processo.



## 7. REFERÊNCIAS

ABRAMOVIĆ, B. F.; BANIĆ, N. D.; ŠOJIC, D. V. Degradation of thiacloprid in aqueous solution by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments. **Chemosphere**, v. 81, n. 1, p. 114–119, 2010.

AUTIN, O. et al. Comparison of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub> for the degradation of metaldehyde: Kinetics and the impact of background organics. **Water Research**, v. 46, n. 17, p. 5655–5662, 2012.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.  
BIELSKI, B. H. J. et al. Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Radicals in Aqueous Solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 14, n. 4, p. 1041–1100, 1985.

BRANDHUBER, P. J.; KORSHIN, G. **Methods for the Detection of Residual Concentrations of Hydrogen Peroxide in Advanced Oxidation Processes**. [s.l.] Water Reuse Foundation, 2009.

BRASIL. Lei n. 7802, de 11 de jun. de 1989. 1989.

\_\_\_\_. Decreto n° 4074, de 4 de janeiro de 2002. . Brasília, DF.

\_\_\_\_. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. (Org.). **Agrofit: Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários**. 2003. Disponível em: <[http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons)>. Acesso em: 23 abr. 2018.

\_\_\_\_. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Cartilha sobre Agrotóxicos: Série Trilhas do Campo**. Brasília: Anvisa, 2011. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/451956/Cartilha+sobre+Agrotóxicos+Série+Trilhas+do+Campo/6304f09d-871f-467b-9c4a-73040c716676>>. Acesso em: 25 abr. 2018.

\_\_\_\_. Sidra. Ibge. **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável**. 2014. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 23 maio 2018.

\_\_\_\_. IBAMA. **Consumo de agrotóxicos e afins (2000 - 2016)**. Brasília: Ibama, 2017a. Color. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/phocadownload/qualidadeambiental/relatorio>>

s/2016/grafico-consumo-agrotoxicos-2000-2016.pdf>. Acesso em: 18 maio 2017

\_\_\_\_\_. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. . **Agropecuária puxa o PIB de 2017**. 2017b. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/noticias/agropecuaria-puxa-o-pib-de-2017>>. Acesso em: 18 maio 2018.

\_\_\_\_\_. Ibama. Ministério do Meio Ambiente. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. 2018a. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#>>. Acesso em: 18 maio 2018.

\_\_\_\_\_. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. . **Agrotóxicos**. 2018 b. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>>. Acesso em: 25 abr. 2018.

\_\_\_\_\_. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. . **Registros concedidos - 2005 - 2017**. 2018 c. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/informacoes-tecnicas>>. Acesso em: 23 maio 2018.

\_\_\_\_\_. Vigilância em Saúde. Ministério da Saúde. **Agrotóxicos**. 2018 d Disponível em: <<http://portalms.saude.gov.br/vigilancia-em-saude/vigilancia-ambiental/vigipeq/contaminantes-quimicos/agrotoxicos>>. Acesso em: 23 maio 2018.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Advanced Oxidative Process and Environmental Application. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 36–47, 2012.

CARTER, A. How pesticides get into water-and proposed reduction measures. **Pesticide Outlook**, v. 11, n. 4, p. 149-156, 2000.

CARVALHO, M. M. X. DE; NODARI, E. S.; NODARI, R. O. “Defensivos” ou “agrotóxicos”? História do uso e da percepção dos agrotóxicos no estado de Santa Catarina, Brasil, 1950-2002. **História, Ciências, Saúde**, v. 24, n. 1, p. 75–91, 2017.

CARVALHO, F. P. Pesticides, environment, and food safety. **Food and Energy Security**, v. 6, n. 2, p. 48–60, 2017.

CASTILLO, M. DEL P.; TORSTENSSON, L.; STENSTRÖM, J. Biobeds for environmental protection from pesticide use - a review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 6206–6219, 2008.

CHELME-AYALA, P.; EL-DIN, M. G.; SMITH, D. W. Degradation of bromoxynil and trifluralin in natural water by direct photolysis and UV plus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process. **Water Research**, v. 44, n. 7, p. 2221–2228, 2010.

CHIRON, S. et al. Pesticide chemical oxidation: State-of-the-art. **Water Research**, v. 34, n. 2, p. 366–377, 2000.

DE BROUWER, V. et al. Ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) for the sensitive determination of folates in rice. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 878, n. 3–4, p. 509–513, 2010.

