

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO
DE ENGENHARIA QUÍMICA CURSO DE
ENGENHARIA QUÍMICA**

Jefferson Thiago da Silva Lima

**REMOÇÃO DO PESTICIDA METOMIL DE ÁGUA E EFLUENTES VIA FOTÓLISE
E PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA.**

João Pessoa - Paraíba

2017

Jefferson Thiago da Silva Lima

**REMOÇÃO DO PESTICIDA METOMIL DE ÁGUA E EFLUENTES VIA FOTÓLISE
E PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA.**

Trabalho Final de Curso
apresentado a Universidade Federal da
Paraíba-UFPB, como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Raul Rosenhaim .

João Pessoa - Paraíba

2017

L732r Lima, Jefferson Thiago da Silva

Remoção do pesticida Metomil de água e efluentes via fotólise e Processos de Oxidação Avançada./ Jefferson Thiago da Silva Lima. – João Pessoa, 2017.

59f. il.:

Orientador: Prof. Dr. Raul Rosenhaim.

Monografia (Curso de Graduação em Engenharia Química) Campus I - UFPB / Universidade Federal da Paraíba.

1. Processos de Oxidação Avançada 2. Metomil 3. Tratamento de efluentes 4. Fotólise I. Título.

BS/CT/UFPB

CDU: 2.ed. 54(043.2)

Jefferson Thiago da Silva Lima

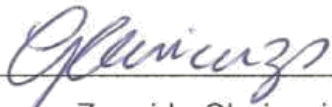
REMOÇÃO DO PESTICIDA METOMIL DE ÁGUA E EFLUENTES VIA FOTÓLISE
E PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA.

Trabalho Final de Curso apresentado à Universidade Federal da Paraíba
como requisito necessário para obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Raul Rosenhaim (UFPB/CT/DEQ)
(Orientador)



Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi (UFPB/CT/DEQ)
(Examinador)



Prof. Dr. Rênio Félix de Sena (UFPB/CT/DEQ)
(Examinador)

Dedico este trabalho a
minha família que sempre esteve
comigo apoiando nos mais
diversos momentos para que tudo
pudesse se concretizar.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, só tenho a agradecer a Deus, foi Ele quem me deu forças pra está todo dia lutando pra chegar onde eu quero e que estará comigo para finalizar mais uma esta etapa da minha vida com sucesso.

Ao meu pai, Vicente Lima, que enquanto esteve conosco sempre foi uma fortaleza e apoio pra que eu consiga realizar meus sonhos e a minha mãe, Maria Lima, que não mede esforços pra estar comigo sempre incentivando, dando amor e comprando as ideias mais loucas que sempre estou sugerindo.

Minha irmã, Zilma Lima e meus irmãos Cicero Lima, José Lima, Diassis Lima e Valdinar Lima, que são exemplos para mim, pessoas que eu me esforço pra ser um dia aquilo que eles representam pra mim e que amo muito.

Minha família como um todo, tias Rosário, Genilda, Magnólia, Magda, Corrinha, Linda, tios Danda, Geraldo, Assis, Dé, Manoel, Cicero, Marcos, primos e primas, Ramon, Rosângela, Regilânea, Anderson, Felipe, João, Manoela, Alice, Manoel, Vô Lô e Vó Naninha e tantos outros que me apoiam desde que sempre, mas que faltaria espaço se eu fosse citar todos, mas que são muito importantes pra mim.

Todos os meus amigos que estiveram comigo, especialmente aqueles que são como irmãos e irmãs, Thiago Batista, Felipe Augusto, João de Queiroz, Gustavo Maia, Angeolino Pontes, Thaffarel Guedes, Arthur Felipe, Felipe Bidu, Brunoca Dantas, Raphael Vinicius, Arthur Lopes, Hélio Nunes, Luiz Fernando, Igor Juarez, Nelson Correia, Amanda Letícia, Karina Soares, Thalita Lucindo, Jessica Kelly, Paloma Benedita, Ana Claudia, Séfora Pereira, Letícia Patriota, Elaine Marques e tantos outros que tenho um carinho enorme.

Aos professores que contribuíram pra meu crescimento acadêmico, em especial ao meu orientador Raul Rosenhaim, Genaro Clericuzi e Sharline Florentino.

Enfim, a todos aqueles que eu tenho carinho e que sei que torcem por mim, um brinde a este momento.

“A distância faz ao amor aquilo que o vento faz ao fogo: apaga o pequeno, inflama o grande.”

(Roger Bussy-Rabutin)

RESUMO

A maioria das criações e respostas da humanidade circunda sempre uma problemática, e a cada dia é mais comum surgir um problema e, simultaneamente, uma solução. Visto isso, no que diz respeito ao tratamento de águas residuais, que sempre requer atenção devido ao crescente aumento na complexibilidade, novas metodologias, como os Processos Oxidativos Avançados, são estudadas e aprimoradas para suprir as necessidades de forma inovadora.

Os Processos Oxidativos Avançados, que consistem no uso do radical hidroxil para oxidar a matéria orgânica de efluentes, são atualmente considerados os meios mais eficazes na degradação de poluentes presentes em águas residuais e têm se destacado, além da eficiência no seu propósito, na viabilidade técnica e econômica para serem executados.

Diante disto, este trabalho teve como objetivo estudar processos que tem como base a oxidação avançada no tratamento de efluente contendo o pesticida Metomil. Os processos de fotólise, fotoquímico H_2O_2/UV e baseado no reagente Fenton (Foto-Fenton) foram utilizados para a degradação da matéria orgânica presente no leito e, depois, comparados para verificar a eficiência de cada um dos processos.

O processo utilizando do reagente Fenton teve melhor resultado, degradando 99,79% do pesticida Metomil em 30 minutos, enquanto os processos de fotólise e degradação fotoquímica H_2O_2/UV levaram, respectivamente, 50 e 35 minutos para poder degradar a mesma porcentagem do inseticida.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados, Metomil, Tratamento de efluentes.

ABSTRACT

Most of humanity's creations and responses always surround a problematic. With each passing day it is more common for a problem to come up and, simultaneously, a solution. Regarding wastewater treatment, which always requires attention due to its increasing complexity, new methodologies, such as Advanced Oxidative Processes, have been studied and improved to meet the needs in an innovative way.

The Advanced Oxidative Processes consist in the use of the hydroxyl radical to oxidize the organic matter present in effluents. They are currently considered the most efficient means in the degradation of pollutants present in wastewater and have been stood out, besides the efficiency in its purpose, for both technical and economical viability to be implemented.

The aim of this work was to study processes based on advanced oxidation in the treatment of effluents containing the pesticide Metomil. Different processes, such as photolysis, photochemical $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and the one based on the Fenton reagent (Photo-Fenton) were used in order to degrade the organic matter present in the bed and, then, compared to verify the efficiency of each one.

The process using the Fenton reagent had a better result, degrading 99.79% of the pesticide Metomil in 30 minutes, while photolysis and photochemical degradation $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ took 50 and 35 minutes, respectively, to degrade the same percentage of insecticide.

Keywords: Advanced Oxidative Processes, Metomil, Treatment of effluents.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1. GERAL.....	13
2.2. ESPECÍFICOS	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1. PESTICIDAS	14
3.1.1. Inseticidas	18
3.1.2. Metomil.....	20
3.2. PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADOS (POA's)	22
3.2.1. Processo da Fotólise.....	25
3.2.1.1. Processo H ₂ O ₂ /UV	26
3.2.1.2. Processo Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)	28
3.2.1.3. Processo Foto-Fenton (H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ /UV)	29
3.2.2. Processo de fotocatalise.....	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1. MATERIAIS	31
4.1.1. Reagentes.....	31
4.1.2. Solução pesticida Metomil.....	31
4.1.3. Equipamentos.....	32
4.2. MÉTODOS.....	33
4.2.1. Ensaio de degradação fotolítica.....	33
4.2.2. Ensaio de degradação com processo H ₂ O ₂ /UV.....	34
4.2.3. Ensaio de degradação com processo Foto-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV).....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1. DEGRADAÇÃO FOTOLÍTICA.....	36
5.2. DEGRADAÇÃO COM PROCESSO H ₂ O ₂ /UV.....	37
5.3. DEGRADAÇÃO COM PROCESSO FOTO-FENTON (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV).....	43

5.4. COMPARAÇÃO DA DEGRADAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS AVALIADOS.....	48
6. CONCLUSÕES.....	49
7. REFERÊNCIAS	50

1. INTRODUÇÃO

A água potável é um recurso natural único, escasso e indispensável para a manutenção da vida na terra. A demanda pela água a cada dia aumenta para os mais diversos usos, desde a higiene pessoal e alimentação, que são atividades básicas do nosso cotidiano, até indústrias e irrigação na agricultura, onde o uso é em grande quantidade.

O Brasil é um país que tem a agricultura como atividade mais forte pra movimentar o setor econômico, com isso, o uso de pesticidas é bastante difundido como forma de impedir a proliferação de pragas a fim de proteger o produto final. Contudo, existem inúmeras consequências indesejáveis relacionadas ao uso dos pesticidas, dentre essas podem ser citadas a presença de resíduos no solo, água e ar, nos tecidos vegetais e animais e, como decorrência destruição de microrganismos do solo, efeitos prejudiciais sobre organismos não-alvos, mortalidade de insetos benéficos e presença de resíduos em alimentos , além da contaminação ocupacional (DORES e DE-LAMONICA-FREIRE, 1999).

