

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**MICHELINE ORLANDI HONÓRIO**

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA METRIBUZIM  
POR MEIO DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO**

**FLORIANÓPOLIS  
2013**



MICHELINE ORLANDI HONÓRIO

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA METRIBUZIM  
POR MEIO DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. rer. n:  
Humberto Jorge José

Coorientador: Prof. Dr. Rênio Felix de Sena

Florianópolis  
2013



MICHELINE ORLANDI HONÓRIO

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA METRIBUZIM  
POR MEIO DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutora em Engenharia Química”, área de concentração em Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos, e, aprovada, em sua forma final, pelo Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química.  
Florianópolis, 29 de agosto de 2013.

---

Prof. Humberto Jorge José, Dr. rer. nat.  
Orientador

---

Prof. Rênio Felix de Sena, Dr.  
Coorientador– UFPB

---

Prof. Ricardo Antônio Francisco Machado, Dr.  
Coordenador do Programa de Pós–Graduação em Engenharia Química  
**Banca Examinadora:**

---

Profa. Maria da Glória Buglione Peruch, Dra.  
C. E. U. Estácio – Santa Catarina

---

José Luciano Soares, Dr. (CASAN)

---

Profa. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, Dra.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Hugo Moreira Soares, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Agenor Furigo Jr, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina



Este trabalho é dedicado à minha família, em especial ao meu marido (Nilton Nordim), à minha filha (Brenda).



## AGRADECIMENTOS

A Deus;

À minha família (meu marido Nilton Nordim e minha filha Brenda) por toda paciência, compreensão e pelo apoio incondicional;

A meus pais (Luiz e Sônia Maria), irmãos Luiz Felipe (cunhada Gesilani Júlia e sobrinha Maria Fernanda) e Melissa (cunhado Luiz e sobrinha Valentina) pelo incentivo em mais esta etapa da minha vida;

Ao professor Humberto Jorge José, pelos preciosos ensinamentos e pela dedicação e confiança na orientação deste trabalho;

Ao professor Rênio Felix de Sena, pelo apoio e contribuição na coorientação deste trabalho;

À professora Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira por todo apoio dispensado;

Ao professor Raul Rosenhaim, Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), Universidade Federal da Paraíba (UFPB), por todo auxílio prestado para conclusão de trabalho;

Aos professores da banca examinadora pela disponibilidade, dedicação e contribuição na melhoria da presente tese;

Aos colegas do Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) pelo convívio e amizade estabelecida durante o transcorrer destes anos, em especial ao aluno de iniciação científica Everson Vaz de Liz Junior, pelo auxílio e dedicação na realização dos experimentos;

A CAPES, pela bolsa de pesquisa;

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desta tese.



## RESUMO

Os pesticidas são compostos tóxicos que podem se acumular no meio ambiente, ao longo dos anos, por isto representam perigo aos organismos vivos. Como alternativas de tratamento de efluentes contendo metribuzim, devido à sua persistência, surgem, como opção, os processos de ozonização e processos de oxidação avançada, que vêm sendo utilizados com sucesso na degradação de uma série de pesticidas e outros compostos persistentes à degradação. Porém, não há consenso sobre as melhores condições de operacionais relacionadas à degradação de metribuzim utilizando processos oxidativos utilizando ozônio. A proposta deste trabalho foi aplicar processo de ozonização para degradação do metribuzim (Sencor 480 SC<sup>®</sup>), em solução aquosa, em diferentes condições operacionais a fim de propor condições operacionais do processo, além de método analítico para determinar e acompanhar a sua degradação. O processo de ozonização se mostrou um método efetivo para a degradação do metribuzim, apesar de ter apresentado baixo grau de mineralização (indicando a formação de compostos intermediários), sendo o tratamento (O<sub>3</sub>/pH 12) a concentração inicial de metribuzim de 20 mg. L<sup>-1</sup>, de ozônio de 0,45 mg O<sub>3</sub>. L<sup>-1</sup> (Q = 1,1 L. h<sup>-1</sup>), a partir de ar ambiente, e 21°C durante 240 min o que apresentou melhor eficiência de degradação, sem apresentar mudanças na ecotoxicidade aguda. Os compostos intermediários: desamino metribuzim (DA), desaminodiceto metribuzim (DADK) e diceto metribuzim (DK), puderam ser identificados tanto por espectrofotometria UV-vis quanto por HPLC-UV. Ao aplicar o tratamento O<sub>3</sub>/pH 12 a um efluente real contendo metribuzim observou-se que a ozonização, muito embora não tenham atingido os limites determinados pela legislação vigente para os parâmetros avaliados, em tais condições, revela-se um método um processo promissor para o tratamento de efluentes contendo o metribuzim por ser eficaz para a degradação do metribuzim. Além disso, espectrofotometria UV-vis mostrou-se ser um método analítico que permite avaliar a eficiência do processo de ozonização do metribuzim com boa aproximação, pois torna possível prever a formação de compostos que podem conferir efeito tóxico ao meio.

**Palavras-chave:** oxidação, ozonização; degradação; herbicida; metribuzim.



## ABSTRACT

Pesticides are toxic compounds that can accumulate in the environment, over the years, for presenting a danger to living organisms. As alternatives to the treatment of effluents containing metribuzin due to their persistence, appear as an option ozonation and advanced oxidation processes that have been successfully used in the degradation of a series of persistent pesticides and other compounds to degradation. However, there is no consensus on the best operational conditions related to the degradation of metribuzin using oxidation processes using ozone. The purpose of this study was to apply ozonation process for degradation of metribuzin (Sencor 480 SC®) in aqueous solution at different operating conditions in order to propose operational conditions of the process, and analytical method to determine and monitor its degradation. The ozonation process proved to be an effective method for the degradation of metribuzin, despite having low-grade mineralization (indicating the formation of intermediate compounds) and treatment ( $O_3/pH\ 12$ ) metribuzim the initial concentration of  $20\ mg \cdot L^{-1}$ ,  $0.45\ mg\ of\ ozone \cdot L^{-1}$  ( $Q = 1.1\ L\ O_3\ h^{-1}$ ) from ambient air and  $21^\circ C$  for 240 min revealed better efficiency degradation without presenting changes in acute ecotoxicity. The intermediate compounds: desamino metribuzin (DA), desaminodiceto metribuzim (DADK) and diketo metribuzin (DK), could be identified both by UV - vis spectrophotometry and by HPLC - UV. By applying the treatment  $O_3/pH\ 12$ , a real effluent containing metribuzin showed that ozonation, although they have not reached the limits set by law for the parameters evaluated in such conditions, proves to be a promising method to process the treatment of wastewater containing metribuzin to be effective for the degradation of metribuzin. Moreover, the spectrofotometry UV- vis proved to be an analytical method for assessing the effectiveness of the ozonation process metribuzin a good approximation since it makes it possible to predict the formation of compounds which can confer toxic effect on the environment.

**Keywords:** oxidation, ozonation; degradation; herbicide; metribuzin.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais rotas de transporte e degradação de pesticidas no ambiente .....	37
Figura 2 – Fórmula estrutural do metribuzim.....	39
Figura 3 – Fórmulas estruturais dos principais metabólitos do metribuzim. (a) DADK, (b) DK e (c) DA. ....	41
Figura 4 - Estruturas canônicas de híbrido de ressonância da molécula de ozônio .....	42
Figura 5 – Princípio de funcionamento do efeito corona na produção de O <sub>3</sub> .....	44
Figura 6 – Mecanismo de degradação do metribuzim no meio ambiente. ....	54
Figura 7 - Transferência de massa entre as fases gás- líquido segundo a teoria dos filmes .....	65
Figura 8 – Processo de ozonização: Exemplo de curva.....	67
Figura 9 - Sistema de ozonização utilizado para quantificar ozônio ..	81
Figura 10 – Sistema utilizado para extração SPE.....	89
Figura 11 - Procedimento de extração em fase sólida (SPÈ) visando análise em cromatografia .....	89
Figura 12 - Sistema de ozonização (O <sub>3</sub> e O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	91
Figura 13 – Concentração de O <sub>3</sub> ao longo do tempo a diferentes temperaturas a pH 2,5.....	97
Figura 14 – Concentração de O <sub>3</sub> ao longo do tempo, a diferentes temperaturas a pH 5,5.....	97