DJELAL, H. et al. Performance evaluation of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process applied to treat chlorpyrifos ethyl in aqueous solution: Investigation of the genotoxicity using Single Cell Gel Electrophoresis Assay. **Algerian Journal of Environmental Science and Technology**, v. 2, n. 1, p. 5–11, 2016.

DORES, E. F. G. DE C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em primavera do leste, Mato Grosso-análise preliminar. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 27–36, 2001.

FEMIA, J. et al. Photodegradation of chlorpyrifos in water by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment: Toxicity evaluation. **Water Science and Technology**, v. 68, n. 10, p. 2279–2286, 2013.

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos E Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014.

FOGG, P.; BOXALL, A. BA; WALKER, A.. Degradation of pesticides in biobeds: the effect of concentration and pesticide mixtures. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 51, n. 18, p. 5344-5349, 2003.

GALT, R. E. Beyond the circle of poison: Significant shifts in the global pesticide complex, 1976-2008. **Global Environmental Change**, v. 18, n. 4, p. 786-799, 2008.

GAVRILESCU, M. Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation. **Eng. Life Sci.**, v. 5, n. 6, p. 497-526, 2005.

GONÇALVES, A. C. **Tratamento de efluentes contendo cianeto livre através do sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV**. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2004.

HIGARASHI, M. M.. **Processos oxidativos avançados aplicados à remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas**. 1999. 77 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

HIRVONEN, A.; TUHKANEN, T.; KALLIOKOSKI, P. Treatment of TCE- and PCE- contaminated groundwater using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation processes. **Water Science and Technology**, v. 33, n. 6, p. 67-73, 1996.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5-7, p. 361-377, 1993.

HUANG, C. R.; SHU, H. Y. The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 41, n. 1, p. 47-64, 1995.

HUETE-SOTO, A. et al. Effects of oxytetracycline on the performance and activity of biomixtures: Removal of herbicides and mineralization of chlorpyrifos. **Journal of Hazardous Materials**, v. 321, p. 1-8, 2017.

KARANASIOS, E. et al. Degradation and Adsorption of Pesticides in Compost-Based Biomixtures as Potential Substrates for Biobeds in Southern Europe. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [s.l.],

v. 58, n. 16, p.9147-9156, 25 ago. 2010. American Chemical Society (ACS).

KNOWLES, A. Recent developments of safer formulations of agrochemicals. v. 44, p. 35–44, 2008.

KOUSTAS, R. N.; FISCHER, D. Review of separation technologies for treating pesticide-contaminated soil. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 48, n. 5, p. 434–440, 1998.

KWONG, T. C. Organophosphate pesticides: Biochemistry and clinical toxicology. **Therapeutic Drug Monitoring**, v. 24, n. 1, p. 144–149, 2002.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671–698, 1993.  
LOEHR, Raymond C.. **Agricultural Waste Management**. London: Academic Press, 1974

LÓPEZ, A. A.; RAMOS, M. DEL M. G.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Transformation Products of Pesticides in the Environment: Analysis and Occurrence. In: LAMBROPOULOU, D. A.; NOLLET, L. M. L. (Eds.). . **Transformation Products of Emerging Contaminants in the Environment**. 1. ed. [s.l.] JohnWiley & Sons, 2014. p. 95–106.

MARCHESAN, E. et al. Resíduos de agrotóxicos na água de rios da Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul , Brasil. 2010.

MARKET DATA FORECAST (Ed.). **North America Crop Protection Pesticides market**. India: Market Data Forecast, 2016. 140 p.

MARMIT, S. et al. Degradação de efluentes de curtume por processo fotoeletroquímico com diferentes eletrodos: uma avaliação cinética. **Tecno-Lógica**, v. 17, n. 1, p. 24–29, 2013.

MATTOS, I. L. DE et al. Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 373–380, 2003.

MIKLOS, D. B. et al. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process stability and pilot-scale validation for trace organic chemical removal from wastewater treatment plant effluents. **Water Research**, v. 136, p. 169–179, 2018.

MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A. Photooxidative degradation of Malachite Green (MG) by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Influence of operational parameters and kinetic modeling. **Dyes and Pigments**, v. 70, n. 1, p. 54–59, 2006.

MOKRINI, A.; OUSSE, D.; ESPLUGAS, S. Oxidation of aromatic compounds with UV radiation ozone hydrogen peroxide. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 95–102, 1997.

MONTUORI, P. et al. Spatial distribution and partitioning of organophosphates pesticide in water and sediment from Sarno River and Estuary, Southern Italy. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 11, p. 8629–8642, 2015.