Os pesticidas podem entrar em contato com a água de inúmeras formas, mas a concentração da maioria dos pesticidas em água é baixa em parte devido ao fato de serem geralmente pouco solúveis em água e em parte devido ao efeito da diluição (HIGASHI, 1991). Isto, no entanto, não exclui a possibilidade de que concentrações muito altas venham a ocorrer após pesadas chuva, especialmente quando as áreas ao redor de um córrego tenham sido recentemente tratadas com altas doses de pesticidas (DORES e DE-LAMONICA-FREIRE, 2001).

A preocupação com os leitos de águas que podem estar poluídas com pesticidas é potencializada quando esta água é destinada ao consumo humano, por isso, no Brasil, a Resolução CNNPA nº 12, de 1978, revogada pela Portaria nº 1.469 de dezembro de 2000, diz que as águas para abastecimento público ou para consumo particular devem satisfazer a inúmeras características, dentre elas que não serão tolerados resíduos de pesticidas e outras substâncias estranhas.

Portanto, é de grande relevância métodos eficientes para tratar águas contaminadas com esses agentes químicos, com isso, vários estudos envolvendo

Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm sendo desenvolvidos, por se tratar de um método eficiente na remoção de poluentes orgânicos, com custo relativamente baixo e facilidade operacional (LANGE, ALVES, AMARAL e JÚNIOR, 2006).

Os Processos Oxidativos Avançados utilizam da geração de espécies altamente oxidantes, em geral radicais hidroxila, para promover uma degradação mais efetiva do poluente a ser tratado (BRITO e SILVA, 2012). Os radicais livres formados atacam o composto orgânico levando à sua oxidação completa, produzindo CO_2 e H_2O (MORAVIA, LANGE e AMARAL, 2011). O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é que geralmente é empregado para geração de radicais hidroxila, entretanto, é necessária a adição de ativadores, como sais de ferro, ozônio e/ou luz ultravioleta, para produzir a alta taxa de radicais requerida (BULL e ZEFF, 1991). Além de um oxidante eficiente, o peróxido de hidrogênio é seguro e de custo acessível, sendo utilizado há décadas em aplicações ambientais em todo o mundo (NEYENS e BAEYENS, 2003).

A utilização de sais de ferro (reagente Fenton) para a decomposição do peróxido de hidrogênio tem se mostrado o meio mais viável quando comparado com outros métodos de POA's, pois o sulfato de ferro, catalisador para que ocorra a decomposição, é facilmente obtido como resíduo de indústrias de aço. Além disso, o reagente Fenton dispõe da vantagem operacional em relação aos processos de ozonização e utilização de radiação ultravioleta, que, respectivamente, requerem gerador de O_3 e fonte UV (CHAMARRO, MARCO e ESPLUGAS, 2001).

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Estudar e comparar a diminuição da concentração do pesticida Metomil aplicando Processos Oxidativos Avançados (POA's).

2.2. ESPECÍFICOS

- Submeter o pesticida Metomil a lâmpada na região do ultravioleta;
- Submeter o pesticida Metomil ao processo de oxidação avançada H_2O_2/UV , sob diferentes condições operacionais H_2O_2 ;
- Submeter o pesticida Metomil ao processo de oxidação avançada $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ (Foto-Fenton), sob diferentes condições operacionais de Fenton;
- Comparar os resultados dos diferentes métodos e verificar a melhor eficiência.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. PESTICIDAS

Pesticidas, defensivos agrícolas, praguicidas, biocidas, agroquímicos, produtos fitofarmacêuticos, produtos fitossanitários ou agrotóxicos são designações genéricas para produtos químicos usados na agricultura e que são definidos segundo o Artigo 2º da Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989 como *produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou 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.*

Desse modo, podemos dizer que pesticidas são produtos, fabricados em laboratório ou de origem natural, usados para destruir pestes. Entende-se por “peste” qualquer animal, planta ou microrganismo que prolifera e vive em ambientes onde não são desejados (VILARINHO, 2011).

O homem tem empreendido luta constante contra as pestes que competem pelo alimento e são causas de transmissão de doenças (NUNES e RIBEIRO, 1999), e visto isso, a utilização de pesticidas tem aumentado nas últimas décadas e contribuído para o rendimento da colheita e o decréscimo nos custos de produção (PINHEIRO e ROSA, 2008). Por isso, os pesticidas ocupam posição singular dentre as substâncias químicas, pois são adicionados intencionalmente ao ambiente (DORES e DE-LAMONICA-FREIRE, 1999), apesar de representarem um risco em curto prazo para o meio ambiente e aqueles que o habitam.

Os pesticidas podem ser classificados de diferentes formas, dependendo da finalidade do grupo de organismo a ser controlado, da sua estrutura química, da sua toxicidade e da sua persistência.

Quanto ao grupo de organismos que controlam, os pesticidas podem ser classificados dependendo do propósito para os quais eles foram usados (MELNIKOV, 1971), e se dividem nos grupos apresentados pela Tabela 1:

Tabela 1 - Classificação dos agrotóxicos segundo os organismos que controlam.

<i>Grupo de Pesticidas</i>	<i>Peste Controlada</i>
Acaricidas	Ácaros
Avicidas	Aves
Bactericidas	Bactérias
Carrapaticidas	Carrapatos
Columbicidas	Pombos
Cupinidas	Cupins
Formicidas	Formigas
Fungicidas	Fungos
Herbicidas	Ervas daninhas
Inseticidas	Insetos
Larvicidas	Larvas
Molusquicidas	Moluscos
Nematicidas	Vermes
Piolhidas	Piolhos
Pisticidas	Peixes
Predacitas	Vertebrados
Pulguicidas	Pulgas
Raticidas	Roedores

Fonte: MELNIKOV, 1971.

No que diz respeito à estrutura química dos pesticidas podemos classificá-los em dois grandes grupos: orgânicos e inorgânicos.

Os pesticidas orgânicos apresentam átomos de carbono em sua estrutura e constituem o maior grupo de produtos com alta atividade fisiológica (SANCHES, SILVA, CAMPOS e VIEIRA) e está dividido em orgânicos de origem vegetal e

orgânicos de síntese. Os orgânicos de origem vegetal englobam produtos à base de nicotina, piretrina, sabatina e rotenona, principalmente. Enquanto os orgânicos sintéticos podem se dividir em quatro grupos:

- Clorados, que são compostos por um hidrocarboneto clorado que tem um ou mais anéis aromáticos, tal como, a dieldrina, aldrina, endrina e heptacloro;
- Clorofosforados, que por sua vez, possuem um éster de ácido fosfórico e outros ácidos à base de fósforo, em que um dos radicais da molécula possui também um ou mais átomo de cloro;
- Fosforados, que são compostos por um éster de ácido fosfórico e outros ácidos à base de fósforo;
- Carbamatos, que são formados por ésteres de ácido metilcarbônico ou dimetilcarbônico.

E os pesticidas inorgânicos são aqueles que são à base de arsênio, tálio, bário, nitrogênio, fósforo, cádmio, selênio, chumbo, cobre, mercúrio e zinco.

O estudo da toxicidade da substância é testado em laboratório, verificando variações de dosagens em uma população de animais experimentais e fazendo o estudo estatístico da dosagem necessária para matar 50% da população submetida aos testes, o chamado DL_{50} (dose letal para 50%). A DL_{50} é a expressão usada para uma toxicidade aguda (BOLAND, KOOMEN, JEUDE e OUDEJANS, 2005). Com base nisso, pode-se classificar os pesticidas pelo grau de toxicidade em quatro grupos, de acordo com a Tabela 2:

Tabela 2 – Classificação dos pesticidas pelo grau de toxicidade.

<i>Classe Toxicológica</i>	<i>Descrição</i>
Classe I Rótulo Vermelho	Produto no qual se encontram substâncias ou compostos químicos considerados altamente tóxicos para o ser humano. Pesticidas clorofosforados pertencem a classe, atuando sobre a enzima colinesterase que é fundamental para o sistema nervoso.
Classe II Rótulo Amarelo	Produto considerado medianamente tóxico para o ser humano. Pesticidas fosforados são representantes da classe, atuando no sistema nervoso interferindo nas transmissões dos impulsos nervosos.
Classe III Rótulo Azul	Produto considerado pouco tóxico para o ser humano. Pesticidas carbamatos pertencem a classe, atuando no sistema nervoso interferindo nas transmissões dos impulsos nervosos.
Classe IV Rótulo Verde	Produto considerado “não-tóxico” para o ser humano. Pesticidas organoclorados se encaixam na classe, causando efeitos patológicos no sistema nervoso em longo prazo.

Fonte: VILARINHO, 2011.

No que se refere a persistência, avalia-se o período no qual uma molécula de pesticida permaneça inalterada, isso é, a longevidade do produto (MELO,

BRITO, PETRERE, ANGELOTTI e MIGUEL, 2011)., sendo medida como tempo de meia vida ($T^{1/2}$) e determinada pelos processos de degradação biótica (biodegradação e metabolismo) e abiótica (hidrólises, fotólises e oxidação) (CALAMARI e BARG, 1993).

A classificação dos compostos químicos, quanto à sua persistência, é dada pela percentagem de desprendimento de $^{14}\text{CO}_2$, em 28 dias, é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Percentagem de desprendimento de $^{14}\text{CO}_2$ quanto à persistência.