Figura 15 – Valores $k_d$ obtidos experimentalmente e calculados pela correlação apresentada por Sullivan <i>et. al.</i> (1979) ( <i>apud</i> Kunz <i>et. al.</i> , 1998).....	101
Figura 16 - Espectros de absorção obtidos em diferentes tempos de reação, concentrações iniciais de metribuzim, pH $5,5 \pm 0,1$ e $21^\circ\text{C}$ . ( $[\text{MTZ}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ (a); $50 \text{ mg.L}^{-1}$ (b); $100 \text{ mg.L}^{-1}$ (c)). .....	103
Figura 17 - Evolução da redução de absorbância acompanhada por espectrofotometria UV- vis em, 293 nm, durante a reação de ozonização do metribuzim em pH diferentes. (a) $15,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$ , (b) $21,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$ e (c) $25,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$ ; $[\text{MTZ}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $Q = 1,1 \text{ L O}_3. \text{ h}^{-1}$ ) .....	106
Figura 18- Espectros de absorção obtidos durante 240 min de ozonização do metribuzim em pH 2,5 a temperaturas: $15^\circ\text{C}$ (a), $21^\circ\text{C}$ (b) e $25^\circ\text{C}$ (c) ; $[\text{MTZ}]$ inicial = $20 \text{ mg.L}^{-1}$ .....	108
Figura 19 – Possível mecanismo de oxidação do metribuzim quando submetido ao processo de ozonização a pH 2,5 com base nos espectros absorção obtidos .....	110
Figura 20 - Espectros de absorção obtidos durante 240 min de ozonização do metribuzim a pH 5,5 a temperaturas: $15^\circ\text{C}$ (a), $21^\circ\text{C}$ (b) e $25^\circ\text{C}$ (c).....	111
Figura 21 – Possível mecanismo de oxidação do metribuzim quando submetido ao processo de ozonização a pH 5,5, com base nos espectros absorção obtidos .....	114
Figura 22 - Espectros de absorção obtidos durante 240 min de ozonização do metribuzim ( $20 \text{ mg. L}^{-1}$ ) a pH 12,0 a temperaturas: $15^\circ\text{C}$ (a), $21^\circ\text{C}$ (b) e $25^\circ\text{C}$ (c).....	115
Figura 23 – Possível mecanismo de oxidação do metribuzim quando submetido ao processo de ozonização a pH 12, com base nos espectros absorção obtidos .....	117
Figura 24 - Evolução da redução de absorbância em 293 nm quando o metribuzim foi submetido em pH 2,5 e 5,5 e temperaturas de $15^\circ\text{C}$	

(a), 21°C (b) e 25°C (c),  $[MTZ_0] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $Q = 1,1 \text{ O}_3 \text{ L. h}^{-1}$ ; razão mássica  $[O_3]:[\text{terc - butanol}] = 1:1000$ ..... 120

Figura 25 - Evolução da redução de absorvância em 293 nm quando o metribuzim foi submetido em pH 2,5 (a) e 5,5 (b) e temperaturas de 15 °C, 21°C e 25°C,  $[MTZ_0] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $Q = 1,1 \text{ O}_3 \text{ L. h}^{-1}$ ; com terc - butanol (razão mássica  $[O_3]:[\text{terc - butanol}] = 1:1000$ )..... 122

Figura 26– Espectro de absorção de ozonização da água contendo  $H_2O_2$ , sem metribuzim..... 125

Figura 27– Evolução da eficiência processo  $O_3/ H_2O_2$  na oxidação do metribuzim.  $[MTZ]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $Q = 1,1 \text{ L O}_3.\text{h}^{-1}$ ;  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $[H_2O_2] = 55,8 \text{ mg.L}^{-1}(1:1)$ ,  $108 \text{ mg.L}^{-1}(1:2)$ ,  $218 \text{ mg.L}^{-1}(1:4)$  e sem  $H_2O_2$ ; pH  $5,5 \pm 0,1$ ..... 125

Figura 29 – Espectros de absorção UV-vis das amostras submetidas à análise cromatográfica HPLC-UV ..... 131

Figura 30 – Cromatogramas obtidos de amostras coletadas em diferentes tempos de reação: (a) 0 min; (b) 120 min e (c) 240 min.. 132

Figura 31 - Espectro de varredura, obtido no espectrofotômetro UV – vis, de amostras de efluente real, coletadas durante o tratamento  $O_3$  em pH 12 e 21°C durante 240 min ..... 135

Figura 32 – Redução de absorvância observada durante o tratamento  $O_3$  em pH 12 e 21°C durante 240 min ..... 135



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Algumas características gerais e propriedades do metribuzim. ....	39
Tabela 2 – Informações sobre a composição do Sencor 480 SC <sup>®</sup> .....	40
Tabela 3 - Estruturas de compostos orgânicos que reagem com ozônio por meio de reação direta .....	48
Tabela 4 - Aplicação de ozonização visando à degradação de diferentes compostos .....	49
Tabela 5 - Aplicação de ozonização visando à degradação de diferentes pesticidas .....	50
Tabela 6 - Aplicação de processos oxidativos visando à degradação do metribuzim .....	51
Tabela 7 - Potenciais de oxidação .....	57
Tabela 8 - Lista de alguns cromóforos simples e comprimentos de onda característicos .....	70
Tabela 9 - Escala de Classificação de Toxicidade.....	73
Tabela 10- Caracterização do efluente bruto real e sintético, ambos contendo metribuzim (Sencor 480 SC <sup>®</sup> ) , [MTZ] $\approx 20 \text{ mg. L}^{-1}$ .....	95
Tabela 11 - Valores $k_d$ , $C_{\text{sat}}$ , $C_e$ e $k_{LA}$ para reações de ozonização em água destilada a pH 2,5 e pH 5,5 e temperaturas de 25°C, 21°C e 15°C e $Q=1,1 \text{ L O}_3.\text{h}^{-1}$ .....	98
Tabela 12 - Valores de $k_d$ e $k_{LA}$ para reações de ozonização em água destilada em diferentes pH e temperatura constante 21°C. ....	100
Tabela 13 - Concentração de O <sub>3</sub> residual a diferentes temperaturas e pH $5,5 \pm 0,1$ .....	102
Tabela 14 – Eficiências de redução* (%) da absorbância em 293 nm para o tempo de reação de 240 min. ....	107

Tabela 15 – Comparação entre eficiência dos processos de ozonização a pH ácidos, obtida no tempo de 240 min, $[MTZ]_0 = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ , com e sem terc – butanol.....	123
Tabela 16 – Redução da absorbância em 293 nm durante o processo de degradação do metribuzim (MTZ) após aplicação de diferentes processos oxidativos com ozônio. ( $[MTZ]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ; tempo de ozonização = 240 min) .....	126
Tabela 17 – Resultados das análises de Ecotoxicidade Aguda, com bactéria luminescente <i>Vibrio fischeri</i> .....	128
Tabela 18 – Porcentagem de redução degradação de Carbono Orgânico Total.....	129
Tabela 19 - Biodegradabilidade do efluente contendo metribuzim após diferentes tempos de tratamento por ozonização a pH 12,0 .....	130
Tabela 20 – Concentração e % de remoção do metribuzim em diferentes tempos ozonização em pH 12 e 21°C determinados por HPLC-UV .....	134
Tabela 21 - Comparação da caracterização do efluente, contendo metribuzim (Sencor 480 SC®), antes e depois do tratamento.....	136

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

O<sub>3</sub> – ozônio

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - peróxido de hidrogênio

UV – Ultravioleta

k<sub>d</sub> - constante de auto – decomposição de ozônio

k<sub>L</sub>a - coeficiente de transferência de massa volumétrico

Kow - coeficiente de partição octanol/água

DADK – Desamino diceto metribuzim

DA – Desamino metribuzim

DK - Diceto Metribuzim

SC – suspensão concentrada

COT – Carbono Orgânico Total

POA(s) – Processo(s) Oxidativo (s) Avançado (s)

•OH – radical hidroxil

C<sub>0</sub> – concentração inicial

E<sup>0</sup> (V) – potencial de oxidação (Volts)

TFA – Tratamento por fenton anódico

m/v – massa por volume

C<sub>e</sub> - concentração do ozônio no estado estacionário

C<sub>sat</sub> - concentração de saturação do ozônio

C<sub>O<sub>3</sub></sub> - concentração de ozônio dissolvido

[OH<sup>-</sup>] - concentração do íon OH<sup>-</sup>

C<sub>A</sub> - concentração de metribuzim

C<sub>O<sub>3</sub></sub> - concentração de ozônio na fase líquida

FD – Fator de diluição

EC<sub>20</sub> – concentração efetiva percentual da amostra que causa inibições de luminescência de 20%

EC<sub>50</sub> - concentração efetiva percentual da amostra que causa inibições de luminescência de 50%

U.T. – Unidade Tóxica

‰ – partes por mil

P - produção de O<sub>3</sub>

N - normalidade do tiosulfato de sódio

V<sub>tio</sub> - volume de tiosulfato gasto

V<sub>b</sub> - volume do branco

V<sub>KI</sub> - volume da solução de KI utilizada

V<sub>amostra</sub> - volume de amostra titulada

t - tempo de contato (ou tempo de reação)

V<sub>I</sub> – volume de solução de iodo usado

Q – vazão de ozônio

C<sub>O<sub>3</sub>P</sub> - concentração de ozônio produzido

ABS - absorbância

ε - coeficiente de extinção molar

L - caminho óptico

C - concentração

k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub> – constantes calculadas

