

2

Revisão Bibliográfica

2.1

Histórico dos pesticidas

A ação de alguns compostos inorgânicos com propriedades pesticidas é conhecida há muito tempo. Assim, por exemplo, as aplicações de compostos sulfurados (antes do século XI), derivados do arsênio (século XVII), cloreto de mercúrio (século XVIII) e sais de cobre (século XIX) foram práticas habituais. Por outro lado, a utilização de compostos orgânicos era reduzida basicamente à aplicação de inseticidas naturais, como por exemplo, a nicotina (século XVII), a rotenona ou o *pyretrum* (extraído da flor do crisântemo), estes últimos na segunda metade do século XIX (NUNES e RIBEIRO, 1999).

Em 1930, ocorreu a introdução dos primeiros pesticidas orgânicos sintéticos, os alquiltiocinatos. O primeiro a demonstrar ampla eficiência inseticida foi o diclorodifenil-tricloroetano, o DDT, sintetizado em 1939 por Muller e manufaturado em 1943. Posteriormente, outros compostos organoclorados foram sintetizados e utilizados durante algumas décadas. A partir daí, tem sido verificada a contínua incorporação de novos compostos, cada vez mais eficazes e seletivos (NUNES e RIBEIRO, 1999).

Ainda segundo Nunes e Ribeiro (1999), o consumo de pesticidas no Brasil cresce cada vez mais, sendo que fatores como a falta de informação básica por parte dos agricultores, além da utilização de equipamentos obsoletos que levam grande parte dos trabalhadores rurais a pulverizar mais pesticida que o necessário, contribuem para o aumento do consumo.

2.1.1

Definição e classificação

Legalmente, no Brasil, os pesticidas usados em atividades agrosilvopastoris são denominados de agrotóxicos e afins (RIEDER et al., 2004).

Pesticidas são substâncias químicas ou biológicas usadas para matar ou controlar pragas (WAXMAN, 1998).

A legislação brasileira adotou e definiu o termo pesticida (Lei 7.802/89 e Decretos 98.816/90 e 4.074/2002) da seguinte forma: *Entende-se por pesticidas as substâncias, ou misturas de substâncias, de natureza química quando destinadas a prevenir, destruir ou repelir, direta ou indiretamente, qualquer forma de agente patogênico ou de vida animal ou vegetal, que seja nociva às plantas e animais úteis, seus produtos e subprodutos e ao homem* (SPADOTTO, et al. 2004).

Segundo Waxman (1998), os pesticidas comerciais são formulações cujo componente principal é chamado de ingrediente ativo. Um produto particular poderia conter mais de um ingrediente ativo. Os ingredientes são raramente aplicados em sua forma pura. Eles são geralmente misturados com ingredientes inertes de forma que se possa ter um controle mais conveniente, tornando sua aplicação mais fácil e eficiente. Esta mistura de ingredientes, ativo e inerte é chamada de pesticida formulado.

Há muitas formas de classificar os pesticidas, entre elas: quanto ao grupo de organismos que controlam, ao modo de ação, à persistência, ao deslocamento, à duração do efeito do tratamento, à toxicidade e ao grupo químico.

2.1.1.1

Quanto ao grupo de organismos que controlam

Melkinov (1971) classificou os pesticidas, dependendo do propósito para os quais eles são usados, nos seguintes grupos: Acaricidas, avicidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas, entre outros (Tabela 1).

Tabela 1 – Classificação dos pesticidas segundo o organismo que controlam
MELKINOV (1971)

Grupo de Pesticidas	Peste controlada
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	Peixe
Predacidas	Vertebrados
Purguicidas	Pulgas
Raticidas	Roedores

2.1.1.2

Quanto ao modo de ação

De acordo com dados de documentos técnicos de segurança da superintendência de controle de endemias do estado de São Paulo (SUCEN-SP), 2002, os pesticidas podem ser classificados quanto ao modo de ação em:

- Contato: resultante da absorção pelo tegumento do organismo alvo em borrifações residuais ou espaciais;
- Ingestão: o pesticida age e penetra no organismo alvo através da via oral;
- Fumegante: alcança o organismo alvo na forma de vapor através de suas vias respiratórias.

Convém salientar que alguns pesticidas possuem múltiplos mecanismos de ação.

2.1.1.3 Quanto à persistência

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

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

2.1.1.4 Quanto ao deslocamento

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

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

2.1.1.5 Quanto à duração do efeito do tratamento

Quanto à duração do efeito do tratamento com pesticidas, pode-se ter de acordo com dados da SUCEN, 2002:

- Efeito residual: o ingrediente ativo aplicado num determinado local permanece em dosagem letal para um organismo alvo por um tempo prolongado (algumas semanas ou meses);
- Efeito instantâneo: logo que aplicado, o efeito é imediato sobre o organismo que se quer combater.

2.1.1.6**Quanto à toxicidade**

Segundo a Organização Mundial da Saúde esta é a classificação mais recomendada e geralmente usada (Tabela 2). É baseada principalmente na toxicidade aguda oral e dérmica para ratos, onde o valor da Dose letal (DL_{50}) de um composto é o valor estimado da dose necessária em mg/kg de peso corpóreo, que irá causar morte em 50% dos animais em experimentação.

Tabela 2 – Classificação dos pesticidas pelo grau de toxicidade

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

2.1.1.7**Quanto ao grupo químico**

Quanto ao grupo químico os pesticidas são classificados segundo a Tabela

3.