<i>Natureza da Persistência</i>	<i>% Desprendimento</i>
Persistência Alta ($T^{1/2}$ acima de 180 dias)	0% a 1%
Persistência Média ($T^{1/2}$ entre 90 e 180 dias)	1% a 10%
Persistência Reduzida ($T^{1/2}$ entre 30 e 90 dias)	11% a 25%
Não Persistente ($T^{1/2}$ abaixo de 30 dias)	>25%

Fonte: IBAMA, 1990

No Brasil, o consumo de pesticidas tem crescido nos últimos anos e isso se deve ao aumento das áreas agrícolas mediante a necessidade de aumentar a produção de alimentos (MELO, BRITO, PETRERE, ANGELOTTI e MIGUEL, 2011), fazendo o Brasil ocupar atualmente o primeiro lugar no ranking mundial de consumo de agrotóxicos, fato que se deve bastante ao incentivo do governo ao conceder redução de 60% do ICMS (imposto relativo à circulação de mercadorias), isenção total do PIS/COFINS (contribuição para a Seguridade Social) e do IPI (Imposto sobre Produtos Industrializados) à produção e comércio dos pesticidas.

3.1.1. Inseticidas

Inseticida é um tipo de pesticida usado para controlar populações de insetos, destruindo ovos, larvas principalmente os insetos adultos, possuindo larga aplicabilidade na agricultura, indústria e, até mesmo, doméstica.

O desenvolvimento de inseticidas que permanecem ativos por períodos longos foi um dos mais importantes avanços no controle de insetos acontecidos no século XX. O primeiro inseticida de efeito prolongado, ou propriedade residual, foi o dicloro-difenil-tricloroetano (DDT), um organoclorado desenvolvido durante a Segunda Guerra Mundial, que, quando aplicado em paredes e tetos de casas, permanecia ativo contra os insetos por vários meses (ROZENDAAL, 1997).

Contudo, todos os pesticidas possuem certo grau de toxicidade para o homem e para outras espécies de plantas e animais, além disso, problemas associados ao comportamento desses compostos também existem (JÚNIOR, 2011).

Os inseticidas são classificados de acordo com características de cada um, permitindo estabelecer grupos afins com base na sua finalidade, persistência, deslocamento, modo de ação e à natureza química.

A finalidade do inseticida está intimamente ligada a idade do organismo, sendo subdividido em adulticida, no combate aos insetos adultos, larvicida, no combate às larvas dos insetos e ovicida, atuando nos ovos dos insetos (PICANÇO, 2010).

Quanto à persistência, os inseticidas são classificados segundo a meia vida, que é o tempo necessário, depois de aplicado, para que tenha sua eficácia reduzida à metade, podendo ser uma persistência curta, com meia vida até 90 dias; média, que varia de 91 a 180 dias ou longa, que possui uma meia vida maior de 180 dias (PICANÇO, 2010).

A classificação quanto ao deslocamento se refere ao deslocamento, propriamente dito, do praguicida no ambiente durante a sua meia vida, podendo ser pequeno (até 20 cm), médio (de 21 a 60 cm) ou grande (maior que 60 cm).

O modo de ação é o mecanismo utilizado pelo inseticida para entrar em contato com a praga e penetrar em seu sistema imunológico, seja por meio do contato, que vai ser resultante da absorção do tegumento do organismo alvo em borrações residuais ou espaciais, da ingestão, onde o praguicida age e penetra no organismo alvo através da via oral, ou fumigante, onde se alcança o organismo alvo na forma de vapor, através de suas vias respiratórias (PICANÇO, 2010).

E a classificação quanto à natureza química pode variar entre inseticidas inorgânicos e orgânicos. Os inorgânicos são produtos à base de arsênico, fluor, tálio, enxofre e dióxido de sílica, este obtido de fósseis de algas diatomáceas. As minúsculas partículas deste produto absorvem a camada protetora de cera que recobre o corpo dos insetos, provocando perda de água e consequente desidratação e morte entre dois e 14 dias após a exposição (OLIVEIRA, 2009).

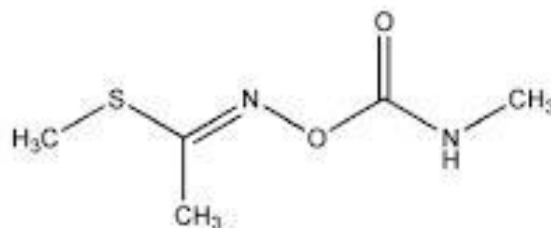
Os inseticidas orgânicos assim são denominados devido à presença do átomo de carbono na fórmula e constituem o grupo de maior importância. São divididos em sintéticos, ou seja, de modo artificial pela síntese de componentes orgânicos, compreendendo os organoclorados, organofosforados, carbamatos e clorofosforados; e os de origem natural, que provém das plantas e são conhecidos há muito tempo, existindo mais de 2.000 espécies botânicas, tal como o piretro, a nicotina e a rotenona (OLIVEIRA, 2009).

3.1.2. Metomil

O Metomil é um inseticida do grupo metilcarbamato de oxima utilizado no combate a pragas em diversos tipos de lavouras, sua forma de ação é através da inibição da enzima acetilcolinesterase (SANTOS, 2009).

Segundo a Resolução RE nº 2.182 de 06/08/2016 e a Resolução RE nº 111 de 13/01/2017, possui o nome químico S-metil N-(metilcarbamoloxi) tioacetamida, e fórmula bruta $C_5H_{10}N_2O_2S$ e fórmula estrutural conforme a Figura 1. Sua modalidade de emprego é de aplicação foliar nas culturas de algodão, arroz, batata, brócolis, café, couve, dendê, feijão, milho, repolho, soja, tomate e trigo, como mostra a Tabela 4, para os principais tipos de culturas.

Figura 1 – Fórmula estrutural do Metomil.



Fonte: GOOGLE IMAGENS.

Tabela 4 – Culturas e pragas onde é empregado o uso de Metomil.

<i>Cultura</i>	<i>Pragas</i>
Algodão	Pulgão-do-Algodeiro (<i>Aphis gossypii</i>) Tripes (<i>Frankliniella schultzei</i>) Tripes-do-prateamento (<i>Caliothrips brasiliensis</i>) Curuquerê (<i>Alabama argillacea</i>) Lagarta-das-maçãs (<i>Heliothis virescens</i>) Lagarta-mede-palmo (<i>Pseudoplusia includens</i>)
Batata	Pulgão-verde (<i>Myzus persicae</i>) Traça-da-batatinha (<i>Phthorimaea operculella</i>)
Couve Brócolis Repolho	Lagarta-do-couve (<i>Ascia monuste orseis</i>) Traça-das-crucíferas (<i>Plutella xylostella</i>) Pulgão (<i>Brevicoryne brassicae</i>)
Milho	Lagarta-do-cartucho (<i>Spodoptera frugiperda</i>)
Soja	Lagarta-rosa (<i>Agrotis ipsilon</i>) Lagarta-da-soja (<i>Anticarsia gemmatalis</i>) Lagarta-do-linho (<i>Pseudoplusia includens</i>) Lagarta-militar (<i>Spodoptera frugiperda</i>) Broca-da-axilas (<i>Epitonia aporema</i>)
Tomate	Broca-pequena-do-fruto (<i>Neoleucinodes elegantalis</i>) Tripes (<i>Frankliniella schultzei</i>) Pulgão-verde (<i>Myzus persicae</i>)

Trigo	Lagarta-do-trigo (<i>Pseudaletia adultera</i>) Lagarta-militar (<i>Spodoptera frugiperda</i>) Pulgão-verde-dos-cereais (<i>Rhopalosiphum graminum</i>)
-------	--

Fonte: DU PONTE LANNATE® BR

Por se tratar de um pesticida de classe toxicológica I, ou seja, extremamente tóxico, a exposição em humanos (acidentais ou intencionais) indicam que acidentes fatais podem ocorrer em doses tão baixas quanto 12 mg/kg. O Metomil inibe transitoriamente a enzima acetilcolinesterase através de sua fosforilação, impossibilitando-a de exercer sua função de hidrolisar o neurotransmissor acetilcolina em colina e ácido acético. Isso leva ao acúmulo de acetilcolina e, conseqüentemente, superestimulação das terminações nervosas, tornando inadequada a transmissão de seus estímulos às células musculares glandulares, ganglionares e do Sistema Nervoso Central (SNC) (MAPA, 2017).

Portanto, o uso do pesticida deve ser minucioso e obedecendo todas as normas de segurança que são descritas na bula, seguindo todos os procedimentos de aplicação, lavagem, armazenamento, devolução, transporte e destinação de embalagens vazias e restos de produtos impróprios para utilização ou em desuso.

3.2. PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADOS (POA's)

Os Processos de Oxidação Avançados são uma metodologia emergente e promissora para a degradação de poluentes orgânicos fortemente persistentes, refratários a outros tratamentos de remediação/descontaminação ambiental (DUARTE, 2016). Os POA's são baseados na geração de radicais livres, em especial o radical hidroxil (HO•) (FIOREZE, SANTOS e SCHMACHTENBERG, 2014). Estas espécies ativas reagem com as moléculas orgânicas rápida e indiscriminadamente, seja por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas (BRITTO e RANGEL, 2008). O resultado dessas reações é a formação de radicais orgânicos que reagem com

oxigênio, dando assim início a uma série de reações de degradação, que podem resultar em espécies inócuas, como CO₂ e H₂O, (TIBURTIUS e PERALTA-ZAMORA, 2004), como mostram as equações (1), (2) e (3):



O radical HO• é um oxidante extremamente potente (potencial de redução padrão de 2,80 V, como mostra a Tabela 5) e não seletivo, em que o tempo de reação é um milhão a um bilhão de vezes mais rápido que o ozônio e o peróxido de hidrogênio (DUARTE, 2016), por isso, o radical é induzido a formação, seja por meio da radiação ultravioleta (UV) ou por catalizadores, como íons metálicos ou semicondutores (NOGUEIRA, *et al* 2007).