C<sub>O<sub>3</sub>R</sub> – concentração de ozônio residual

*t*-BuOH – terc - butanol

$\lambda_{\text{máx}}$  – comprimento de onda onde a absorbância é máxima

[MTZ] - concentração de metribuzim

[MTZ]<sub>0</sub> - concentração inicial de metribuzim

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ERB – efluente real

F<sub>b</sub> - Fator de biodegradabilidade SPE – Solid Phase Extraction

(extração em fase sólida)

GC-MS – em inglês, Cromatografia gasosa com espectrometria de massa

HPLC –UV - em inglês, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) com detector UV



# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>29</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>33</b>
2.1. Objetivo geral.....	33
2.2. Objetivos específicos .....	33
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>35</b>
<b>3.1. Pesticidas .....</b>	<b>35</b>
3.1.1. Metribuzim.....	38
<b>3.2. Processos oxidativos com ozônio .....</b>	<b>42</b>
3.2.1. Oxidação química com ozônio .....	42
3.2.2. Processos Oxidativos Avançados.....	55
3.2.2.1 O <sub>3</sub> / pH alcalino .....	59
3.2.2.2. O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	60
3.2.3. Influência de parâmetros em processos de ozonização .....	62
3.2.3.1. Efeito do pH.....	62
3.2.3.2. Efeito da concentração de ozônio .....	62
3.2.3.3. Efeito da temperatura do efluente .....	63
3.2.3.4. Efeito da concentração e tipo de contaminante.....	63
3.2.3.5. Efeito da Transferência de massa .....	64
<b>3.3. Determinação de compostos orgânicos por espectrofotometria UV-vis.....</b>	<b>69</b>
<b>3.4. Toxicidade .....</b>	<b>71</b>
<b>3.5. Legislação .....</b>	<b>73</b>
<b>3.6. Considerações Gerais .....</b>	<b>77</b>
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>79</b>
<b>4.1. Determinações analíticas .....</b>	<b>79</b>
4.1.1. Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total .....	79

4.1.2.	Turbidez.....	79
4.1.3.	Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	79
4.1.4.	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).....	80
4.1.5.	pH.....	80
4.1.6.	Ecotoxicidade Aguda.....	80
4.1.7.	Ozônio.....	80
4.1.7.1.	Produção de ozônio (P).....	82
4.1.7.2.	Vazão de ozônio (Q).....	83
4.1.7.3.	Concentração de ozônio na fase gasosa ( $C_{O_3P}$ ).....	83
4.1.7.4.	Determinação da concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) de $O_3$ na fase líquida.....	83
4.1.7.5.	Concentração de saturação de ozônio ( $C_{sat}$ ).....	84
4.1.7.6.	Concentração de ozônio residual ( $C_{O_3R}$ ).....	86
<b>4.2.</b>	<b>Caracterização do efluente bruto.....</b>	<b>87</b>
<b>4.3.</b>	<b>Estudos de degradação do metribuzim.....</b>	<b>87</b>
4.3.1.	Estudos de degradação do metribuzim, acompanhados espectrofotometria UV-vis.....	88
4.3.2.	Estudos de degradação do metribuzim, acompanhada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....	88
4.3.1.	Aplicação dos processos oxidativos ( $O_3$ , $O_3/H_2O_2$ ).....	90
4.3.1.1.	Sistema de ozonização.....	90
4.3.1.2.	Avaliação do efeito de diferentes concentrações iniciais de metribuzim, pH e concentrações de $H_2O_2$ na eficiência de degradação do metribuzim por processo oxidativo com ozônio.....	91
4.3.1.2.1.	Efeito da concentração inicial do metribuzim.....	91
4.3.1.2.2.	Efeito do pH.....	92
4.3.1.2.3.	Efeito da concentração do $H_2O_2$ .....	93
4.3.2.5.	Influência do processo ozonização na biodegradabilidade	93
<b>4.4.</b>	<b>Aplicação do melhor tratamento no efluente industrial.....</b>	<b>94</b>
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>95</b>
<b>5.1.</b>	<b>Caracterização do efluente.....</b>	<b>95</b>
<b>5.2.</b>	<b>Quantificação do ozônio na fase gasosa.....</b>	
<b>5.3.</b>	<b>Quantificação do ozônio na fase líquida.....</b>	<b>96</b>

5.3.1.	Concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) e de saturação ( $C_{sat}$ ) a diferentes temperaturas .....	96
5.3.2.	Concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) e de saturação do ozônio ( $C_{sat}$ ) em água destilada a pH diferentes .....	99
<b>5.4.</b>	<b>Concentração de ozônio residual.....</b>	<b>101</b>
5.4.1.	Avaliação do efeito de diferentes condições operacionais na degradação do metribuzim por processo oxidativo com ozônio acompanhada por espectrofotometria UV- vis .....	103
5.4.1.1.	Efeito da concentração inicial do metribuzim.....	103
5.4.1.2.	Estudo do efeito do pH e temperatura do meio.....	105
5.4.1.3.	Efeito da presença de $H_2O_2$ .....	124
5.4.2.	Influência de processos oxidativos com ozônio na ecotoxicidade aguda ( <i>Vibrio fisheri</i> ) .....	127
5.4.3.	Mineralização do metribuzim.....	129
5.4.4.	Influência de processo de ozonização na biodegradabilidade	130
5.4.5.	Estudo da degradação do metribuzim por cromatografia líquida (HPLC-UV).....	131
5.4.6.	Aplicação da ozonização ao efluente real.....	134
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>137</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.</b>	<b>139</b>
<b>8.</b>	<b>PUBLICAÇÕES .....</b>	<b>141</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>143</b>
	<b>ANEXO A - MECANISMO DE DECOMPOSIÇÃO DO OZÔNIO EM ÁGUA PURA, DE ACORDO COM STAEHELIN, HOIGNÉ E BUHLER .....</b>	<b>163</b>
	<b>ANEXO B - MECANISMO DE DECOMPOSIÇÃO DO OZÔNIO EM ÁGUA PURA EM CONDIÇÕES ALCALINAS, DE ACORDO COM TOMIYASU, FUKUTOMI E GORDON .....</b>	<b>164</b>

**ANEXO C - EXEMPLO DE CORRELAÇÕES PARA  
PREDIÇÃO DA SOLUBILIDADE DE OZÔNIO EM  
ÁGUAS, APRESENTADAS POR MOCHI E CREMASCO  
(2010).....165**

**ANEXO D - CONSTANTES DE HENRY, OBTIDAS EM  
FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA OZÔNIO EM  
ÁGUA.....165**

## 1. INTRODUÇÃO

Desde a década de 70, o Brasil vem se destacando como um dos maiores consumidores mundiais de pesticidas impulsionado pelo desenvolvimento econômico da agricultura com alta produtividade, melhores produtos, com redução de trabalho e gastos com energia. Sendo as culturas responsáveis por este elevado consumo de pesticidas são, principalmente, soja, cana-de-açúcar, milho e arroz. (BESSEGATO, SANTOS e LINDINO, 2012; PRIMEL, 2005; MARTINS e MÍDIO, 1998, SINDAG, 2012; KOLPIN, BARBASH e GILLIOM, 2000; BATTAGLIN et al., 2003 ; SCHULZ, 2004; COUTINHO et al.,2005).

Os pesticidas possuem um grande potencial poluidor em água, devido à sua ampla utilização, distribuição no ambiente e migração a águas subterrâneas, acarretando graves problemas ambientais em longo prazo, efeitos adversos nos ambientes aquáticos, além de poderem causar diversos problemas à saúde, pois são nocivos se ingeridos. E, além disso, estão entre os poluentes mais frequentemente encontrados em águas naturais, em função de sua velocidade de decomposição ser relativamente lenta e alta solubilidade em água (MUSZKAT et al., 1998; CHELME-AYALA, EL-DIN, SMITH, 2010; SANTA CATARINA, 1992; YAHIAOUI et al., 2011; IUPAC, 2012).

O destino e transporte desses contaminantes no ambiente aquoso, porém, permanecem pouco compreendidos, em particular para as águas subterrâneas, muitas vezes apresentando persistência em água subterrânea superior a em solos e águas superficiais (STUART et. al, 2012).

Nesse sentido, águas contendo esses contaminantes devem ser adequadamente tratadas antes de serem lançadas aos corpos receptores. Para tal, alguns processos podem ser aplicados, por exemplo: processos físicos, químicos e biológicos.

Os processos físicos vêm perdendo aceitação como uma solução definitiva para a eliminação de resíduos por causa da baixa eficiência quando se tem alta concentração de poluentes (CHIRON et al., 2000).

O método biológico é, geralmente, o preferido para o tratamento de efluentes contendo matérias orgânicas, no entanto, este método é sensível a compostos tóxicos (como os pesticidas) que

inativam os microrganismos que degradam os resíduos. (CHIRON et al., 2000)

Sendo assim, efluentes contendo pesticidas necessitariam de um pré-tratamento por meio de processos de degradação fotoquímica, oxidação química, eletrocoagulação, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, fotocatalise ou ozônio (O<sub>3</sub>), O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, para produzir intermediários que são mais prontamente biodegradáveis (CHIRON et al., 2000; CHELME-AYALA, EL-DIN e SMITH, 2010; STAEHELIN e HOILGNÉ, 1982; YAHIAOUI et al., 2011; CHELME-AYALA, EL-DIN e SMITH, 2010; KITSIOU et al., 2009; BENITEZ, ACERO, REAL, 2002).