Tabela 3 – Classificação dos pesticidas segundo o grupo químico e seus exemplos

Grupo Químico	Exemplos
<i>Inseticidas</i>	
Hidrocarbonetos clorados Organoclorados Carbamatos Piretro	Aldrin, clorodane, heptacloro, toxafene Diazinon, dissulfoton, paration, malation Carbaril, carbofuram, metomil Piretrin
<i>Fungicidas</i>	
Tiocarbamatos Mercuriais	Ferbam, maneb Cerasan
<i>Herbicidas</i>	
Ácidos fenoxialquílicos Triazinas Feniluréias Ácidos alifáticos Carbamatos Dinitroanilinas Dipiridilas Amidos Benzóicos	2,4-D, 2,4,5-T, MPCA Atrazina, simazina, propazina Diuron, linuron, fluometuron Dalapon Butilato, vermolato Paquat, diquat Alacloro, propacloro, propanil, alanap Amiben, dicambra

2.2

Legislação e limites

No Brasil, a fixação dos valores de referência é feita pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, mediante portarias que são publicadas em Diário Oficial. Tais portarias estabelecem os valores de limites máximos de resíduos (LMR), as culturas para os quais o princípio ativo é liberado, as formas de aplicação e o tempo de carência, isto é, o tempo estabelecido entre a aplicação do produto e a colheita do alimento.

De acordo com o Artigo 14 da Portaria MS nº 518, de 25 de março de 2004, a água potável deve estar em conformidade com o padrão de substâncias químicas

que representam risco à saúde. A atrazina apresenta o valor máximo permitido de 2µg/L.

Em relação à Resolução CONAMA nº 357, de 2005 e 2008, do Conselho Nacional do Meio Ambiente, a atrazina também apresenta o valor máximo de 2µg/L para águas doces de classe 1.

2.3

Atrazina

A atrazina, nome comum para 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina, com massa molecular de 215,68 g/mol, é um herbicida seletivo utilizado no controle pré e pós-emergente de ervas daninhas, principalmente em culturas de milho, cana-de-açúcar e sorgo (SANCHES, 2003).

Devido ao seu uso intenso, baixa reatividade e solubilidade, a atrazina é comumente detectada no monitoramento de solos e águas subterrâneas. Seus resíduos e metabólitos podem ser encontrados nesses locais após longo tempo de aplicação, pois seu tempo de vida médio varia de 20 até mais de 100 dias (COUTINHO et al., 2005).

É um herbicida da família das s-triazinas, na qual se incluem compostos que apresentam na sua estrutura química um anel aromático hexamérico, simétrico, constituído por três átomos de carbono e três de nitrogênio em posições alternadas.

De acordo com Biradar e Rayburn (1995), os herbicidas da família das s-triazinas subdividem-se em três grupos: clorotriazinas, metiltiotriazinas e metoxitriazinas. Esta classificação é feita de acordo com o grupo substituinte da posição 2 do anel aromático que poderá ser um cloro (clorotriazinas), um grupo SCH₃ (metiltiotriazinas) ou OCH₃ (metoxitriazinas). Na molécula da atrazina o grupo substituinte é um cloro, o que leva à inclusão deste herbicida no grupo das cloroatrazinas. A Figura 1 e a Tabela 4 apresentam a estrutura química e as propriedades físico-químicas da atrazina, respectivamente.

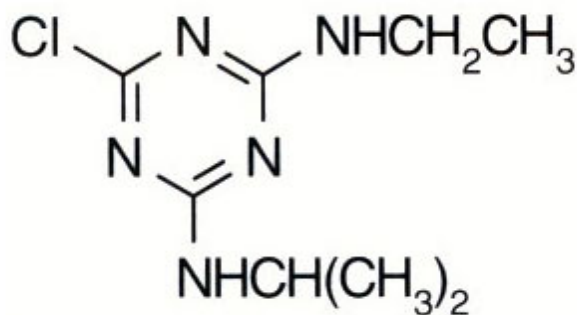


Figura 1: Estrutura molecular do herbicida atrazina

Tabela 4: Propriedades físico-químicas do herbicida atrazina

(JAVARONI, LANDGRAF e REZENDE, 1998)

Nome comum	P.f. (°C)	Solubilidade (H ₂ O) a 20-25°C (mg/L)	Pressão de vapor a 20 °C (mPa)	pK _a , 21 °C	Densidade (g/cm ³)
Atrazina	175-177	33	0,04	1,7	1,187

A atrazina é um composto polar, fracamente básico e sua estabilidade pode ser explicada pela configuração eletrônica de seu anel heterocíclico. A hidrólise ácida ou alcalina da atrazina produz um de seus mais abundantes produtos de degradação, a hidroxiatrazina. Sua solubilidade em água é praticamente independente do valor do pH da solução, entretanto, aumenta consideravelmente em soluções cujo pH é menor que 2 (JAVARONI, LANDGRAF e REZENDE, 1998).

O potencial herbicida da atrazina deve-se à sua ação na inibição da fotossíntese pela interrupção da reação de Hill (JAVARONI, LANDGRAF e REZENDE, 1998), conduzindo ao bloqueio do transporte eletrônico. As plantas sensíveis à atrazina sofrem clorose foliar (amarelecimento das folhas) que conduz à necrose dos tecidos (COUTINHO et al., 2005; BIRADAR e RAYBURN, 1995).

Este herbicida está ainda classificado como um agente moderadamente tóxico segundo a classificação toxicológica da Organização Mundial da Saúde.

2.3.1

Degradação do herbicida atrazina

A atrazina é uma substância de difícil biodegradação (MASTERN e DAVIES, 1994), e por esse motivo, há uma necessidade de utilização de processos oxidativos mais eficientes, como por exemplo, aqueles onde haja produção de radicais hidroxila.