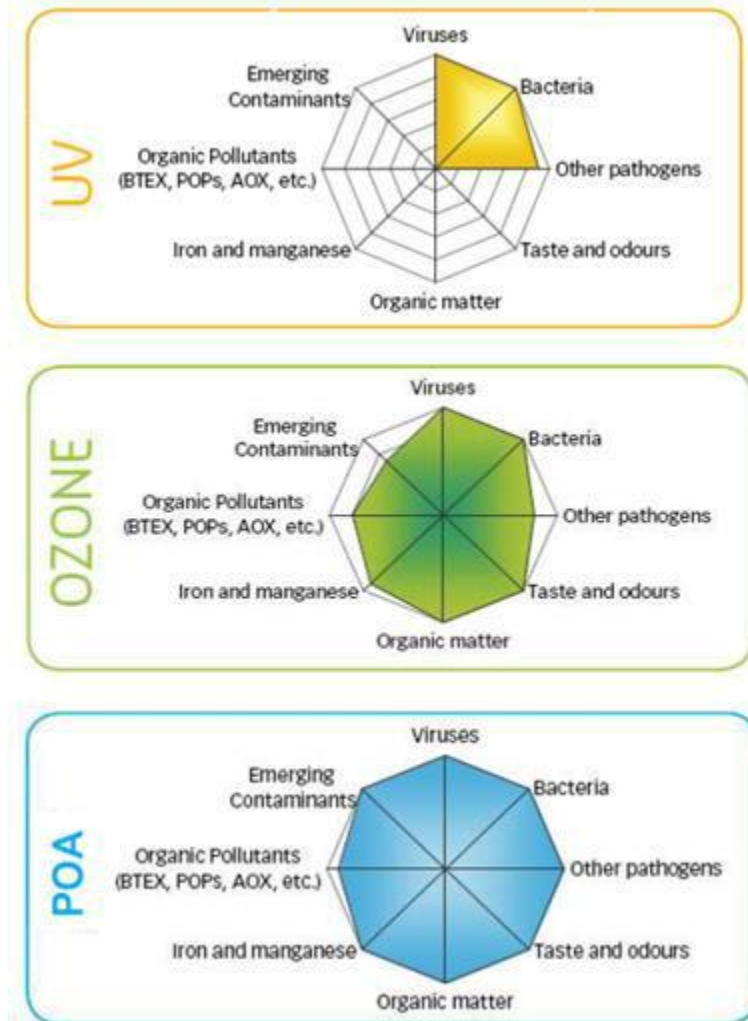
Tabela 5 – Potenciais de redução padrão de alguns agentes oxidantes.

<i>Espécie</i>	<i>E° (V, 25° C)</i>
Flúor	3,03
Radical hidroxil	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical hidroperoxil	1,70
Permanganato	1,68
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Ácido hipoiodoso	1,45
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Fonte: DUARTE, 2016

Os POA's apresentam diversas vantagens em relação aos outros métodos convencionais, como é possível analisar pela comparação apresentada na Figura 2, e isso se deve ao fato os poluentes não são meramente transferidos de uma fase para outra, sendo antes transformados quimicamente, conduzindo, em muitos casos, à degradação do poluente, além disso, são muito úteis para o tratamento de poluentes refratários resistentes a outros tratamentos, como processos biológicos. Também, são muito úteis para melhorar as propriedades organolépticas da água, ou para remover a cor de efluentes industriais de cor escura e, vale ressaltar, a versatilidade dos POA's é fortalecida justamente pela sua crescente pesquisa (DUARTE, 2016).

Figura 2 – Comparação de métodos convencionais com os POA's.



Fonte: Adaptado DUARTE, 2016.

Visto isso, percebe-se que a aplicação do UV tem que ser estudado, pois sozinho já tem uma aplicabilidade ampla. Além disso, vários processos de produção de radical hidroxil têm sido estudados também, com peróxido de hidrogênio e ozônio, além de sistemas combinados constituídos de oxidantes, adsorventes e catalisadores (ANDREOZZI e MAROTTA, 1999).

3.2.1. Processo da Fotólise

A fotólise é um processo fotoquímico empregado para degradar moléculas através da interação da matéria com absorção de energia luminosa. Dentre os métodos fotoquímicos, os Processos Oxidativos Avançados podem ser divididos em duas estratégias para a geração de radicais HO•, como mostrado na Tabela 6:

Tabela 6 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

<i>Processo</i>	<i>Homogêneo</i>	<i>Heterogêneo</i>
Com irradiação	O ₃ /UV	Fotocatálise Heterogênea (TiO ₂ /O ₂ /UV)
	H ₂ O ₂ /UV	
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	
	Foto-Fenton	
Sem irradiação	O ₃ /HO ⁻	O ₃ /Catalisador
	O ₃ /H ₂ O ₂	
	Reativo de Fenton	

Fonte: SOUZA, 2010

Na fotólise homogênea, soluções homogêneas contendo H₂O₂, O₃ ou uma combinação dos dois são submetidas à luz ultravioleta, enquanto na fotólise heterogênea, partícula coloidais de semicondutor, como o TiO₂, absorvem a luz ultravioleta gerando o radical HO• na interface da partícula/solução. Neste caso, a fotoexcitação é transferida para comprimentos de ondas maiores (com menor energia) pelo uso do semicondutor como fotorreceptor (PUC-Rio).

3.2.1.1. Processo H₂O₂/UV

O processo que combina o peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente. Isso ocorre pela grande produção de radicais hidroxil, que são altamente oxidantes (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). A produção do radical hidroxil envolve a cisão homolítica da molécula de peróxido, o que ocorre com a quebra de uma ligação sigma de elevada energia (MORAIS, 2005).



O emprego do peróxido de hidrogênio combinado com a radiação ultravioleta resulta numa reação indireta, muito mais eficiente devido ao fato que o potencial químico de oxidação do radical hidroxil é mais elevado que o do peróxido de hidrogênio molecular (FIOREZE, SANTOS e SCHMACHTENBERG, 2014), como pôde ser visualizado na Tabela 4. Mas existe a possibilidade tanto recombinação desses radicais, transformando-se em H_2O_2 novamente (Equação 5), como o peróxido de hidrogênio agir como capturador dos radicais (Equação 6).



A decomposição de vários poluentes orgânicos presentes em rejeitos industriais tem sido efetivamente verificada através da geração de radicais hidroxil utilizando peróxido de hidrogênio e radiação UV (SCHRANK, MOREIRA e SCHRODER, 2005), e as vantagens e desvantagens do método são apresentadas pela Tabela 7.

Tabela 7 – Vantagens e desvantagens do processo UV/ H_2O_2 .

<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>
Solubilidade do H_2O_2 em água. Geração de dois radicais HO^\bullet por molécula de H_2O_2 fotolisada. Estabilidade térmica. Procedimentos de operação simples Inexistência de problemas de transferência de massa.	Custo de processo. H_2O_2 funciona como um “capturador” de radicais hidroxil. Taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxil.

Fonte: FIOREZE, SANTOS e SCHMACHTENBERG, 2014.

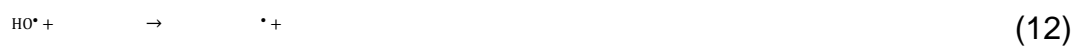
3.2.1.2. Processo Fenton (H₂O₂/Fe²⁺)

Como o peróxido de hidrogênio não absorve significativamente além de 300 nm, o processo UV/H₂O₂ por vezes não é adequado para o tratamento de águas residuais com uma elevada absorvância na gama UV e/ou elevada concentração de carbono orgânico total.

O reagente Fenton vem sendo extensivamente estudado nos últimos anos e tem sido considerada a técnica de melhor custo benefício entre os POA's (ENGLEHARDT *et al*, 2009). A reação de Fenton é aquela cuja geração de radicais hidroxil é feita por decomposição de H₂O₂ catalisada por Fe²⁺ em meio ácido (TEIXEIRA e JARDIM, 2004) e pode ser vista nas Equações (7), (8) e (9), além de reações paralelas, que estão representadas nas Equações (10), (11) e (12).



Esta reação é favorecida cineticamente, tendo uma constante $K = 76 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$ a 30 °C e pH igual a 3,0 (BRITO e SILVA, 2012). Porém, o H₂O₂ pode novamente atuar como sequestrador do radical hidroxil, formando o radical hidroperoxil que tem menos potencial de redução que o radical peroxil, prejudicando assim o processo de degradação (Equação 12) (NOGUEIRA, *et al* 2007).



A potencialidade do processo para o tratamento de efluentes se deve a simplicidade de sua aplicação, uma vez que a reação ocorre à temperatura e

pressão ambientes, não requer nenhum reagente ou equipamento especial e se aplica a grande variedade de compostos. (NOGUEIRA, *et al* 2007).

Uma consideração importante é que para o sucesso do tratamento baseado na reação Fenton é fundamental a otimização do processo através de seus fatores condicionantes, devendo-se desenvolver um estudo para os diferentes fatores que interferem no processo, com objetivo de se obter o melhor resultado analítico possível.

3.2.1.3. Processo Foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$)

O processo que combina a aplicação de radiação ultravioleta a uma reação de Fenton é chamada Foto-Fenton e pode produzir maior eficiência de degradação, pois a fotólise de peróxido de hidrogênio contribui para a aceleração na produção de $HO\cdot$ (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Tal processo foi descoberto quando percebeu que a irradiação do Reagente de Fenton provocava a fotorredução dos íons Fe^{3+} previamente formados, com geração de mais de um mol do radical hidroxil (Equação 13) (FIOREZE, SANTOS e SCHMACHTENBERG, 2014) e que o processo abrangente para a degradação de mais compostos orgânicos.