Devido à maioria das fontes de poluição por pesticidas serem provenientes da agricultura e das indústrias de manufatura e formulação de pesticidas e, nessas fontes, a contaminação por pesticidas poder atingir altas concentrações, podendo atingir até 500 mg. L<sup>-1</sup> (CHIRON et al., 2000) e por possuir baixa biodegradabilidade (compostos recalcitrantes, segundo Braga et al. (2012); Jardim e Canela (2004), onde razão DQO/DBO > 5), fontes de água contendo pesticidas necessitam passar por processos capazes de removê-los, buscando proteger tanto as fontes de água quanto a qualidade da água potável, além de técnicas convencionais têm se mostrado lentas e ineficientes (CHIRON et al., 2000; MUSZKAT et al., 1997).

Sabe-se que os tratamentos que utilizam ozônio ainda possuem um alto custo. Por outro lado, processos que utilizam o ozônio vêm sendo uma opção eficiente com bons resultados na mineralização e degradação de diferentes pesticidas (CHELME-AYALA, EL-DIN, SMITH, 2010; CHEN et al., 2007; QIANG et al., 2010).

Porém, os estudos que objetivam a degradação do metribuzim em água são poucos. No entanto, ainda não há consenso a respeito das condições operacionais ideais para alcançar alto grau de mineralização ou a respeito dos efeitos tóxicos de subprodutos das reações, visto que, a ozonização por si só, não é capaz de atingir a completa remoção de matéria orgânica (bastante evidenciado quando realizada em meio ácido) e, também, não se observa a completa mineralização da carga orgânica em meio alcalino (ASSALIN, SILVA e DURÁN, 2007).

Por isso, é um grande desafio tornar o processo de ozonização uma alternativa para tratamento de fontes de água contaminadas por pesticida (metribuzim), buscando atingir uma alta eficiência de remoção da carga orgânica e, uma das motivações deste trabalho.

Neste sentido, este trabalho buscou avaliar o desempenho de diferentes processos oxidativos, com ozônio, bem como verificar a influência de diferentes condições operacionais, na degradação do pesticida metribuzim presente em meio aquoso.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

O objetivo deste trabalho foi estudar a degradação do herbicida metribuzim por meio do processo de ozonização.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Submeter o herbicida metribuzim à oxidação química com ozônio, sob diferentes condições operacionais de temperatura, concentração inicial do herbicida, pH, concentração de  $H_2O_2$ ;
- Comparar a ozonização direta e indireta com o processo  $O_3/H_2O_2$  no que diz respeito à degradação e do herbicida metribuzim;
- Avaliar a utilização da espectrofotometria por UV-vis e da cromatografia (HPLC-UV) como forma de acompanhamento do processo de degradação do metribuzim;
- Relacionar os diferentes parâmetros (espectro de absorção em UV-vis, COT, toxicidade) a possíveis compostos formados.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Pesticidas

Os termos, pesticida, biocida, defensivo agrícola, praguicida e agrotóxico, são comumente usados com o mesmo significado e definidos de acordo com a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989 (BRASIL, 2011), como:

Os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos; bem como, substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

Nesse sentido, pesticidas são substâncias químicas, naturais ou sintéticas, que variam na sua utilização, nas propriedades e no potencial impacto sobre o ambiente, podendo ser usados com a finalidade de prevenir, controlar ou eliminar a ação de pragas, indesejáveis ou prejudiciais à agricultura e à pecuária (RIBEIRO, 2008; STUART et al., 2012).

Os pesticidas podem ser classificados por diferentes critérios, estando estes relacionados à estrutura química, ao grau de toxicidade, periculosidade e ao grupo de organismos que os controlam.

Quanto à estrutura química, os pesticidas são agrupados em classes de substâncias, cujo princípio ativo é formado por estruturas moleculares semelhantes. São divididos em organoclorados, bipiridílios, clorofenoxiacéticos, organofosforados, carbamatos, piretróides, triazinas e triazinonas.

Quanto ao grau de toxicidade são classificados como classe I (extremamente tóxico), classe II (altamente tóxico), classe III (medianamente tóxico) e classe IV (pouco tóxico) (FILHO, 2009; WHO, 2011; MARASCHIN, 2003; SAVOY, 2011).

A Portaria Normativa IBAMA nº 84, de 15 de outubro de 1996, no seu Art. 3º, classifica os pesticidas quanto ao potencial de periculosidade ambiental, considerando, dentre vários parâmetros: a

bioacumulação, a persistência, o transporte, a toxicidade a diversos organismos, o potencial mutagênico e carcinogênico. E, classifica, ainda, como: Classe I – Produto Altamente Perigoso; Classe II – Produto Muito Perigoso; Classe III – Produto Perigoso; Classe IV – Produto Pouco Perigoso.

No que diz respeito aos potenciais riscos à saúde, identificados em estudos toxicológicos e epidemiológicos envolvendo pesticidas, tem-se o câncer, as más formações genéticas, as anomalias de desenvolvimento neurológico e os danos ao sistema imunológico (PLAKAS e KARABELAS, 2012).

Os pesticidas podem, ainda, ser classificados quando ao grupo de organismo que os controlam. Nesta classificação constam os herbicidas.

A frequente detecção de pesticidas em fontes de água é uma grande preocupação, para as pessoas em geral, as autoridades, especialmente para todos aqueles envolvidos na produção de água potável, no tratamento de efluentes e reuso, devido à potencialidade de efeitos adversos relacionados à saúde associados com esses compostos, mesmo a concentrações muito pequenas (PLAKAS et al., 2012). Tais como:

O uso de pesticidas é cada vez maior, tanto na agricultura brasileira quanto na mundial, com intuito de aumentar a colheita e a qualidade dos alimentos. No entanto, esse processo faz com que os pesticidas acumulem tendo como resultado uma fonte de contaminação, pois, ao longo dos anos, o uso indiscriminado dos pesticidas (herbicidas, fungicidas, inseticidas) tem elevado a quantidade desses resíduos na água, no solo, no ar, bem como em produtos alimentícios.

Os pesticidas podem permanecer no meio ambiente ou atingirem o meio aquático. Devido à sua mobilidade no solo, são, frequentemente, detectados em águas subterrâneas e superficiais, além da possibilidade de bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (por exemplo, o metribuzim), que pode causar danos à saúde, seja ao homem seja aos animais, por meio da utilização de alimentos, águas e solos contaminados. (MILHOME *et al.*, 2009; ANDRADE, 2008; FILHO, 2009; PLAKAS e KARABELAS., 2012; FENOLL et al., 2011; MARASCHIN, 2003).

O desencadeamento desse impacto ambiental está relacionado diretamente com a técnica de aplicação do pesticida. As maiores rotas de dispersão para sistemas aquáticos são: o escoamento superficial e a drenagem, de forma tal que a dinâmica dos pesticidas, no solo, está

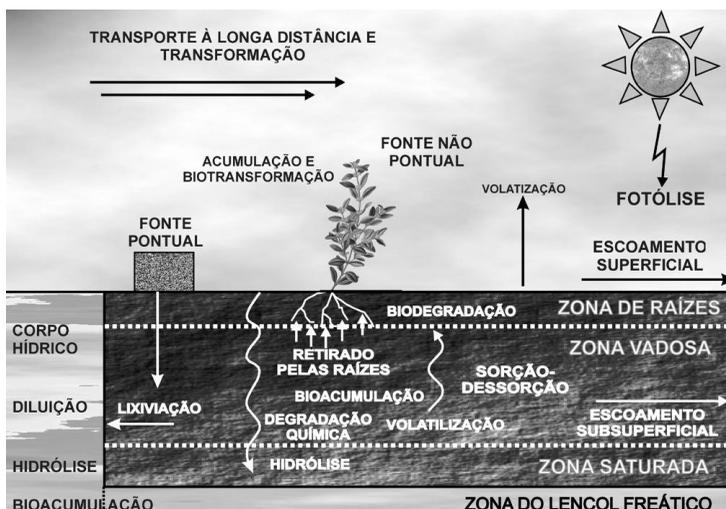
relacionada com a precipitação pluvial e o manejo da irrigação (PRIMEL, 2005).

Uma vez no ambiente, os pesticidas podem se distribuir, se degradar ou se acumular, por meio de processos de transferência e transformações, na atmosfera, no solo, nos sistemas aquáticos e nos seres vivos.

Os fatores determinantes da dinâmica dos pesticidas no meio ambiente são: a forma de uso, as características ambientais e as propriedades físico-químicas do princípio ativo (MARASCHIN, 2003; PRIMEL, 2005).