Na década passada, surgiram alguns estudos de degradação da atrazina em determinados processos oxidativos, como: fotólise direta (BELTRÁN, OVEJERO, ACEDO, 1993; ARÁNTGUI et al., 1995), ozonização direta (ADAMS E RANDTKE, 1992; ACERO, STEMMLER, VON GUNTEN, 2000; BELTRÁN, GARCÍA-ARAYA, ACEDO, 1994 I) utilizando absorvedores tipo tanque com injeção por difusor de bolhas, O₃/UV (BELTRÁN, GARCÍA-ARAYA, ACEDO, 1994 II).

Na degradação da atrazina via processos que envolvam radicais hidroxila e ozônio direto há formação dos principais sub-produtos: Deetilatrazina (DEA), Deiosopropilatrazina (DIA), Deetildeisopropilatrazina (DEDIA), 4-acetamido-2-cloro-6-isopropilamino-s-triazina (CDIT), 4-acetoamido-2-cloro-6-etilamino-s-triazina (CDET), 4-acetamido-6-amino-2-cloro-s-triazina (CDAT), 2-cloro-4-etilimino-6-isopropilaminido-s-triazina (ATRA-imina) e 6—amino-2-cloro-4-etilimino-s-triazina (DIA-iminina) (ACERO, STEMMLER, VON GUNTEN, 2000). A Figura 2 apresenta esquema dos produtos derivados da degradação da atrazina via ozônio e radicais.

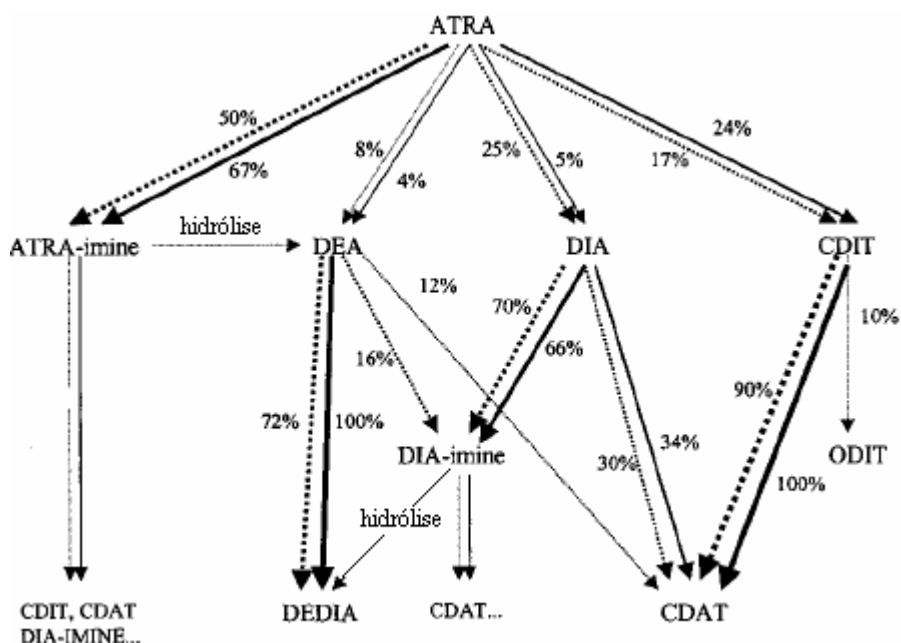


Figura 2: Degradação da atrazina e formação de produtos de degradação por ozônio (_) e radicais hidroxila (...)

2.4

Tecnologias convencionais para tratamento de água e efluentes industriais

Os métodos de tratamento de efluentes industriais convencionais podem ser divididos basicamente em dois grupos: os baseados na transferência de fase e os processos oxidativos.

2.4.1

Métodos envolvendo transferência de fase

Estes processos reduzem significativamente o volume do meio contaminado, entretanto, baseiam-se somente na transferência de fase do contaminante, sem que ele seja de fato destruído. Nesses casos são obtidas duas fases: uma composta pela água limpa e outra pelo resíduo contaminante concentrado. Entre esses processos, pode-se citar: precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, filtração, ultrafiltração, uso de membranas, adsorção de orgânicos e inorgânicos, extração, destilação, evaporação.

2.4.2

Métodos oxidativos convencionais

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

A incineração baseia-se na mineralização dos compostos orgânicos, submetendo-os a altas temperaturas, e tem como vantagem o fato de ser o método oxidativo mais antigo e conhecido e, por isso, é utilizado no tratamento de resíduos em geral. A incineração, entretanto, apresenta como desvantagens o custo e a dificuldade de operação, pois estão envolvidas temperaturas geralmente maiores que 850°C. Além disso, requer alta energia para vaporizar resíduos aquosos, não se mostrando como o processo mais adequado para tratar soluções aquosas contaminadas (OPPELT, 1986; HUANG, DONG, TANG, 1993).

O tratamento biológico, por sua vez, é a técnica mais utilizada devido ao seu baixo custo e à sua versatilidade na oxidação de um grande número de poluentes orgânicos. Neste tipo de tratamento, microorganismos, principalmente bactérias, promovem a conversão da matéria orgânica presente em constituintes inorgânicos inócuos. Eles podem ser divididos em aeróbios, que utilizam bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular, formando CO₂ e H₂O ou anaeróbios, que utilizam bactérias, as quais levam à formação de CO₂ e CH₄ e cujoceptor de elétrons pode ser uma das espécies NO₃⁻ ou SO₄²⁻; neste caso o oxigênio molecular está ausente.