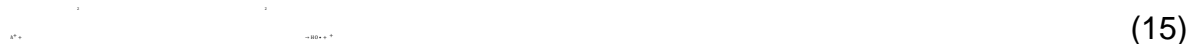


Uma vez que os processos Fenton e Foto-Fenton são catalisados por íons Fe^{2+}/Fe^{3+} e considerando que estes íons são hidrolisados formando hidróxidos insolúveis, o pH do meio tem papel importante nas reações envolvidas, o que consequentemente afeta a velocidade de degradação do composto orgânico (NOGUEIRA, *et al* 2007).

3.2.2. Processo de fotocatalise

Na fotocatalise a radiação UV é usada para excitar um catalisador metálico no estado sólido, criando cargas positivas e negativas na superfície do catalisador e o dióxido de titânio é o catalisador recomentado para a fotocatalise, devido à sua estabilidade em diferentes condições, ao seu elevado potencial na produção de radicais e da sua fácil disponibilidade e baixo custo (DUARTE, 2016).

A fotocatalise heterogênea consiste num processo onde uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Com o elétron promovido para a BC e com a lacuna (h^+) gerada na BV, são criados sítios redutores e oxidantes, que são capazes de catalisar reações químicas (Equação 14) (FREIRE *et al.*, 2000). Os potenciais adquiridos são suficientes para gerar radicais HO• a partir da molécula de água absorvidas na superfície do semicondutor (Equação 15), os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico.



A fotocatalise apresenta muitas vantagens comparada com outras técnicas de oxidação, no que se refere ao meio ambiente, devido à inércia dos produtos utilizados no processo e pela possibilidade do uso da luz solar como fonte de radiação ultravioleta (GRZECHULSKA e MORAWSKI, 2003). Além disso, diminui o consumo de energia elétrica e aumenta as taxas de reação, apesar da aplicação em escala industrial ainda não ser tão difundida.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Carvão Ativado, localizado no Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba (LCA/CT/UFPB).

4.1. MATERIAIS

4.1.1. Reagentes

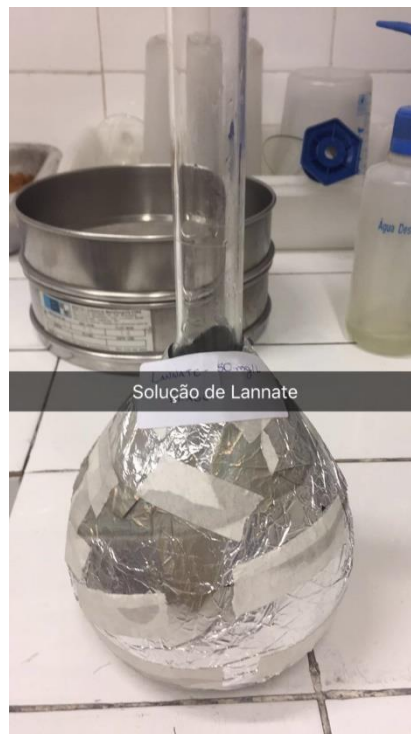
Em todos os ensaios e na preparação de solução foi utilizada água destilada e todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau de Pureza Analítico (P.A.), sendo eles:

- Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2);
- Sulfato de Ferro II ($FeSO_4$);
- Ácido Clorídrico (HCl).

4.1.2. Solução pesticida Metomil.

O pesticida Metomil foi adquirido no comércio local da cidade de João Pessoa, Paraíba, e de acordo com a bula do fabricante, a formulação contém uma concentração de 215 g/L do inseticida. Com base nisso, foi preparada uma solução padrão com concentração igual a 50 mg/L de Metomil para a realização de todos os teste subsequentes. A solução foi estocada e isolada ao máximo da ação luminosa, como mostra a Figura 3, com o intuito de minimizar qualquer erro gerado por degradação paralela que pudesse vir a acontecer. Uma curva de calibração foi preparada com a solução padrão para poder obter posteriores resultados a partir da mesma.

Figura 3 – Solução padrão de Metomil 50 mg/L devidamente isolada da luz ambiente.



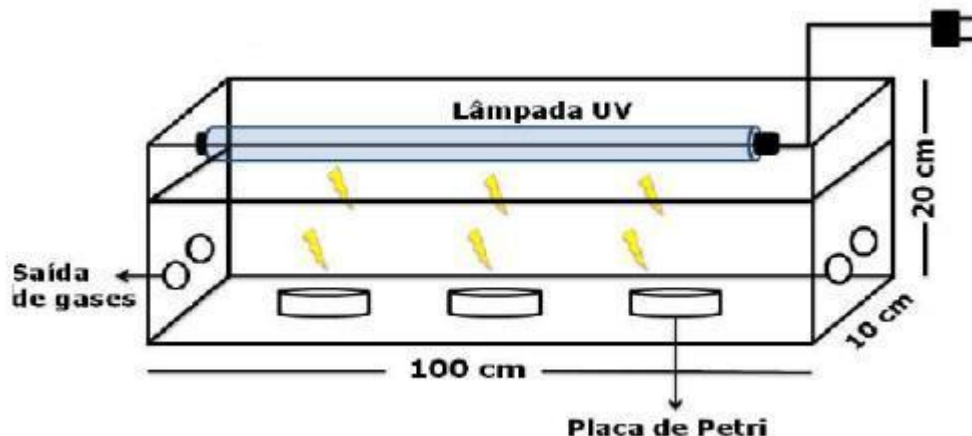
Fonte: AUTOR, 2017.

4.1.3. Equipamentos

Todos os equipamentos utilizados foram fornecidos pelo Laboratório de Carvão Ativado (LCA), e foram necessários estes para a realização dos experimentos:

- *Jar Test*;
- Lâmpada de UV;
- Fotorreator (Figura 4);
- Agitador magnético;
- Espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu UVmini 1240);
- Cubeta de Quartzo;
- Balança analítica (Shimadzu AX200).

Figura 4 – Esquema do Fotorreator Utilizado para os Experimentos.



Fonte: ROMANIUC, 2016.

O fotorreator para a realização de todos os experimentos segue o esquema apresentado na Figura 4, sendo utilizado o *Jar Test* com agitação magnética no lugar do que está sendo representado pelas Placas de Petri.

4.2. MÉTODOS

Foram utilizadas três formas diferentes para tratar um efluente contaminado com Metomil em escala laboratorial: primeiramente, degradação de leite em repouso submetido à ação da luz ultravioleta, por seguinte, degradação do leite em agitação branda a média submetido à ação da luz ultravioleta e na presença de H_2O_2 no leite e, por fim, a degradação do leite, novamente em agitação branda a média, submetido à ação da luz ultravioleta e na presença de H_2O_2/Fe^{2+} no leite, com pH ajustado para aproximadamente 3.

4.2.1. Ensaio de degradação fotolítica.

O ensaio de degradação com utilização apenas de raios ultravioletas foi realizado no fotorreator. O volume de 200 mL da solução padrão do leite com concentração de 50 mg.L^{-1} já previamente preparada foi colocada no Jar Test e

inserida no fotorreator para sofrer apenas a ação dos raios UV. O leite permaneceu estagnado, sem nenhuma agitação. Em intervalos de 5 minutos, eram retiradas alíquotas para analisar os efeitos sobre a concentração do pesticida ao longo do tempo.

4.2.2. Ensaio de degradação com processo H_2O_2/UV .

Os ensaios de degradação com utilização do Processo Oxidativo Avançado H_2O_2/UV foram realizados no fotorreator do LCA. Foram realizados quatro ensaios para essa situação, onde o volume de 200 mL do leite e sua concentração de 50 mg.L^{-1} de Metomil permaneceram constantes, variando de um teste para outro a concentração do agente oxidativo peróxido de hidrogênio a fim de verificar em qual situação vai fornecer uma degradação mais rápida e completa do pesticida.

Sempre utilizando um volume de H_2O_2 correspondente a 5% do leite, totalizando um volume igual a 10 mL, as concentrações utilizadas foram de 5 mg.L^{-1} , 10 mg.L^{-1} , 15 mg.L^{-1} e 20 mg.L^{-1} . Em todos os ensaios houve a presença da irradiação UV e em intervalos de 5 minutos eram retiradas alíquotas para analisar no espectrofotômetro os efeitos sobre a concentração do pesticida ao longo do tempo.

4.2.3. Ensaio de degradação com processo Foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$).

Os ensaios de degradação com utilização do Processo Oxidativo Avançado Foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$) foram realizados no fotorreator do LCA. Foram realizados quatro ensaios para essa situação, onde, mais uma vez, o volume de 200 mL do leite e sua concentração de 50 mg.L^{-1} de pesticida permaneceram constantes e, além disso, a concentração de H_2O_2 também permaneceu constante na concentração que melhor pôde se observar nos ensaios H_2O_2/UV e com um volume também constante de 5% do volume do leite (10mL).

A variável que alterou entre um teste e outro foi a concentração do íon metálico Fe^{2+} , utilizando concentrações de 5 mg.L^{-1} , 10 mg.L^{-1} , 15 mg.L^{-1} e 20 mg.L^{-1} . As diluições foram feitas a partir de uma solução padrão de FeSO_4 com concentração 20 mg.L^{-1} . Esta solução, assim como a solução padrão de Metomil, foi isolada da luz (Figura 5) para que não pudesse vir acontecer nenhum tipo de oxidação precoce.

Figura 5 - Solução padrão de FeSO_4 20 mg.L^{-1} devidamente isolada da luz ambiente.



Fonte: AUTOR, 2017

Além disso, para realizar os ensaios, o pH do leite é ajustado para aproximadamente 3 com auxílio de ácido clorídrico diluído. Na manipulação do pH do leite, para evitar degradação precoce do mesmo, a luz ambiente foi reduzida quase que totalmente, utilizando apenas em rápidos momentos uma lanterna para poder ter a constatação visual dos valores obtidos.