A Figura 1 ilustra as principais rotas de transporte e degradação de pesticidas no ambiente os diversos compartimentos ambientais.

Figura 1 – Principais rotas de transporte e degradação de pesticidas no ambiente



Fonte: JARDIM, ANDRADE e QUEIROZ (2009)

Essas são algumas razões pelas quais vem sendo detectados, com frequência, sinais da presença de pesticidas, em fontes de água, mesmo que em concentrações muito pequenas, sendo motivo de preocupações devido à potencialidade de efeitos adversos relacionados à saúde. (PLAKAS e KARABELAS, 2012).

Alguns tipos de pesticidas, por sua toxicidade, ao permanecerem no meio ambiente ou atingirem o meio aquático, oferecem riscos para animais, além da possibilidade de bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (MILHOME et al., 2009).

Os herbicidas são compostos químicos aplicados em pequenas quantidades, que têm a capacidade de matar ou inibir drasticamente o crescimento de determinadas plantas, muitas vezes sem afetar as culturas. Eliminam, assim, os prejuízos da interferência, por exemplo, em áreas de lazer, vias públicas de transporte, áreas industriais. São utilizados no controle de ervas daninhas, agindo de forma sistêmica por exercerem uma ação fitotóxica (BAIRD, 2002 *apud* OLIVEIRA, 2011; MARASCHIN, 2003, KRUIZE, 2012).

Podem ser aplicados em solo ou folhas, antes ou após a sementeira, de forma pré ou pós – emergencial (MARCHI, MARCHI, e GUIMARÃES, 2008).

Após a aplicação de herbicidas, vários processos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos determinam o comportamento e, os efeitos ecotoxicológicos e toxicológicos dos herbicidas, porém, seu efeito em longo prazo é pouco conhecido (ANDRADE, 2008; MILHONE et al., 2009).

O destino dos herbicidas no ambiente pode ocorrer, por diferentes processos, como: adsorção, absorção, decomposição, degradação, volatilização, lixiviação (apontada como a principal causadora da contaminação de águas subterrâneas), escoamento superficial (ocasionando contaminação de rios e lagos) (ANDRADE, 2008; FILHO, 2009).

Os herbicidas podem ter seu destino afetado por diferenças nas estruturas e nas propriedades das substâncias químicas, características e condições ambientais, tais como: condições meteorológicas, composição das populações de microrganismos no solo, presença ou ausência de plantas, localização do solo na topografia, práticas de manejo dos solos (FILHO, 2009; CRUCIANI *et al.*, 1996).

### **3.1.1. Metribuzim**

Herbicida do grupo das triazinonas, o metribuzim (CAS n° 21087-64-9), princípio ativo de produtos comerciais como o Sencor 480 SC<sup>®</sup>, é um composto classificado como moderadamente perigoso (Classe II) e levemente tóxico (Classe III), que age de forma sistêmica

(IUPAC, 2012; MARASCHIN, 2003, WHO, 2011; OLIVEIRA, 2011).

Sólido cristalino, incolor, sintético, possui estrutura molecular, conforme apresentada na Figura 2, características gerais e propriedades, como mostra a Tabela 1.

Figura 2 – Fórmula estrutural do metribuzim

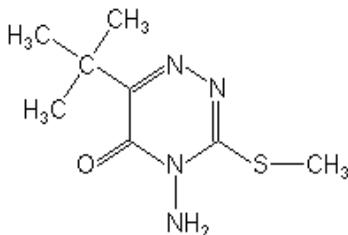


Tabela 1 – Algumas características gerais e propriedades do metribuzim.

Característica/Propriedade	Descrição
Nomenclatura *	4-amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-one
Massa Molar	214,29 g. mol <sup>-1</sup>
Fórmula Molecular	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> OS
Solubilidade em água (g.L <sup>-1</sup> )	1,05 g. L <sup>-1</sup> em pH 4 a 9 (20°C)
Coefficiente de partição octanol/água (K <sub>ow</sub> )*	Log K <sub>ow</sub> : 1,6 a 20°C em pH 4 a 9
Máxima Absorção UV-VIS (λ <sub>máx</sub> )*	(294 ± 1,0) nm

Fonte: \*IUPAC (2012)

Conforme descrito por Stuart et. al., (2012), a solubilidade e o coeficiente de partição octanol/água ( $K_{ow}$ ) podem representar uma indicação de mobilidade de um composto e a sorção provável no tratamento de água.

Assim, por apresentar solubilidade maior que  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  e baixa adsorção no solo ( $K_{ow} \geq 4$ ), que segundo Stuart et. al., (2012) indica que a substância pode ter tendência à bioacumulação, o metribuzim é considerado um composto com alto potencial de contaminação de águas subterrâneas, além de se apresentar como potencial causador de efeito tóxico a animais e plantas (SABIK, JEANNOT e RONDEAU, 2000; STUART et. al., 2012; ANVISA, 1985).

O metribuzim apresenta persistência (meia-vida) de 1 a 2 meses no ambiente, dependendo das condições climáticas e do solo; uma adsorção moderada (diminuída com o aumento do pH) na maioria dos solos e alta afinidade com a matéria orgânica do solo. É adsorvido com menor intensidade nas argilas e possui potencial de lixiviação, tão maior quanto menor o teor de matéria orgânica no solo.

O Sencor 480 SC<sup>®</sup>, produto comercial que tem o metribuzim como princípio ativo, é uma suspensão concentrada de cor branca, com odor de ovo podre, seletivo, não volátil, que atua através das folhas e raízes das plantas.

Constituído pelo ingrediente ativo finamente moído, suspenso em líquido, exige constante agitação para permanecer em suspensão depois de misturado à água, e dificilmente causa entupimento dos bicos dos equipamentos utilizados na aplicação, além de deixar resíduo visível sobre as folhas tratadas. Sua composição está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Informações sobre a composição do Sencor 480 SC<sup>®</sup>

<b>Ingredientes</b>	<b>Concentração (g. L<sup>-1</sup>)</b>
Metribuzim	480
Compostos inertes	520

O Sencor 480 SC<sup>®</sup> é classificado, pelo Ministério da Agricultura do Brasil, MAPA (2013), como altamente tóxico (Classe II) e produto muito perigoso ao meio ambiente (Classe II) e altamente persistente, e degrada-se no solo em torno de 90 a 100 dias além de

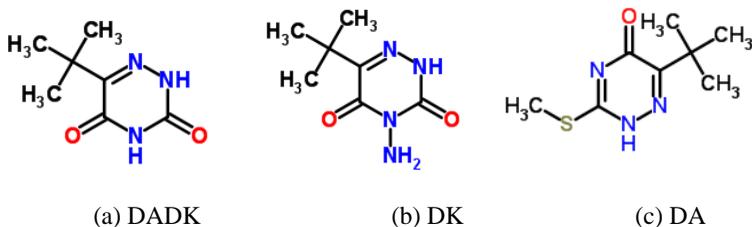
ser móvel, apresentando grande potencial de deslocamento no solo, podendo atingir, principalmente, águas subterrâneas.

Sendo assim e baseado na Resolução do CONAMA nº 357 (BRASIL, 2005), CONAMA nº 396 (BRASIL, 2008) e Portaria nº 017/02, da FATMA (SANTA CATARINA, 2002), torna-se necessário o tratamento adequado antes de seu lançamento no corpo hídrico.

Herbicida atualmente em uso e que apresenta mecanismo de ação de inibição da fotossíntese, o metribuzim pode ser utilizado em culturas, por exemplo, de aspargo, mandioca, soja, batata, café, cana-de-açúcar, tomate e trigo, podendo ser aplicado pré e pós-plantio, bem como plantio direto, ou após transplante usando equipamento de terra ou com pulverização aérea (PATTERSON, 2011; ANVISA, 1985, VARGAS e ROMAN, 2011).

O metribuzim pode contaminar, também, águas superficiais por meio de aplicação direta e do escoamento. Degrada-se produzindo, como principais produtos, o Desamino-diceto-metribuzim (DADK), Diceto metribuzim (DK); Desamino metribuzim (DA), com fórmulas estruturais de acordo com as representadas na Figura 3 (ALBRO et.al., 1984; PATTERSON, 2011, JOHNSHON; PEPPERMAN, 1995).

Figura 3 – Fórmulas estruturais dos principais metabólitos do metribuzim. (a) DADK, (b) DK e (c) DA.



Fonte: JOHNSHON; PEPPERMAN (1995).

Os problemas de saúde causados ao ser humano pelo metribuzim podem estar relacionados tanto à reprodução e aos efeitos de desenvolvimento quanto ao fato de sua ecotoxicidade ser alta para mamíferos e plantas aquáticas; e moderada para aves, peixes, invertebrados aquáticos, algas, abelhas e minhocas (IUPAC, 2012).

### 3.2. Processos oxidativos com ozônio

Novas tecnologias estão sendo incorporadas na indústria com o intuito de melhorar os processos de tratamento, reduzindo a quantidade de lodo gerado e eliminando compostos persistentes (TAMBOSI, 2008).