Esses processos, embora muito utilizado devido ao seu baixo custo, possibilidade de tratar grandes volumes e, no caso de solos, permitirem o tratamento *in-situ*, podem apresentar dificuldades operacionais, pois são sensível às condições ambientais e às características do efluente, como por exemplo a presença de materiais tóxicos ou não biodegradáveis (HIDAKA et al, 1989). Outras desvantagens são a grande quantidade de biomassa gerada, o longo tempo envolvido para a total oxidação da matéria orgânica (WOODS, FERGUSON, BENJAMIN, 1989), a dificuldade de disposição de lodo e a faixa pequena de pH e temperatura na qual o sistema biológico é ativo (AUGUGLIARO et al, 1991).

2.5

Processos oxidativos avançados

Nos últimos 20 anos, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm merecido destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos e custo operacional baixo. Têm se mostrado como uma alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, bem como águas residuárias e solos contaminados, assim como têm servido de opção para o tratamento de compostos recalcitrantes, os quais não são biodegradados pelos organismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento.

Os POAs englobam uma série de tecnologias emergentes, algumas delas recentes e outras resgatadas de conhecimento de domínio público, extremamente competitivas no cenário ambiental. São baseados na geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), de elevado poder oxidante, capaz de promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos (ASSALIN e DURAN, 2006). Os radicais hidroxila reagem com a maioria dos compostos orgânicos através da abstração do hidrogênio ou pela adição eletrofílica às ligações duplas. Os radicais livres reagem com o oxigênio molecular para dar o radical peroxila, iniciando uma sequência de reações de degradação oxidativa que pode levar a uma completa mineralização do contaminante. Além disso, radicais hidroxila podem atacar anéis aromáticos nas posições ocupadas por halogênios, gerando fenóis homólogos. Embora os radicais hidroxila estejam entre os radicais conhecidos mais reativos, eles reagem lentamente com alcanos clorados (CHIRON et al., 2000).

São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos orgânicos. Da mesma forma, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvido numa matriz sólida (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

2.5.1

Histórico

A utilização de oxidantes fortes para tratamento e desinfecção de água é antiga. O primeiro trabalho utilizando ozônio como desinfetante foi feito por De Meritens em 1886. Entretanto, somente em 1973, durante o primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes, foi usada a

terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada”. Neste trabalho era utilizada a combinação entre ozônio e radiação ultravioleta para oxidar complexos de cianeto. Além disso, em 1972, Fujishima e Honda descrevem a oxidação da água em suspensão de TiO_2 gerando hidrogênio e oxigênio e em 1976 foi publicado o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto gasosa (GÁLVEZ et al., 2001).

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

Na primeira etapa, entre 1976 e 1985, são encontrados poucos trabalhos científicos e não se vê ainda uma aplicação concreta desses processos. Na segunda, entre 1985 e início da década de 90, onde nota-se uma preocupação crescente da comunidade científica internacional por temas relacionados ao meio ambiente e, com o êxito das primeiras experiências, um grande número de estudiosos vêem esses processos como um método universal para a degradação de contaminantes orgânicos. A terceira etapa, entre o meio e o final da década de 90, envolve uma grande disseminação de resultados contraditórios, gerando debates sobre as suas aplicações e enfatizando as suas limitações e inconvenientes. A quarta etapa, que é a atual, caracteriza-se por uma visão mais conservadora e realista das reais possibilidades desta tecnologia, onde o processo, se desenvolvido adequadamente, pode resultar numa aplicação viável e competitiva (GÁLVEZ et al., 2001).

2.5.2

Os sistemas típicos de POAs

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) e irradiação ultravioleta (MANSILLA et al., 1997). Na Tabela 5 é apresentada uma lista dos principais oxidantes e seus respectivos potenciais de oxidação.

Os POAs podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida, além de poderem estar ou não sob irradiação.

Tabela 5: Potencial de oxidação de alguns oxidantes
(TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Espécie	Potencial redox (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,8
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

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

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- São muito usados para compostos refratários a outros tratamentos;
- Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- Geralmente não necessitam um pós-tratamento ou disposição final;
- Se usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Possibilitam tratamento *in situ*;
- Utilizados no tratamento de substâncias recalcitrantes e tóxicas.

2.5.3

Influência de compostos inorgânicos nos POAs

A literatura (LIPCZYNSKA-KOCHANY, SPRAH, HARMS, 1995) indica que os íons Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- e HPO_4^{2-} são danosos aos processos POAs, pois podem atuar como capturadores de radicais $\cdot\text{OH}$, conforme as reações abaixo:



Segundo Lima (2002) ao tratar um efluente sintético formado por corantes através da ozonização, observou que, ao adicionar-se 1 g/L de NaCl, a remoção da cor permaneceu igual à remoção da cor quando tratou um efluente sem adição de cloreto. No entanto, ao adicionar 20 g/L de NaCl ao efluente a remoção da cor ficou bastante prejudicada, sendo necessário um consumo maior de ozônio para se obter a mesma remoção de cor observada nos efluentes sem e com 1 g/L de NaCl.

2.6 Ozonização

O interesse no uso de ozônio no tratamento de efluentes contendo poluentes tem crescido bastante nas últimas décadas com o desenvolvimento de geradores de ozônio em larga escala, com baixo custo de instalação e operação, resultando numa considerável redução nos custos envolvidos para sua aplicação, o que vem tornando a utilização deste processo bastante atrativa. Além disso, comparando com outros oxidantes, a água ozonizada é mais eficiente na degradação de poluentes e não é agressiva para a maioria dos organismos, uma vez que nenhum aditivo é adicionado (BRITTO e RANGEL, 2008).

Segundo Almeida, Assalin e Rosa (2004), o ozônio é capaz de reagir com pesticidas organofosforado, organoclorados e organonitrogenados, sendo efetivo na degradação destes, sobretudo quando a reação é conduzida em meio alcalino.