Em todos os ensaios houve a presença da irradiação UV e em intervalos de 5 minutos eram retiradas alíquotas para analisar os efeitos sobre a concentração do pesticida ao longo do tempo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos tópicos seguintes serão apresentados os resultados obtidos para a degradação de Metomil para cada um dos procedimentos adotados e, finalmente, comparar os métodos para averiguar qual teve um maior aproveitamento.

5.1. DEGRADAÇÃO FOTOLÍTICA

Nesse teste foi analisado o decaimento da concentração de Metomil no leite ao longo do tempo de exposição à irradiação UV. Os valores encontrados ao longo do tempo estão expostos na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores de redução da concentração inicial do Metomil (50 mg.L^{-1}) com degradação por irradiação UV.

<i>Tempo (min)</i>	<i>Concentração (mg.L^{-1})</i>
0	47,628
5	14,526
10	5,900
15	2,378
20	1,469
25	0,896
30	0,597
35	0,388
40	0,233
45	0,170
50	0,100

Fonte: AUTOR, 2017.

Pode-se perceber que a irradiação UV se mostrou eficiente na degradação do pesticida, obtendo depois de 50 minutos o percentual de 99,79% de Metomil degradado, o que pode ser considerado um resultado positivo, pois alcançou um percentual muito alto em um curto período de tempo, já que não teve adição de nenhum agente oxidante no leite. Analisando intervalos de tempo, percebe-se que nos 5 primeiros minutos já se obteve um decréscimo de 69,5% e que nos próximos 15 minutos outros 27,41% foram degradados, totalizando 96,91% logo nos primeiros minutos. Isso prova que a luz UV sozinha já é eficiente na formação de radicais livres que vão ocasionar a quebra de ligações químicas do Metomil, fazendo com que haja a produção de íons e, conseqüentemente, a queda na concentração do inseticida.

5.2. DEGRADAÇÃO COM PROCESSO H_2O_2/UV .

Nesse processo foram feitos os quatro testes para concentrações diferentes de peróxido de hidrogênio em condições constantes do leite contendo o pesticida. No primeiro teste foi utilizado um volume de 10 mL de agente oxidante numa concentração de 5 mg.L^{-1} , obtendo os seguintes resultados apresentados na Tabela 9 para a diminuição da concentração do pesticida no leite:

Tabela 9 - Valores de redução da concentração inicial do Metomil (50 mg.L^{-1}) com degradação por processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV } 5 \text{ mg.L}^{-1}$.

<i>Tempo (min)</i>	<i>Concentração (mg.L^{-1})</i>
0	47,592
5	15,272
10	4,887
15	2,164
20	1,181
25	0,704
30	0,347
35	0,175
40	0,148
45	0,100

Fonte: AUTOR, 2017.

Como era de se esperar, a degradação ocorreu conseguindo um aproveitamento de 99,78%, percentagem ótima para um intervalo de tempo curto, totalizando 45 minutos ao todo. Analisando o procedimento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV } 5 \text{ mg.L}^{-1}$, nos primeiros 5 minutos houve uma queda na concentração de Metomil no leito de 67,9% e nos próximos 15 minutos de mais 29,6%, totalizando 97,5% ao longo dos primeiros 20 minutos, restando apenas 2,26% que foram degradados rapidamente.

A eficiência se deve ao fato da luz UV atuar no peróxido de hidrogênio de forma a produzir o radical hidroxil, que tem um poder de oxidação mais elevado que o H_2O_2 , por possuir um potencial químico mais elevado, favorecendo o andamento mais rápido da degradação.

O segundo teste foi utilizado um volume de 10 mL com uma concentração de agente oxidante igual a 10 mg.L^{-1} , fornecendo os resultados mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores de redução da concentração inicial do Metomil (50 mg.L^{-1}) com degradação por processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 10 mg.L^{-1} .

<i>Tempo (min)</i>	<i>Concentração (mg.L^{-1})</i>
0	47,363
5	14,841
10	4,536
15	1,943
20	0,966
25	0,515
30	0,158
35	0,100

Fonte: AUTOR, 2017.

Novamente, os resultados foram favoráveis e a concentração do inseticida diminuiu 99,79%, sendo que nesse caso em um intervalo de tempo menor ainda, 35 minutos. Analisando os intervalos de tempo, nos 5 minutos iniciais houve uma queda de 68,66%, seguido de mais 27,23% nos próximos 10 minutos, chegando num valor de 95,89% nos primeiros 15 minutos de reação. O aumento da concentração de H_2O_2 comprovou, nesse caso, ser melhor pra eficiência do processo, pois aumentou a quantidade de radical hidroxil disponível para oxidar a matéria orgânica presente no leite.

No terceiro teste, aumentou-se a concentração de H_2O_2 para 15 mg.L^{-1} para verificar possíveis alterações na oxidação do pesticida Metomil. Os resultados para o ensaio estão contidos na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores de redução da concentração inicial do Metomil (50 mg.L^{-1}) com degradação por processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 15 mg.L^{-1} .

<i>Tempo (min)</i>	<i>Concentração (mg.L^{-1})</i>
0	47,308
5	14,538
10	4,501
15	1,868
20	0,905
25	0,428
30	0,131
35	0,100

Fonte: AUTOR, 2017.

A diminuição da concentração do pesticida, como já era de se esperar, foi excelente, atingindo 99,79% da matéria orgânica oxidada. Mais uma vez observando os 5 primeiros minutos, temos que 69,27% do Metomil foi degradado e que nos 10 minutos subsequentes mais 26,78% degradaram também, totalizando nesses 15 minutos um total 96,05% de decaimento na concentração inicial do leite contaminado. Nesse caso, o aumento da concentração não implicou em grande avanço, pois no mesmo intervalo de tempo teve uma melhora de apenas 0,16%. Isso pode implicar que o aumento da concentração não seja mais a variável determinante e que reações paralelas indesejáveis possam estar começando a influenciar no resultado da oxidação.

Por fim, o quarto e último teste para $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ utilizou uma concentração de 20 mg.L^{-1} do agente oxidante para verificar o comportamento da nova degradação e interpretar possíveis alterações. Os valores de concentração do pesticida Metomil ao longo do tempo são exibidos na Tabela 12.

Tabela 12 - Valores de redução da concentração inicial do Metomil (50 mg.L^{-1}) com degradação por processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 20 mg.L^{-1} .

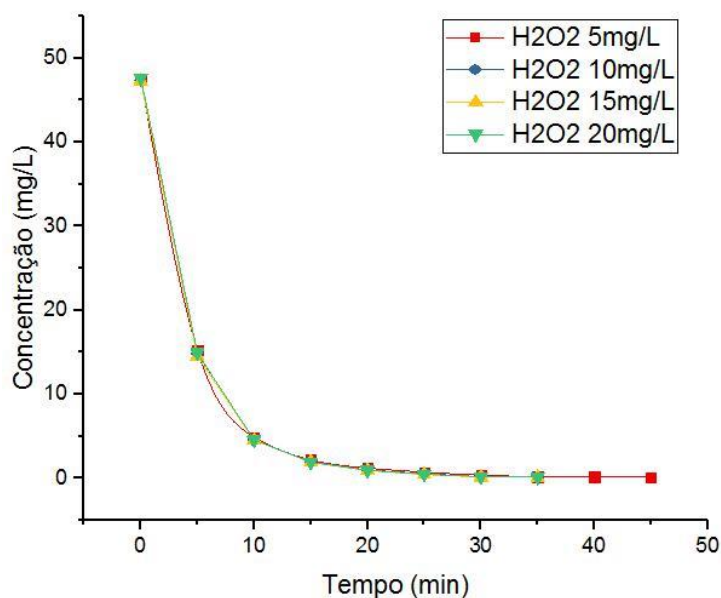
<i>Tempo (min)</i>	<i>Concentração (mg.L^{-1})</i>
0	47,686
5	14,927
10	4,540
15	1,913
20	0,941
25	0,467
30	0,179
35	0,100

Fonte: AUTOR, 2017.

A degradação ocorreu como de esperado, chegando a um percentual de 99,79% em 35 minutos de reação. Estudando agora os intervalos de tempo, os 5 minutos iniciais teve um decaimento da concentração do pesticida de 68,70% e nos próximos 10 minutos uma queda de mais 27,29%, totalizando nos primeiros 15 minutos uma percentagem de 95,99% de matéria orgânica oxidada. Isso implica que nessa altura o aumento da concentração não é, de fato, mais necessário, pois chegou a um ponto em que não vai mais causar diferenciação, pelo contrário, se continuar a saturar o leito com H_2O_2 mais concentrado em certo momento ele vai reagir com o $\text{HO}\cdot$ e formar o radical hidroperoxil, que tem um potencial químico muito baixo em relação às outras espécies presentes e vai ocasionar uma diminuição na oxidação do material orgânico e tornar o Processo Oxidativo Avançado muito menos eficiente.

Com todos os testes para a degradação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ realizados, a Figura 6 mostra uma comparação entre esses resultados, podendo assim, fazer uma análise mais crítica com os dados obtidos para este método.

Figura 6 – Comparação entre os resultados da análise da degradação via H₂O₂/UV com as diferentes concentrações.



Fonte: AUTOR, 2017.