Dentre essas tecnologias, destacam-se as de oxidação, que podem ser classificadas em: processos de oxidação química (por exemplo, o uso direto de ozônio ou peróxido de hidrogênio) e processos de oxidação avançada – POA (GENENA, 2009).

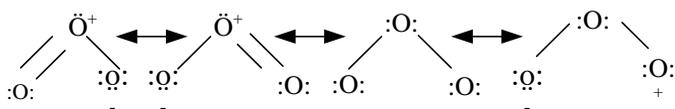
Devido às diversas vantagens que possuem, tem-se observado uma tendência em se utilizar diferentes processos de ozonização ( $O_3$ ;  $O_3/UV$ ;  $O_3/H_2O_2$ ;  $O_3/TiO_2$ ;  $O_3/Mn^{+2}$ ,  $O_3$ /tratamento biológico) em tratamento de diferentes tipos de efluentes industriais (ALMEIDA et al., 2004).

#### 3.2.1. Oxidação química com ozônio

O ozônio é um composto que tem estrutura química triatômica ( $O_3$ ), e sua molécula é um híbrido de ressonância formada por quatro possibilidades (formas canônicas), Figura 4, constituída por um átomo de oxigênio deficiente em elétrons (SILVA; SANTANA e BOODTS, 2003).

Apesar de sua estrutura conferir à molécula de ozônio certo tipo de polaridade, ela é uma molécula polar fraca.

Figura 4 - Estruturas canônicas de híbrido de ressonância da molécula de ozônio



Fonte: BÉLTRAN (2004)

As propriedades do ozônio derivam-se da sua alta reatividade, podendo ser atribuídas à configuração eletrônica da molécula devido ao caráter eletrofílico (confirmado pela ausência de elétrons em um dos átomos de oxigênio terminal em algumas das estruturas de

ressonância) e ao caráter nucleofílico (excesso de carga negativa em outro átomo de oxigênio).

As aplicações do ozônio se utilizam das vantagens e das propriedades do ozônio, em ser extremamente reativo e fortemente oxidante. Algumas são as aplicações estudadas por diversos autores:

- Tratamento de água para consumo humano;
- Água de resfriamento;
- Efluentes industriais, com alto teor de compostos orgânicos (Indústria Química e Petroquímica, Alimentícia, Farmacêutica, Celulose e Papel, Têxtil etc.);
- Processos de lavagem e desinfecção de frutas, verduras ;
- Controle de odores;
- Tratamento de lixívia e chorume;
- Uso em lavanderias industriais;
- Processos de branqueamento;
- Tratamento de efluentes domésticos e industriais;
- Limpeza de piscinas.

No caso particular do tratamento de água, o ozônio é considerado um agente alternativo oxidante – desinfetante, pois tem a habilidade de desinfetar (predominantemente via ozônio molecular), oxidar ou ser usado combinado com outras tecnologias e reagentes, sendo considerado o mais eficiente desinfetante químico (BELTRÁN, 2004; GUNTEN, 2003a; GUNTEN, 2003b).

Muitos autores afirmam, ainda, que, devido ao seu poder oxidante ( $E^0=2,07V$ ), o ozônio tem sido muito utilizado por ser capaz de reduzir e remover inúmeros parâmetros de poluição ambiental, tais como, compostos orgânicos persistentes, normalmente, presentes em sistemas biológicos de tratamento.

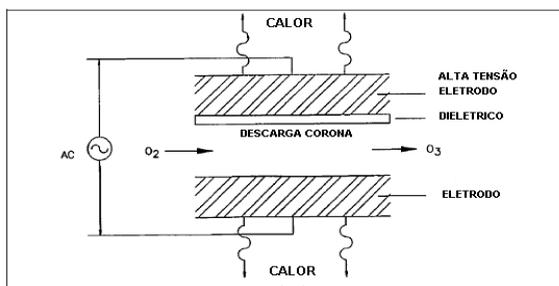
O ozônio ( $O_3$ ) é um agente oxidante poderoso, capaz de participar de um grande número de reações com compostos orgânicos e inorgânicos, reagindo muito rapidamente com compostos orgânicos solúveis, oxidando-os a moléculas menores e/ou menos tóxicas. Assim, os processos de ozonização podem ser mais bem controlados para gerar subprodutos favoráveis e menos tóxicos (ALMEIDA, 2004; MATHESWARAN e MOON, 2009).

O processo mais difundido para a produção de ozônio, o efeito corona (descarga eletroquímica), foi obtido por von Siemens, em 1857, por meio da conversão cerca de 3 a 8% de  $O_2$  em  $O_3$ , em um

tubo gerador de ozônio, desenvolvido, com base no processo de descarga eletroquímica, que vem servindo de exemplo para a maioria dos geradores de descargas elétricas (SILVA; SANTANA e BOODTS, 2003).

A geração de ozônio pelo efeito corona baseia-se na aplicação de uma tensão alternada (aproximadamente 10 kV), sobre dois eletrodos, com ar ou oxigênio puro, contidos em dois tubos concêntricos de vidro, cobertos, externa e internamente, por uma camada de estanho, conforme mostra a Figura 5. O rendimento pode variar entre 1% e 4% (sistemas alimentados com ar), e entre 6% e 14% (sistemas alimentados com oxigênio puro) (BONILLA, 2009).

Figura 5 – Princípio de funcionamento do efeito corona na produção de O<sub>3</sub>



Fonte: BONILLA (2009); US EPA (1999).

Nesse processo, as moléculas de oxigênio se decompõem em O•, que se combina com O<sub>2</sub>, resultando na formação de O<sub>3</sub>, segundo Equação 1 e 2 (ALMEIDA et. al, 2004; SILVA; SANTANA e BOODTS, 2003).



Alguns fatores afetam a eficiência do efeito corona para a produção de O<sub>3</sub>, sendo:

- Temperatura da entrada gás,
- Teor de oxigênio,
- Presença de contaminantes na fase gasosa,
- Concentração inicial de ozônio,

- Energia elétrica e
- Fluxo de gás.

Avanços vêm acontecendo nos sistemas de geração de ozônio. A energia requerida para sua produção tem diminuído, resultando numa considerável redução nos custos envolvidos para sua aplicação, tornando a utilização deste processo bastante atrativa (ALMEIDA et. al, 2004).

Oxidação química com ozônio é um processo de tratamento, que vem sendo muito estudado com objetivo de transformar compostos orgânicos dissolvidos em uma forma mais biodegradável que, eventualmente, possam ser posteriormente removidos, por métodos convencionais.

Segundo Filho (2006), Hammes et al. (2006) e Mishchuk, Goncharuk e Vakulento, (2008), em virtude da característica oxidante do ozônio, o processo de ozonização pode ser utilizado em tratamento de água, visando alcançar uma variedade de objetivos de tratamento, tais como:

- Desinfecção bactericida e inativação viral;
- Remoção de substâncias orgânicas, tais como materiais húmicos, pesticidas, detergentes e fenóis;
- Remoção de precursores de trihalometanos;
- Auxiliar de coagulação;
- Remoção de cor, sabor e odor;
- Oxidação de ferro e manganês solúveis;
- Rompimentos de ligações organometálicas, permitindo que metais, tais como Fe (III) e o Mn (IV) reajam como coagulantes dos compostos orgânicos remanescentes, levando a uma melhor precipitação;
- Destruição de algas;
- Oxidação de cianeto para cianato e, eventualmente, para dióxido de carbono e água e outros compostos.

De forma simultânea, ou não, dependendo das condições da reação e da composição química das substâncias dissolvidas em água, quando o ozônio está dissolvido no meio aquoso, pode ocorrer:

- Reação direta com compostos dissolvidos;
- Decomposição em oxidantes secundários altamente reativos;
- Formação de oxidantes secundários, a partir da reação do ozônio com outros solutos;

- Subsequentes reações destes oxidantes secundários com solutos.

Estudos têm mostrado que o ozônio, por si só, não é capaz de prover um elevado grau de mineralização do efluente, por apresentar pequenas taxas de redução de COT (carbono orgânico total), mesmo utilizando o ozônio associado a outros processos de oxidação avançada (POA). No entanto, alguns estudos mostram que ocorre alguma alteração na estrutura química dos compostos, já que se tem observado um aumento na biodegradabilidade, além de haver a possibilidade de liberação de compostos intermediários com maior toxicidade para a vida aquática. (ALMEIDA, 2004)

O processo de ozonização da matéria orgânica pode ocorrer por dois mecanismos, o ataque direto do O<sub>3</sub> molecular (reação direta) e o ataque via radicais hidroxil (•OH), ou seja, por reação indireta (POA).

Para águas naturais (superficiais ou subterrâneas), com pH em torno de 7, ambos mecanismos (direto e indireto) podem ser importantes, e outros fatores (como tipo de contaminante e presença de metais de transição) contribuirão para definir a extensão de cada um deles (BELTRÁN, 2004; MAHMOUD e FREIRE, 2007).