Ainda segundo Almeida, Assalin e Rosa (2004), a ozonização foi considerada a técnica mais eficiente para a eliminação de diferentes pesticidas em águas residuais, quando comparada com outros POAs (Foto-Fenton e Fotocatálise com TiO_2).

2.6.1 Ozônio

O ozônio (O_3), a forma triatômica do oxigênio, apresenta-se como um gás incolor e de odor pungente. Em fase aquosa, o ozônio decompõe-se rapidamente a oxigênio e espécies radicalares (KUNZ et al., 1998).

É capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos devido principalmente ao seu elevado potencial de oxidação.

Como visto em Lima (2002), o ozônio é um irritante pulmonar cujo odor acre pode ser percebido em concentrações baixas (0,02-0,05 mg/L). Tem sido implicado como possível cofator na carcinogênese pulmonar, devido ao fato de inibir experimentalmente a hidrolase-benzopireno, que é uma enzima inativadora do potencial carcinogênico de hidrocarbonetos poliaromáticos.

A correlação entre a concentração de ozônio no ambiente e a significação clínica, para uma exposição de algumas horas é mostrada na Tabela 6.

Tabela 6 – Concentração de ozônio no ambiente e significação clínica (LIMA, 2002)

Concentração de O_3 (mg/L)	Sintomas
0,05 – 0,1	Irritação do nariz e garganta
0,3 – 1,0	Diminuição da acuidade visual, cefaléia, tosse, constrição torácica
1,5 – 2,0	Redução da capacidade de saturação da oxihemoglobina e alterações na morfologia das hemácias. Distúrbios neurológicos: coordenação e dificuldade de expressão
4,0 – 5,0	Edema pulmonar

2.6.2 Geração de ozônio

O ozônio pode ser produzido por três diferentes técnicas: exposição do O_2 à luz ultravioleta, eletrólise do ácido perclórico e descarga elétrica (também conhecido por método de descarga por efeito corona), sendo este, o mais utilizado pela maioria dos ozonizadores comerciais, principalmente pelo fato de se obter

maior taxa de conversão do oxigênio em ozônio. Neste método, o ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial (aproximadamente 10 kV), conforme as reações 4 e 5. O rendimento do processo varia entre 1 a 4% em massa e entre 6 e 14% em massa para sistemas alimentados por ar e oxigênio puro, respectivamente (ALMEIDA, ASSALIN E ROSA, 2004 e KUNZ et al., 1998).



Um gerador de ozônio pode ser representado esquematicamente como indicado da Figura 3.

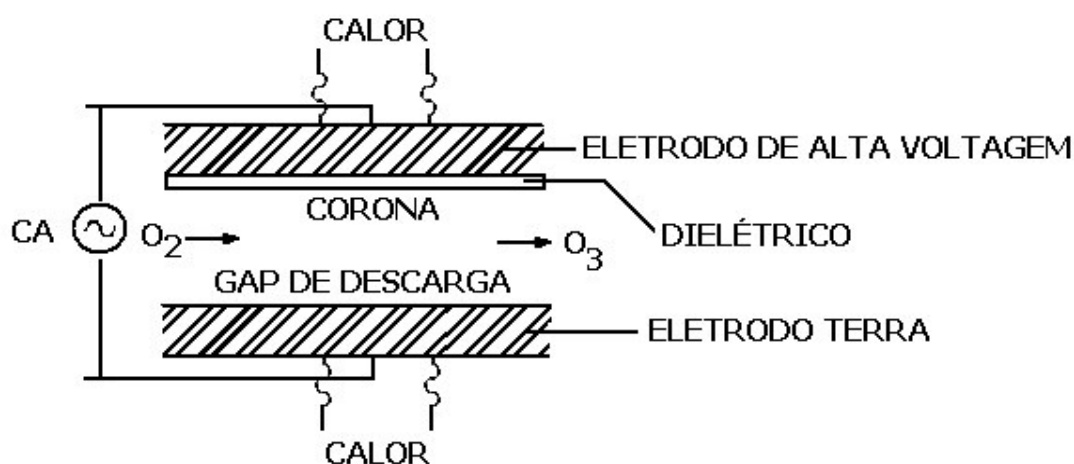


Figura 3: Esquema de um gerador de ozônio

Em uma comparação do custo da ozonização com o da cloração na desinfecção de água, encontra-se que a ozonização custa o dobro da cloração. Isso se explica pelo custo relativamente elevado dos equipamentos para a produção de ozônio e também pelo consumo de energia elétrica: 18 a 30 W-h/g de O₃ (RICHTER e NETTO, 1998).

2.6.3

Ozonização de efluentes sintéticos

A ozonização de efluentes sintéticos tem sido largamente estudada e apresentada na literatura. São muitos os compostos orgânicos estudados, no entanto aqueles que mais se destacam, em quantidade de trabalhos publicados, são a ozonização de compostos fenólicos, aromáticos, corantes e pesticidas. Em contrapartida, a ozonização de efluentes reais tem sido relatada na literatura com ênfase um pouco menor do que a dada aos efluentes sintéticos. Os efluentes reais mais estudados são provenientes das águas naturais, como águas do mar, de rios e subterrâneas, e das indústrias têxteis e de corantes, curtumes, papelaria, de petróleo e os de chorumes de aterros.

O estudo da oxidação de pesticidas foi intensificado nos últimos anos. A poluição causada por pesticidas em águas de rios e lagos é um problema universal com conseqüências ecológicas que se estendem por áreas vastas (CHIRON et al., 2000). As maiores fontes de poluição por pesticidas na Europa têm sido os efluentes das agroindústrias e das indústrias químicas que formulam ou fabricam os pesticidas. Efluentes destas fontes chegam a conter 500 mg/L de pesticidas (LIMA, 2002).