Ao colocar todos os resultados em um só gráfico, duas observações ficam claras: em um primeiro momento, mudança significativa ocorreu apenas na variação do primeiro para o segundo ensaio, ou seja, o aumento da concentração de 5 mg.L⁻¹ para 10 mg.L⁻¹ melhorou a eficiência da oxidação, pois aquilo que havia levado 45 minutos em uma primeira instância, passou a ocorrer em 35 minutos para chegar no mesmo aproveitamento; em um segundo momento, a variação entre o segundo (10 mg.L⁻¹), o terceiro (15 mg.L⁻¹) e o quarto (20 mg.L⁻¹) ensaio quase não surtiu diferença, tanto que as linhas no gráfico quase que ficam indistinguíveis, mostrando que em determinado ponto, a saturação da concentração de H₂O₂ começa a não contribuir para a melhoria da degradação, podendo até começar a mostrar efeitos contrários, como foi levemente perceptível no teste realizado com concentração de agente oxidante igual a 20 mg.L⁻¹.

Essa comparação ressalta o fato da necessidade de haver um estudo para que as melhores condições sejam otimizadas e evitar perda de reagentes principalmente no que diz respeito à aplicação em grande escala.

5.3. DEGRADAÇÃO COM PROCESSO FOTO-FENTON ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).

Nesse processo foram feitos quatro testes diferentes. As variáveis que permaneceram constantes entre eles foram o volume do leite contendo Metomil de 200 mL e com a concentração do inseticida igual a 50 mg.L^{-1} . Além disso, a concentração do agente oxidante H_2O_2 foi fixada em 10 mg.L^{-1} baseado em resultados obtidos na degradação com processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e o volume adicionado correspondente a 5% do volume do leite, ou seja, 10 mL.

Para todos os teste o pH do leite foi ajustado previamente para aproximadamente 3, por meio da adição de uma solução ácida diluída e leitura do pH via papel indicador.

A adição da solução que vai fornecer o íon Fe^{2+} foi preparada a partir da diluição do FeSO_4 . Os testes foram feitos variando a concentração de FeSO_4 adicionado, sempre em um volume correspondente a 5% do volume do leite, logo, 10 mL. As concentrações utilizadas foram análogas ao processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, 5 mg.L^{-1} , 10 mg.L^{-1} , 15 mg.L^{-1} e 20 mg.L^{-1} de FeSO_4 .

Os valores encontrados no primeiro teste para a concentração de 5 mg.L^{-1} estão explicitados na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores de redução da concentração inicial do Metomil (50 mg.L^{-1}) com degradação por processo Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) 5 mg.L^{-1} de FeSO_4 .

<i>Tempo (min)</i>	<i>Concentração (mg.L^{-1})</i>
0	47,813
5	14,471
10	4,918
15	2,298
20	1,125
25	0,548
30	0,222
35	0,100

Fonte: AUTOR, 2017.

A oxidação ocorreu de forma esperada pela eficiência que obteve, apresentando uma degradação total de 99,79%, sendo que apenas em 5 minutos já obteve um percentual de 69,73% de matéria oxidada e nos próximos 15 minutos um acréscimo de mais 27,92%, fornecendo em 20 minutos de reação 97,65% de Metomil degradado. A concentração mínima no leito ocorreu depois de 35 minutos. Nesse caso, o H_2O_2 teve duas grandes fontes para a formação do radical hidroxil: a irradiação UV e o íon Fe^{2+} , implicando que a tendência desse Processo Oxidativo Avançado é promover um grau de oxidação maior quanto comparado aos métodos anteriormente testados. Em rápida comparação com o procedimento H_2O_2/UV , esse teste não superou as expectativas preliminares, pois em certos momentos teve desempenho até abaixo, demonstrando seu poder oxidativo nos últimos minutos, quando não teve uma desaceleração aguda, justamente pela quantidade de $HO\cdot$ disponível, até chegar à concentração mínima.

No segundo teste, aumentou a concentração de $FeSO_4$ para 10 mg.L^{-1} , a fim de verificar possíveis mudanças. A Tabela 14 mostra os resultados obtidos para o procedimento realizado.

Tabela 14 - Valores de redução da concentração inicial do Metomil (50 mg.L^{-1}) com degradação por processo Foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$) 10 mg.L^{-1} de $FeSO_4$.

<i>Tempo (min)</i>	<i>Concentração (mg.L⁻¹)</i>
0	47,637
5	13,749
10	4,413
15	1,854
20	0,856
25	0,303
30	0,100

Fonte: AUTOR, 2017.

Nesse teste, a redução da concentração do inseticida teve um comportamento muito melhor, a degradação ocorreu mais eficientemente como era de se esperar para o POA em questão. Obteve, 99,79% de matéria orgânica oxidada, sendo 71,14% degradado nos 5 primeiros minutos e mais 24,97% no próximos 10 minutos, totalizando em 15 minutos de 96,11% de Metomil oxidado. Para a atual configuração, o Foto-Fenton se mostrou totalmente positivo, demonstrando na prática números condizentes com o potencial do processo, fornecendo eficiente e alto aproveitamento em curto intervalo de tempo.

Para o terceiro teste, mais uma vez a concentração de FeSO_4 foi variada, agora o valor usado foi de 15 mg.L^{-1} . A Tabela 15 exhibe os resultados obtidos ao fim da degradação do pesticida.

Tabela 15 - Valores de redução da concentração inicial do Metomil (50 mg.L^{-1}) com degradação por processo Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) 15 mg.L^{-1} de FeSO_4 .

<i>Tempo (min)</i>	<i>Concentração (mg.L^{-1})</i>
0	47,603
5	13,059
10	4,121
15	1,716
20	0,763
25	0,271
30	0,100

Fonte: AUTOR, 2017.

Mais uma vez o processo apresentou resultados favoráveis, o aumento da concentração revelou rápida melhoria na degradação do Metomil. Apesar da melhora no desempenho, isso pode indicar que a concentração de saturação está próxima, já que a diferença não se fez tão grande.

Nesse ensaio, a degradação atingiu um total de 99,79% do pesticida, sendo que nos 5 minutos inicial esse número já chegou a 72,57%, nos próximos 10 minutos mais 23,82%, dando um total de 96,39% nos 15 minutos iniciais, que

equivaleu a metade do tempo da reação completa. Mais uma vez, mostra o potencial do Foto-Fenton, que atingiu valores significativos em curto intervalo de tempo, demonstrando, novamente, sua importância.

Por fim, o quarto e último ensaio foi realizado com uma concentração de 20 mg.L⁻¹ de FeSO₄, a fim de verificar qualquer nova alteração. Os resultados obtidos após fazer teste estão dispostos na Tabela 16.

Tabela 16 - Valores de redução da concentração inicial do Metomil (50 mg.L⁻¹) com degradação por processo Foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV) 20 mg.L⁻¹ de FeSO₄.

<i>Tempo (min)</i>	<i>Concentração (mg.L⁻¹)</i>
0	47,411
5	14,029
10	4,678
15	2,026
20	0,969
25	0,393
30	0,154
35	0,100

Fonte: AUTOR, 2017.

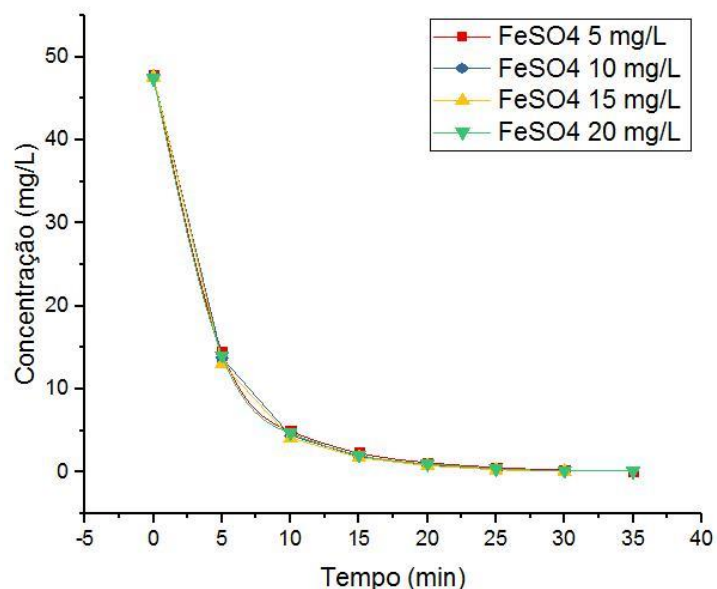
A provável tendência ocorreu nesse teste: a degradação foi prejudicada pelos excessos. A oxidação ocorreu, mas com uma menor eficiência, isso se deve porque a formação de radicais hidroxil ocorreu, mas o excesso implicou na formação de peróxido de hidrogênio novamente e este, por sua, pode funcionar como um capturador de radical hidroxil e formar o radical hidroperóxil, e ambos, H₂O₂ e hidroperóxil, possuem potencial químico baixo, fazendo com que o desempenho do Processo Oxidativo Avançado caia rapidamente.

Analisando os resultados, temos que houve 99,79% de Metomil degradado, onde nos 5 primeiros minutos alcançou uma marca de 70,41% e mais 27,55% nos próximos 15 minutos, dando um total de 97,96% nos 20 primeiros minutos, percentagem quase que equivalente ao primeiro teste, demonstrando

como o excesso de concentração prejudicou no andamento da oxidação da matéria orgânica.

Ao fim de todos os testes com o processo Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), a Figura 7 mostra uma comparação entre esses resultados, podendo assim, fazer uma análise mais crítica com os dados obtidos para este método.

Figura 7 – Comparação entre os resultados da análise da degradação via Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) com as diferentes concentrações.



Fonte: AUTOR, 2017.