A reação direta ocorre pelo ataque eletrofílico do ozônio molecular e é predominante em meio ácido (GENENA, 2009; TAMBOSI, 2008).

Segundo Gottschalk, Libra e Saupe (2000) e Mahmoud e Freire (2007), a oxidação direta de compostos orgânicos por ozônio é uma reação altamente seletiva, a qual, muitas vezes, apresenta constantes cinéticas relativamente lentas, com valores típicos entre 10<sup>-1</sup> e 10<sup>3</sup> M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, dependendo das espécies envolvidas, e estando limitadas a compostos aromáticos e alifáticos insaturados, inclusive, conforme descrito por Hu et. al (1999), compostos que contém heteroátomos, tais como S, N, O e Cl, presentes em diversos pesticidas, por exemplo, o metribuzim.

Por outro lado, as reações via ozonização indireta são reações que envolvem radicais. Os radicais hidroxil formados reagem de forma não seletiva e imediatamente ( $k=10^8-10^{10}$  M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) (GOTTSCHALK, LIBRA E SAUPE, 2000).

Estudos objetivando propor um mecanismo de decomposição do ozônio em água têm sido desenvolvidos, conforme Beltrán (2004), desde 1934, quando Weiss propôs o primeiro modelo.

Segundo o mesmo autor, Beltrán (2004), dentre os modelos já estudados, o mecanismo de Staehelin, Hoigné e Buhler (SHB) é, geralmente, aceito, como demonstrado no Anexo A deste estudo. Ou seja, a decomposição do ozônio envolve 3 etapas principais: iniciação, propagação e terminação. Conforme descrito por Mahmoud e Freire (2007):

- Na etapa de iniciação, a reação entre o íon hidroxil e o ozônio leva à formação do ânion radical superóxido  $O_2^-$  e do radical hidroperóxido  $HO_2\bullet$ , e o radical hidroxil apresenta um equilíbrio ácido - base.
- Na etapa de propagação, o ânion radical ozonóide ( $O_3^-$ ), formado da reação entre o ozônio e o ânion radical superóxido ( $O_2^-$ ), decompõe-se, muito rapidamente, para formar os radicais hidroxil. O  $\bullet OH$  pode reagir com o ozônio, formando  $HO_4\bullet$  e  $HO_2\bullet$ . Com o decaimento de  $HO_4\bullet$  para  $O_2$  e  $HO_2\bullet$ , a reação em cadeia pode começar de novo.
- A etapa de terminação envolve a reação de algumas substâncias orgânicas e inorgânicas com o radical hidroxil, que formam radicais secundários que não produzem  $O_2\bullet^-/HO_2\bullet$ , atuando como inibidores das reações em cadeia. Ou ainda, a reação entre dois radicais ( $\bullet OH$  e  $HO_2\bullet$ ) formando  $O_2$  e  $H_2O$ .
- A combinação dessas reações mostra que três moléculas de ozônio produzem dois radicais hidroxil (Equação 3).



Dentre os compostos que reagem com o ozônio por reação direta estão os que contêm ligações do tipo C=C, grupos funcionais específicos (-OH, -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>) e átomos que apresentam densidade de carga negativa (N, P, O e S) (GOTTSCHALK, LIBRA e SAUPE, 2000; GENENA, 2009; TAMBOSI, 2008), como, por exemplo, os compostos orgânicos que possuem estruturas como as citadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Estruturas de compostos orgânicos que reagem com ozônio por meio de reação direta

Tipos de compostos que reagem O <sub>3</sub> – Reação Direta		
Insaturados alifáticos	RCH <sub>2</sub> OH	Aromáticos
R-C=N-	R(S=O)R	R(S=O)R
R <sub>3</sub> N	RSH	-Si-C-
R <sub>3</sub> P	(RO) <sub>3</sub> P	-C-Hg-
RSR	RSSR	-Si-Si-
R <sub>2</sub> Se	R <sub>3</sub> CH	-C-Mg-
R(CO)R	R <sub>2</sub> CHNH <sub>2</sub>	R <sub>3</sub> As
R <sub>2</sub> CHNR <sub>2</sub>	-R-Si-H	RCH <sub>2</sub> OR

Fonte: RICE (1997, *apud* IGLESIAS, 2002)

A eficiência do tratamento depende de vários fatores, como: a matriz aquosa; os contaminantes; o objetivo do tratamento; o volume a ser tratado; o limite de degradação desejado; custo (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Devido ao elevado poder oxidante do ozônio, uma ozonização exaustiva dos compostos orgânicos pode resultar na sua completa degradação.

Processos oxidativos avançados (POA), utilizando o ozônio, têm sido alternativa para degradação de diferentes tipos de contaminantes, inclusive pesticidas. Porém, apesar de ser bastante eficiente para a degradação, a ozonização isolada conduz a uma mineralização limitada de compostos orgânicos e micropoluentes de efluentes.

Vários trabalhos, tais como os apresentados na Tabela 4, objetivaram a desinfecção de águas para consumo humano, ou a degradação de diferentes compostos recalcitrantes, presentes em águas naturais e/ou efluentes oriundos de indústrias têxteis - Tehrani-Bagha; Mahmoodi e Menger (2010); farmacêuticas – Huber et. al. (2003); de papel e celulose – Assalin, Silva e Durán (2006) e utilizaram o ozônio, e mostram que, quer utilizando a ozonização direta ou indireta, os processos apresentaram bons resultados..

Tabela 4 - Aplicação de ozonização visando à degradação de diferentes compostos

PROCESSOS	ALVO	RESULTADOS	REFERÊNCIA
Ozonização – diferentes parâmetros de operação	Corante	Muito eficiente na descoloração da água residuária estudada, no entanto, a mineralização foi baixa.	Tehrani-Bagha, Mahmoodi e Menger (2010)
Ozonização direta e POA	Águas naturais	O processo de oxidação com ozônio, para os compostos avaliados, foi eficiente e se mostrou dependente do pH do meio.	Huber et al (2003)
Ozonização	Efluente papelero	Ozonização indireta (pH > 10), houve um menor consumo de ozônio, de forma que lhes permitiu relacionar este comportamento à cinética de degradação, que se apresentou mais lenta e, como consequência, apontou uma eficiência para a remoção de cor, fenóis totais, além da toxicidade que foi maior.	Assalin, Silva e Durán (2006)

Há, também, uma diversidade de trabalhos que utilizaram processos de ozonização, visando à degradação de diferentes pesticidas presentes seja em águas naturais ou em efluentes oriundos das indústrias, mostrando-se eficientes quando submetidos a diferentes

condições de operação. Como exemplo tem-se, os trabalhos de Chen et al, (2007); Chelme-Ayala, El-Din e Smith (2010); Qiang et al, (2010), conforme cita-se na Tabela 5

Tabela 5 - Aplicação de ozonização visando à degradação de diferentes pesticidas

PROCESSOS	ALVO	RESULTADOS	REFERÊNCIA
Ozonização direta e indireta, $O_3/H_2O_2$ e UV/ $H_2O_2$	Prometron	Baixa afinidade com ozônio nas condições estudadas, que pode ser explicada pela estrutura do composto.	Chen et al, (2007)
Ozonização direta e indireta e por $O_3/H_2O_2$	Bromoxynil e Trifluralin (água de rio e água ultrapura)	Ozonização: Trifluralin – 48% água de rio; 88% água ultrapura Bromoxynil - 60% (água de rio) 93% (água ultrapura). $O_3/H_2O_2$ : 54% (água de rio) e 69% (água ultrapura). Mostra a influência da matriz aquosa e do tipo de tratamento escolhido na eficiência de degradação.	Chelme-Ayala, El-Din e Smith (2010)
Ozonização direta e indireta e por $O_3/H_2O$	Alaclor ( $C_0=10 \mu M$ ) em água Milli-Q	Ozonização direta (84% de degradação em 60 min) ( $O_3/H_2O_2$ ), obtendo uma eficiência de 94%, quando utilizado 2 mg $O_3 \cdot L^{-1}$ e 0,2 mM $H_2O_2$ .	Qiang et al. (2010)

Variados são os trabalhos objetivando a degradação de pesticidas por processos oxidativos avançados com e sem ozônio,

porém, envolvendo a degradação do metribuzim, são poucos. E, quanto aos que obtiveram uma boa eficiência não há relatos envolvendo processos associados à presença de ozônio na degradação deste herbicida.