Meijers, Muller, Kruithof (1993) compararam a utilização de O_3 com O_3/H_2O_2 na degradação de alguns pesticidas encontrados no rio Meuse (Holanda). Os principais pesticidas estudados foram atrazina, simazina, diuron, dimetoato e metalaclor. Os estudos foram conduzidos em pH próximo ao neutro e em duas temperaturas diferentes (5°C e 20°C). Os estudos revelaram que a oxidação era mais efetiva a 20°C, chegando a 100% de remoção em alguns casos, com uma dosagem de ozônio de 2 mg/L.

Segundo Allemane et al., (1993) o pesticida atrazina está entre os pesticidas mais pesquisados, sendo também um dos mais encontrados nas águas subterrâneas da Europa (GOTTSCALK e JEKEL, 1993). Sua remoção tem sido estudada por todos os processos conhecidos: coagulação-filtração, adsorção, cloração, ozonização e oxidação avançada. Muitos autores têm mostrado que somente a ozonização ou ozonização combinada com peróxido de hidrogênio são eficientes para remover este herbicida.

2.6.4

Aplicação e utilização do ozônio em escala industrial

As aplicações do ozônio são inúmeras. Ele pode ser utilizado na lavagem de alimentos, nos tratamentos de água de esgoto, inclusive para reúso, águas de poços artesianos e torres de resfriamento, na desinfecção de vasilhames, sanitização de superfícies, reúso de água de chuva, no tratamento de CIP (*Clean in Place*) para indústrias farmacêuticas e de alimentos e até mesmo no tratamento de piscinas comerciais e residenciais (LIMA, 2002).

O principal campo de aplicação de ozônio é a produção de águas para abastecimento público. Nesta aplicação, o ozônio pode ser usado para uma variedade de finalidades, incluindo auxílio aos processos de coagulação-floculação-decantação e desinfecção primária. Promove a oxidação de poluentes inorgânicos, como ferro, manganês e sulfetos; oxidação de pesticidas e outros micropoluentes orgânicos, incluindo compostos que conferem cor; aumento de biodegradabilidade e controle de precursores de subprodutos indesejáveis (CAMEL e BERMOND, 1998).

A principal vantagem do ozônio, em relação aos produtos químicos convencionais é a não geração de subprodutos residuais maléficos à saúde e ao meio ambiente. Exemplo de subproduto residual é a cloramina (reação do cloro com a carga orgânica presente na água), que é carcinogênica. O ozônio gera como principal subproduto o oxigênio puro. Além disso, não há geração de lodo, o que reduz os valores de DQO e DBO₅ (LIMA, 2002).

Segundo Larocque (1999) existem atualmente cerca de 275 plantas industriais de ozonização no Canadá, a maioria destinada ao tratamento da água de processos industriais, de piscina e potável.

Nos Estados Unidos existem mais de 200 plantas industriais de ozonização para o tratamento de água potável. Nos anos 80 havia cerca de 45 plantas para o tratamento de esgoto doméstico. Foram relatadas pelo menos 35 plantas para o tratamento de águas marinhas, provenientes de parques aquáticos; 3 plantas para o branqueamento da polpa de papel e cerca de 500 plantas para o tratamento de águas de resfriamento. Outras aplicações de ozônio encontradas nos Estados Unidos são: o tratamento de águas de piscinas e lavanderias; a oxidação química na indústria farmacêutica e o tratamento de efluentes industriais (LIMA, 2002).

Na Europa utiliza-se ozônio em diversos segmentos por haver uma grande preocupação no uso de tecnologias limpas que não agredam o meio ambiente.

Na Ásia a ampliação da tecnologia do ozônio tem sido incrementada tanto para tratamento de água como para tratamento de esgotos urbanos.

A aplicação de ozônio no Brasil ainda não é um processo difundido. Um dos principais avanços da tecnologia no país tem sido o reconhecimento do mercado em relação à sua eficiência, com adesão por empresas de grande porte como AmBev (desinfecção de vasilhames), Farmacêutica Boehringer (CIP – *Clean in Place*) e Bioleve (desinfecção de superfícies). No mercado de piscinas, academias como Reebok Sports Club, Fórmula e Cia Atlética aderiram à desinfecção com ozônio. Este reconhecimento deu-se a partir do aprimoramento dos equipamentos.

A tecnologia de utilização do ozônio tem um custo de implantação aparentemente alto quando confrontada com processos tradicionais. Contudo, uma instalação nova ocupa uma área 25% menor que a convencional. Também, em casos de ampliação de instalação em operação, o ozônio se torna extremamente competitivo, pois permite a ampliação da capacidade hidráulica das plantas, sem aumentar os decantadores existentes, modificando apenas as vazões das bombas e dos filtros de areia. Poucas empresas no Brasil detêm a tecnologia de aplicação correta de ozônio, sendo este o principal motivo do seu quase desconhecimento no país. Todavia, se no mundo a opção por esse processo cresce a passos largos, no Brasil esta escolha deve passar por quebra de paradigmas além de criteriosos estudos de viabilidade técnica e econômica.

2.7

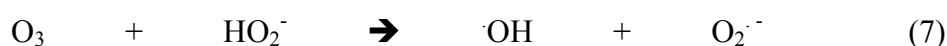
Cinética de ozonização da atrazina

A quantificação dos parâmetros cinéticos é de grande importância para a ozonização industrial, pois permite a determinação da velocidade do processo e como as variáveis influenciam em sua eficiência. Com o aprofundamento deste conhecimento, amplia-se o estudo e torna-se cada vez mais possível a aplicação desta técnica em escala industrial para a descontaminação de efluentes reais, contendo poluentes como pesticidas.