Ao colocar todos os resultados nesse gráfico de comparação, podemos afirmar que o aumento da concentração de FeSO_4 é uma ferramenta para aumentar a eficiência num processo de Foto-Fenton, contanto que exista o conhecimento que o aumento em dado ponto vai saturar o meio e ocasionar uma baixa nessa eficiência. É visível que o aumento da concentração de 5 mg.L^{-1} para 10 mg.L^{-1} de FeSO_4 promoveu um aumento no potencial de oxidação, que é justamente o que se busca para otimizar o processo. O aumento de 10 mg.L^{-1} para 15 mg.L^{-1} de FeSO_4 teve uma melhora muito pequena no potencial oxidativos, tanto que é difícil distinguir as curvas no gráfico. Por fim, o aumento de 15 mg.L^{-1} para 20 mg.L^{-1} de FeSO_4 apresentou uma queda significativa na

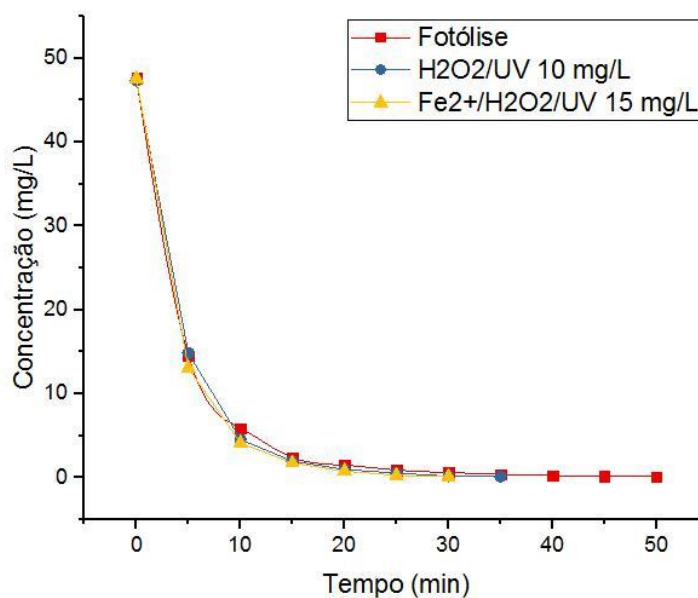
eficiência da degradação do sistema, pois o leito saturou e reações paralelas acabaram por prejudicar o andamento da reação pretendida.

5.4. COMPARAÇÃO DA DEGRADAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS AVALIADOS.

A fotólise e os Processos Oxidativos Avançados $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ apresentaram bons resultados no que foi proposto, conseguindo em todos os casos degradar o Metomil até uma concentração quase que zero. Mas cabe fazer uma comparação entre os três diferentes métodos para verificar se o desempenho foi conforme era esperado e relatado pela literatura.

Para isso, a comparação é feita utilizando os dados da fotólise, os dados do teste $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 10 mg.L^{-1} , que pode ser considerado o melhor ensaio dentre o POA $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (apesar da similaridade com o teste $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 15 mg.L^{-1}) e os dados do teste $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 15 mg.L^{-1} , que foi o ensaio com melhores resultados para o POA Foto-Fenton. A Figura 8 mostra como ficou o gráfico comparativo.

Figura 8 – Comparação da eficiência entre a Fotólise, o $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e o Foto-Fenton.



Fonte: AUTOR, 2017.

Os resultados foram coerentes com a literatura, provando que os Processos Oxidativos Avançados são mais eficientes no tratamento da matéria orgânica em efluentes, mostrando que nas condições operacionais corretas o Foto-Fenton é mais eficiente que o H_2O_2/UV , que por sua vez, é mais eficiente que a fotólise. Contudo, esse fator é limitado, já que a diferença de tempo entre os métodos foi pouca, e observando o gráfico, percebemos que todos possuem o comportamento muito similar, logo, essa rápida eficiência não tem uma dimensão de validade para uma aplicação em maior escala, visto que, na fotólise não há gasto com soluções de H_2O_2 ou $FeSO_4$, ou seja, para a degradação do pesticida Metomil, o tratamento com irradiação ultravioleta é o mais indicado.

6. CONCLUSÕES

O uso da Fotólise e dos Processos Oxidativos Avançados foram eficientes para a remoção do inseticida Metomil dos efluentes, cada método de uma forma e abordagem diferente, mas todos alcançando resultados positivos.

A aplicação dos Processos Oxidativos Avançados para a degradação do Metomil, por sua vez, não se faz tão interessante, visto que, o tratamento por irradiação ultravioleta teve desempenho similar, e sendo um método que não faz uso de soluções químicas, se mostra o mais indicado para este caso, já que não vai gerar nenhum gasto sobressalente.

Além disso, o estudo comprovou que é necessário testes para obter a melhor combinação de concentração para conseguir as melhores condições operacionais e, conseqüentemente, uma maior percentagem de remoção do pesticida no menor intervalo de tempo possível.

Portanto, o aprimoramento e emprego dos Processos Oxidativos Avançados na desinfecção de águas e efluentes é promissor, sendo necessária a aplicação de pesquisas mais abrangentes na área e, finalmente, colocar em prática em sistemas reais.

7. REFERÊNCIAS

ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R.; J. Harzard. Mater, 1999.

BOLAND, J.; KOOMEN, I.; JEUDE, J.L.; OUDEJANS, J. Tradução: Pesticidas: compostos, usos e perigos; Fundação Agromisa, Wageningen, 2005.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativos avançado e sua aplicação ambiental. Revista Eletrônica de Engenharia Civil, 2012.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. Química Nova, 2008.

BULL R.A.; ZEFF, J. D. Hydrogen Peroxide in Advanced Oxidation Process for Treatment of Industrial Process and Contaminated Groundwater. In: ECKENFELDER, W. W.; BOWERS, A. R.; ROTH, J. A. Chemical Oxidation: Technologies for the Nineties. Lancaster: Technomic, 1991.

CALAMARI, D.; BARG, U. Harzard assessment of agricultural chemicals by simple simulation models. In: PREVENTION OF WATER POLLUTION BY AGRICULTURE AND RELATED ACTIVITIES, Santiago, Chile, 1992.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability. Water Research, 2001.

DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas: vias de contaminação e dinâmica dos pesticidas no ambiente aquático. Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente, Curitiba, 1999.

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

DUARTE, E. Processos de oxidação avançados (POA) – Tratamento de água/água residual. Química Ambiental, 2016.

ENGLEHARDT, J. D.; DENG, Y.; MEEROFF, D.; LEGRENZI, Y.; MOGNOL, J.; POLAR, J.; Technical Report; University of Florida, EUA, 2006.

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. Universidade de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2014.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas técnicas para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. Química Nova, 2000.

GRZECHULSKA, J.; MORAWSKI, A. W.; 18 th North American Catalysis Society Meeting, México, 2003.

HIGASHI, K. Relatório do XV Encontro Nacional de Analistas de Resíduos de Pesticidas, (São Paulo) 1991.

IBAMA. Manual de teste para avaliação de ecotoxicidade de agentes químicos. Brasil, DF, 1990.

JÚNIOR, R. S. O. Biologia e manejo de plantas daninhas - Introdução ao controle químico. Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2011.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; JÚNIOR, W. R. M. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente Fenton. Engenharia Sanitária Ambiental, 2006.

MAPA; DU PONT Lannate® BR, Registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA sob nº 1238603, 2017.

MELNIKOV, N. N.: Chemistry of Pesticides. Edited by Francis A. Gunther and Jane Davies Gunther, translated from the Russian by Ruth L. Busbey. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1971.

MELO, R. F.; BRITO, L. T. L.; PETRERE, V. G.; ANGELOTTI, F.; MIGUEL, A. A. Pesticidas e seus impactos no ambiente. 2011.

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. 2005. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, 2005.

MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagent de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. Química Nova, 2011.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique. Journal of Harzadous Materials, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. Da; VILLA, R. D. fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. Química Nova, 2007.

NUNES, G. S.; RIBEIRO, M. L. Pesticidas: Uso, legislação e controle. Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente, Curitiba, 1999

OLIVEIRA, J. V. Inseticidas. Universidade Federal Rural do Pernambuco, 2009.

PICANÇO, M. C. Entomologia. Universidade Federal de Viçosa, 2010.

PINHEIRO, A.; ROSA, F. C. Classificação dos pesticidas usados na bacia hidrográfica do Itajaí (SC) quanto ao risco de degradação do recursos hídricos. Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente, Curitiba, 2008.

PUC-Rio, Processos Oxidativos Avançados – capítulo 5, Certificação Digital N° 9924929\CA.

Resolução CNNPA n° 12, 1978. Revogada pela Portaria n° 1.469, 2000.

RESOLUÇÃO RE N° 111, ANVISA, 2017.

RESOLUÇÃO RE N° 2.182, ANVISA, 2015;

ROMANIUC, G. A. Tratamento de efluentes industriais por processos de oxidação avançada por H₂O₂/UV e H₂O₂/UV-Led para fins de reuso. João Pessoa, 2016.

ROZENDAAL, JA. Vector control methods for use by individuals and communities. Geneve: World Health Organization; 1997.

SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. P.; CAMPOS, S.; VIEIRA, E. M. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente, Curitiba, 2003.

SANTOS, P. I. M. dos; Avaliação da toxicidade aguda do inseticida metomil e o seu efeito sobre a atividade da acetilcolinesterase do peixe Danio rerio UFRN 2009.

SCHRANK, S.G.; JOSE, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M.; SCHRODER, H.F. Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment oftannery wastewaters. Chemosphere, 2005.

SOUZA, B. M. de. Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados – conceitos teóricos. Campinas, 2004.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; Quim. Nova, 2004.

VIDAL, R. A. Herbicidas: mecanismos de ação e resistência de plantas. Porto Alegre, 1997.

VILARINHO, F. Pesticidas, Instituto Nacional de Saúde, 2011.