MORAES, P. V. .; ROSSI, P. Comportamento Ambiental Dos Agrotóxicos. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 9, n. 3, p. 22–35, 2010.

MORAIS, J. L. DE. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais para tratamento de chorume de aterro sanitário**. Curitiba: [s.n.].

MORAIS, J. L. DE; ZAMORA, P. P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, p. 181–186, 2005.

NAGEL-HASSEMER, M. E. et al. Processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Quimica Nova**, v. 35, n. 5, p. 900–904, 2012.

OLIVEIRA, A. G. DE. **REMOÇÃO DO AGROTÓXICO ORGANOFOSFORADO CLORPIRIFÓS USANDO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO**. 2011. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

OLIVEIRA, A. G. DE et al. Degradation of the Pesticide Chlorpyrifos in Aqueous Solutions with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Optimization and Effect of Interfering Anions. **J. Adv. Oxid. Technol**, v. 17, n. 1, p. 133–138, 2014.

OSHITA, D.; JARDIM, I. C. S. F. Comparação de métodos por cromatografia líquida na determinação de multirresíduos de agrotóxicos em morangos. **Química Nova**, v. 38, n. 10, p. 1273–1281, 2015.

PANDIYAN, T. et al. Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols. v. 146, p. 149–155, 2002.

PARSONS, S. **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment**. London: Iwa Publishing, 2005.

PEDLOWSKI, M. A. et al. Modes of pesticides utilization by Brazilian smallholders and their implications for human health and the environment. **Crop Protection**, v. 31, n. 1, p. 113–118, 2012.

PEREIRA, C. **Estudo de fotodegradação do pesticida clorpirifós** Dissertação de Mestrado. [s.l.: s.n.].

RAMWELL, C. T et al. Pesticide residues on the external surfaces of field-crop sprayers: environmental impact. **Pest Management Science**, [s.l.], v. 60, n. 8, p.795-802, 8 jul. 2004. Wiley-Blackwell.

RODRÍGUEZ, M. et al. Influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe ( III ) in the photodegradation of nitrobenzene. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 133, p. 123–127, 2000.

ROSER, M.; RITCHIE, H. . **Fertilizer and Pesticides**. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/fertilizer-and-pesticides>>. Acesso em: 20 maio 2018.

SILAMBARASAN, S.; ABRAHAM, J. Kinetic studies on enhancement of degradation of chlorpyrifos and its hydrolyzing metabolite TCP by a newly isolated *Alcaligenes* sp. JAS1. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 3, p. 438–445, 2013.

SILVA, C. P. DA et al. Avaliação da degradação do corante vermelho bordeaux através de processo fotoquímico assessment. **Eng. Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 73–77, 2008.

SILVA, P. T. de S. e. **Estudo dos Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento dos Solos Contaminados por Hidrocarbonetos**

**Policíclicos Aromáticos.** 2007. 199 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA VEGETAL. **Importações de Defensivos Agrícolas têm aumento no primeiro semestre de 2016.** 2016. Disponível em: <<http://sindiveg.org.br/importacoes-de-defensivos-agricolas-tem-aumento-no-primeiro-semester-de-2016/>>. Acesso em: 21 maio 2018.

SINGH, B. K. et al. Effects of Soil pH on the Biodegradation of Chlorpyrifos and Isolation of a Chlorpyrifos-Degrading Bacterium. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 69, n. 9, p. 5198–5206, 2003.

SPADOTTO, C. A.. Abordagem interdisciplinar na avaliação ambiental de agrotóxicos. *Revista Núcleo de Pesquisa Interdisciplinar*, p. 1-9, 2006.

SOARES, D. F.; FARIA, A. M.; ROSA, A. H. Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 2, p. 277–284, 2017.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos.** Campinas: [s.n.]. v. 03

VISCHETTI, C. et al. Microbial impact of the pesticide chlorpyrifos on Swedish and Italian biobeds. **Agronomy For Sustainable Development**, [s.l.], v. 27, n. 3, p.267-272, set. 2007. Springer Nature

WANG, C. et al. Application of acclimated sewage sludge as a bio-augmentation/bio-stimulation strategy for remediating chlorpyrifos contamination in soil with/without cadmium. **Science of the Total Environment**, v. 579, p. 657–666, 2017.

YANG, L. et al. Isolation and characterization of a chlorpyrifos and 3,5,6-trichloro-2- pyridinol degrading bacterium. **FEMS Microbiology Letters**, v. 251, n. 1, p. 67–73, 2005.