A ozonização da atrazina envolve dois mecanismos de reação, o ataque direto do ozônio e o ataque através dos radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) formados pela decomposição do ozônio.

A ozonização em pH ácido envolve apenas a reação seletiva do ozônio com compostos orgânicos insaturados. A capacidade oxidante do ozônio é muito menor que a do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), cuja formação é favorecida em meios reacionais com valores de pH acima de 10.

O ozônio se decompõe por mecanismos em cadeia complexos, gerando radicais livres e ânions que agem como alimentadores da reação em cadeia.



De acordo com as equações 6 e 7, o início da decomposição do ozônio pode ser acelerado artificialmente pelo aumento do pH ou pela adição de peróxido de hidrogênio.

Geralmente a oxidação de um composto orgânico pelo ozônio pode ocorrer tanto pela reação com ozônio molecular (reação direta) como pela reação com o radical $\cdot\text{OH}$ (reação indireta).

2.7.1

Efeito da temperatura na ozonização

A degradação da atrazina é proporcional à constante cinética e, portanto, à temperatura. Assim, em princípio, a temperatura deve exercer uma influência positiva sobre a taxa de degradação da atrazina. Todavia, como a ozonização é uma reação gás-líquido, a taxa de degradação também depende da solubilidade do ozônio, a qual diminui com o aumento da temperatura (SOTELO et al., 1989). Assim, ambos os efeitos, aumento da constante cinética e decréscimo de ozônio

disponível para a reação, são opostos e a consequência final é que a temperatura não exerce influência significativa sobre a degradação da atrazina no intervalo 3 – 20°C (BELTRÁN, GARCÍA-ARAYA, ACEDO, 1994 I).

2.8

Transferência da massa

A eficiência da transferência de massa do ozônio para a fase líquida é um dos parâmetros que determinam a viabilidade econômica do uso deste oxidante.

Na reação heterogênea de conversão do ozônio no processo de ozonização de compostos orgânicos, duas fases estão presentes: a fase gasosa contendo uma mistura de ozônio e oxigênio e a fase líquida contendo o composto orgânico. Desse modo o ozônio necessita ser transferido das bolhas de gás para a fase líquida. A taxa total do processo depende da taxa de reação química e da taxa de transferência de massa. A taxa de transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida é frequentemente a etapa controladora do processo.

2.8.1

Teoria da transferência da massa

A transferência do ozônio para a água é baseada em processos heterogêneos, já que se dá na interface entre as fases gasosa e líquida. A transferência inicia-se com dispersão de pequenas bolhas na fase líquida e consecutiva incorporação do ozônio à massa líquida através da interface entre as fases (GONÇALVES, 2003).

De forma similar a um processo de absorção física, isto é, sem reação química, o modelo dos dois filmes de Whitman, tem sido utilizado para descrever também processo de absorção com reação química. Este modelo considera que nas vizinhanças da interface gás-líquido existe um filme líquido (para sistemas onde o gás é pouco solúvel no líquido) onde reside a resistência global à transferência de massa. A espessura total do filme é composta da espessura do filme referentes a absorção física e a absorção com reação química.

Para uma coluna de borbulhamento, supondo que não haja resistência na fase gasosa como no caso de transferência do ozônio para água, a resistência a

transferência de massa só existirá no lado líquido perto da interface (CHARPENTIER, 1982).

De acordo com Charpentier (1982), a escolha do reator é ditada pela competição entre a cinética física e química no âmbito da transferência de massa entre gás e líquido. Sendo a absorção acompanhada por uma reação química irreversível no líquido, a cinética que rege este processo leva a regimes químicos ou difusivos, dependendo do processo de absorção ser limitado pela reação química ou pela transferência de massa. Esta dependência pode ser expressa pelo chamado número de Hatta (Ha). Este número define ambos os tipos de reação e o regime cinético. Também define se a reação ocorre no filme líquido próximo a interface, no seio da fase líquida ou em ambos, como descrito na Tabela 7 e Figura 4.

Tabela 7: Característica de processo (CHARPENTIER, 1982).

Número de Hatta	Características dos processos de absorção com reação química
$Ha \gg 3$	1) Regime: Difusivo; 2) Reação ocorre dentro do filme líquido próximo da interface – não se encontra gás dissolvido no seio do líquido; 3) Tipo de reação: Instantânea ou rápida; 4) Reação é controlada pela área interfacial, logo reatores que criem alta área interfacial são adequados.
$Ha \ll 0,3$	1) Regime: Cinético; 2) Reação ocorre no seio da fase líquida – concentração de gás no seio da fase líquida mantém-se próxima da saturação; 3) Tipo de reação: Lenta; 4) Reação não é controlada pela área interfacial, é necessária alta retenção líquida.
$0,3 < Ha < 3$	1) Regime: Intermediário; 2) Reação ocorre em ambos: no seio da fase líquida e no filme líquido próximo a interface; 3) Tipo de reação: Moderada; 4) Processo necessita tanto de uma área interfacial alta como também alto valor para a retenção líquida.

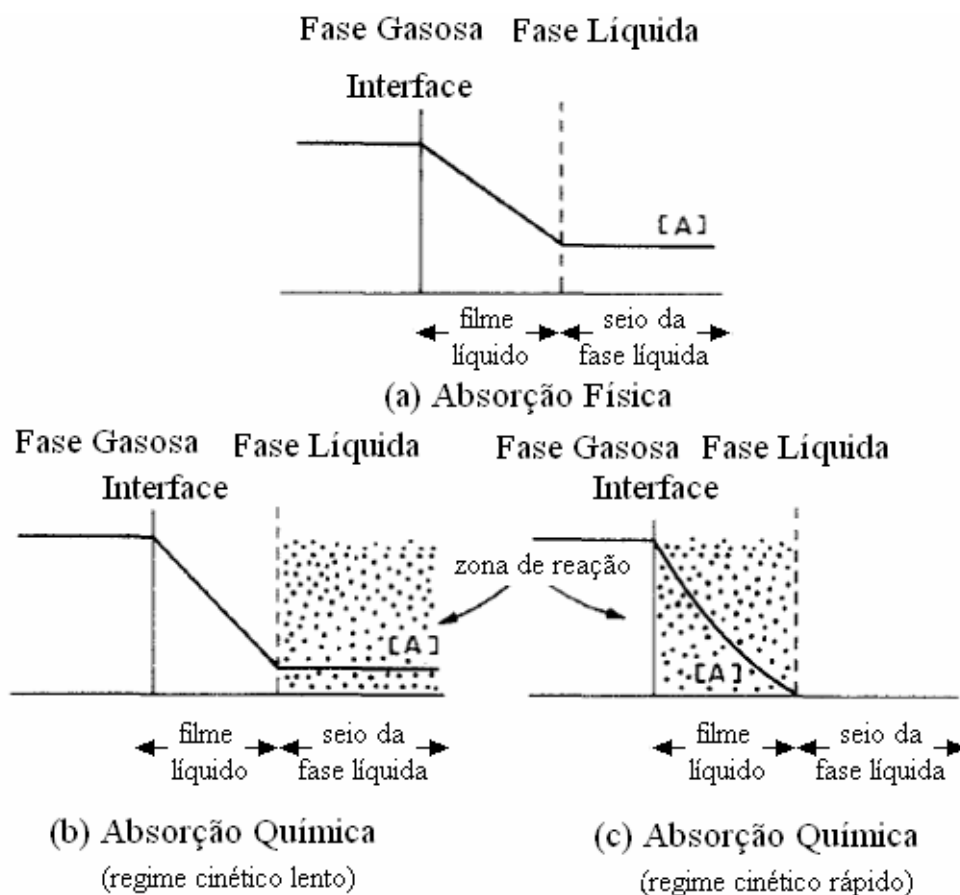


Figura 4: Perfil de concentração do gás durante sua absorção - supondo que não existe resistência na fase gasosa (SOTELO et al., 1989)

O número de Hatta (Ha) indica a importância relativa da reação química comparada com a transferência de massa e permite-nos definir exatamente o regime cinético de absorção (CHARPENTIER, 1981).

O coeficiente de capacidade volumétrica de transferência de massa gás-líquido, k_{La} , é obtido através de um balanço de massa no sistema sem o poluente (ROTH e SULLIVAN, 1981), ou seja:

$$k_{La}([O_3^{\text{sat}}] - [O_3]) = \frac{d[O_3]}{dt} + r_{O_3} \quad (11)$$

Os processos degradativos que envolvem ozônio são processos heterogêneos com relação ao número de fases presentes no sistema, ou seja, ozônio é introduzido no sistema através da fase gasosa, sendo necessária ocorrer sua dissolução para que reaja na fase líquida com os poluentes. Quando dissolvido

em água, o ozônio tende a se decompor, contudo, estudos cinéticos dessa decomposição mostram que a ordem da reação, com respeito à concentração do ozônio dissolvido varia entre um e dois, e que essa reação é lenta, de forma que não se considera o fator de aceleração pela reação na absorção do ozônio.

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

A influência do coeficiente volumétrico de transferência de massa, k_La , pode ser examinada independentemente pela variação da vazão volumétrica do gás e velocidade rotacional do agitador no reator.

Com o aumento da vazão volumétrica do gás, o fluxo de transferência de massa também aumentará. O aumento da velocidade rotacional do agitador irá causar uma melhor dispersão das bolhas de gás na água. Pequenas bolhas de gás ocorrem com alta área interfacial específica e, portanto o coeficiente volumétrico de transferência de massa, k_La , aumentará (KORNMÜLLER e WIESMANN, 2003).

2.8.2

Fatores físicos que afetam a eficiência da transferência da massa

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

2.8.2.1

Solubilidade

A solubilidade do ozônio em água é governada pela lei de Henry (Equação 12). A massa de ozônio que se dissolve num dado volume de água, a temperatura constante, é diretamente proporcional à pressão parcial do ozônio no gás de alimentação (ASSIRATI, 2005).

$$H = \frac{Y}{X} \quad (12)$$

Sendo:

Y = pressão parcial do ozônio na corrente gasosa, em atm;

X = fração molar do gás no líquido em equilíbrio com a fase gasosa;

H = constante de Henry, que varia com a temperatura, em atm/fração molar.

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

2.8.2.2

Tamanho das bolhas

O tamanho das bolhas desempenha um papel fundamental sobre a eficiência de transferência de massa. É determinante da superfície de contato entre fases, disponível para a absorção do gás pelo líquido.

O tamanho das bolhas é determinado principalmente pelo tipo de difusor utilizado (ZHOU e SMITH, 2000).

2.8.2.3

Vazão do gás

A vazão do gás também é determinante da superfície de contato entre as fases. Zhou e Smith (2000) observaram por meio de um analisador de partículas a laser que aumentando as vazões de gás haverá um aumento quase que proporcional da superfície específica total das bolhas. Esse aumento não é devido a alterações significativas no tamanho das bolhas, mas ao aumento no seu número. Os autores sugerem que a vazão do gás é o fator mais importante afetando a eficiência da transferência de massa durante o experimento.