A maioria dos estudos relacionados à degradação do metribuzim tem sido realizada em solos e muito pouco se sabe a respeito dos seus metabólitos. Estudos vêm sendo desenvolvidos com objetivo de avaliar a degradação do metribuzim em meio aquoso, como os trabalhos de Muszkat et al. (1998), Khan et al (2002), Burrows et al (2002), Scherer et al (2003) Breia (2006), Kitous et al (2009), Barreiro, Landgraf e Rezende (2010) e Yahiaoui et al (2011), que investigaram a degradação do herbicida utilizando diversos processos. Um resumo dos resultados obtidos em seus trabalhos está apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Aplicação de processos oxidativos visando à degradação do metribuzim

PROCESSOS	RESULTADOS	REFERÊNCIA
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , UV/O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV/O <sub>2</sub>	O metribuzim pode ser submetido a foto-oxidação com oxigênio, mesmo na ausência de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e que a presença de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> aumenta velocidade do processo	Muszkat et al (1998)
UV, UV/TiO <sub>2</sub> e UV/TiO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O TiO <sub>2</sub> se mostrou eficiente na degradação e mineralização do metribuzim, quando na presença de luz UV. Foram identificados compostos intermediários DA, DK e DADK e 6 metabólitos	Khan et al (2002)
Fotodegradação	desconhecidos (íons orgânicos e inorgânicos, ácidos mono-, di- e ceto-carboxílicos) resultantes de quebra de cadeia e da clivagem do anel, muito estáveis à fotólise.	Burrows et al (2002)

Tabela 6 - Aplicação de processos oxidativos visando à degradação do metribuzim (cont.)

PROCESSOS	RESULTADOS	REFERÊNCIA
Fenton Anódico	O método se mostrou rápido e efetivo, com o completo desaparecimento do metribuzim em aproximadamente 12,5 min, bem como aumentou a biodegradabilidade da solução.	Scherer et al (2004)
Ozonização e $O_3/H_2O_2$	A ozonização não reduziu completamente o COT (26%) de efluentes contendo diferentes pesticidas (concentração média inicial de cada pesticida de 20 mg.L-1) após 1000 min .	Maldonado et al (2006)
Eletrosorção	Apresentou boa eficiência na degradação quando aplicado sob condições iniciais de concentração do herbicida entre 50 – 450 mg. dm <sup>-3</sup> , pH 7.	Kitous et al (2009)
Fotólise, utilizando luz solar, na presença de ácido húmico de vermicomposto	Eficiente, porém foi identificada a presença de produtos de degradação do metribuzim; Não foi verificada a influência da presença de ácido húmico de vermicomposto na degradação do metribuzim	Barreiro, Landgraf e Rezende (2010)

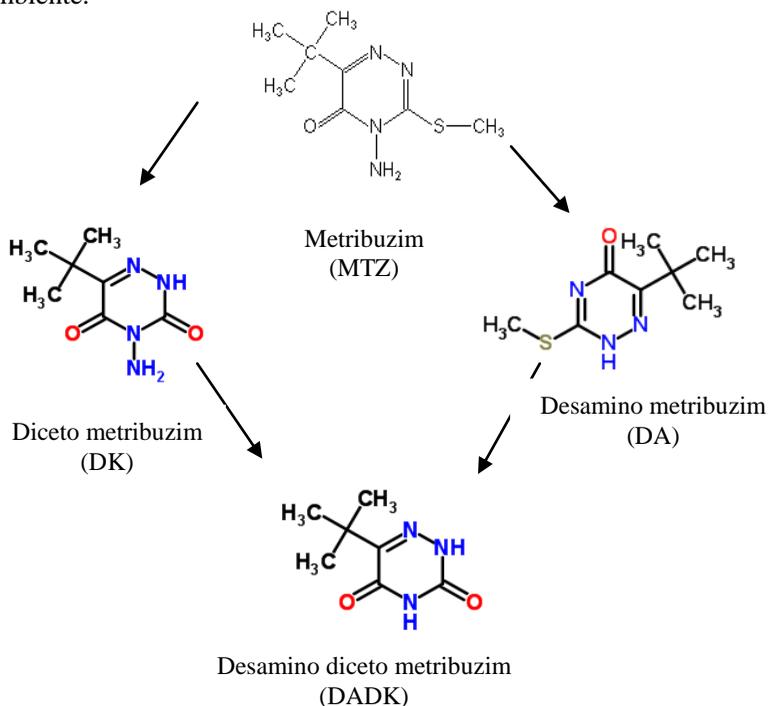
Tabela 6 - Aplicação de processos oxidativos visando à degradação do metribuzim (cont.)

PROCESSOS	RESULTADOS	REFERÊNCIA
Fotólise em um efluente contendo metribuzim	Encontraram 15-17% dos metabólitos DA – desaminometribuzim e DK – dicetometribuzim (em relação à concentração inicial do metribuzim), na solução, após 150 minutos de radiação.	Raschke et al. (1998)
Eletrocoagulação associada à luz UV e eletrocoagulação associada à luz UV e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sob as condições de operação de densidade de corrente = 18 A. m <sup>-2</sup> , eletrólito (NaCl) = 0,5 g. L <sup>-1</sup> , concentração inicial de metribuzim = 200 mg. L <sup>-1</sup> , pH 6 e fluxo volumétrico = 62 cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> , obteve-se 89% de degradação do metribuzim e, quando associado à UV, a eficiência foi melhorada (95% de degradação) após 180 min. E, quando associado ao H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , verificou-se que a degradação reduziu justificada pelo aumento de turbidez, após 180 min	Yahiaoui et al (2011)

A degradação do metribuzim no solo tem sido objeto de estudos de vários trabalhos, principalmente visando avaliar a adsorção e desorção do metribuzim no solo, efeitos de pH, da matéria húmica, da umidade na degradação e a identificação de intermediários (DA, DK e DADK), tais como os apresentados por Lawrence, Eldan e Sonzogni (1993), Henriksen, Svensmark e Juhler (2004).

O mecanismo de degradação ambiental do metribuzim, apresentado por Lawrence, Eldan e Sonzogni (1993) e Kjaer et. al. (2005), consta na Figura 6.

Figura 6 – Mecanismo de degradação do metribuzim no meio ambiente.



Fonte: LAWRENCE, ELDAN E SONZOGNI (1993); KJAER et.al. (2005)

Henriksen, Svensmark e Juhler (2004), mostraram que a degradação do metribuzim é altamente dependente da temperatura e que à medida que o metribuzim é degradado os seus metabólitos (DA, DK e DADK) são formados. Por outro lado, Kjaer et.al. (2005), apesar de considerar que o DA pode ser formado, descreve que o metabólito DA não foi identificado e presumindo que o metabólito possa ter ficado retido na camada superficial do solo, onde a absorção e degradação a DADK impedem de lixiviação.

Kolpin, Thurman, Linhart (1998), determinaram a ocorrência de diferentes herbicidas e seus produtos de degradação em águas

subterrâneas. E, verificaram que alguns dos produtos de degradação de herbicidas se mostraram menos ou de igual toxicidade aguda que os seus compostos - alvo

A identificação do metribuzim e de seus intermediários foi objeto de estudo para diversos estudos, seja em solo seja em águas, utilizando técnicas analíticas como espectrofotometria UV-vis (KITOUS et. al., 2009; ALBRO, et. al, 1984), CG-ECD (BARREIRO, LANGRAF e REZENDE, 2010) CG-MS (KJAER et. al, 2005; PLANAS et. al., 2006), LC- MS (KJAER et. al, 2005; HENRIKSEN, SVENSMARK e JUHLER, 2007; CASTILLO e TORSTENSSON, 2007) e HPLC-UV (JOHNSHON e PEPPERMAN, 1995; PAPADAKIS e PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, 2002; LAWRENCE, ELKAN e SONZOGNI; SCHERER et. al, 2003).

Enfim, o herbicida metribuzim tem sido estudado, com objetivos distintos, por diversos autores, seja visando sua identificação e metabólitos, ou ainda, sua degradação de águas e solos quando submetidos a diferentes processos, condições operacionais, porém não há consenso a respeito do melhor tratamento como também não há informações sobre a degradação do metribuzim por processos oxidativos, exclusivamente, com ozônio. Por isso, optou-se pelo ozônio e pelo herbicida metribuzim. .

### **3.2.2. Processos Oxidativos Avançados**

Processos oxidativos avançados (POA) são aqueles que envolvem a formação de compostos altamente reativos (radicais OH, oxidantes). São considerados uma alternativa de tratamento viável quando a matriz contaminada tem concentração orgânica de centenas de mg.L<sup>-1</sup> e os contaminantes não sejam biodegradáveis ou, ainda, que contenham misturas complexas e/ou muito concentradas. Logo, esses processos são indicados quando o tratamento convencional não é possível ou mesmo inadequado (TEIXEIRA e JARDIM, 2004, GUTEN, 2003a).

Os POA podem ser definidos como processos que produzem radicais livres (hidroxil) e removem, seja parcial ou totalmente, compostos persistentes que não são degradados em sistemas biológicos de tratamento (GENENA, 2009; LUIZ, 2010).

Inúmeros processos oxidativos avançados (POA) têm sido utilizados, objetivando aumentar a eficiência do processo de ozonização, tais como: O<sub>3</sub> a pH alcalino (reação indireta), O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,

O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/catalisador, bem como Fenton, Foto-fenton e processos fotocatalíticos, ultrassom.

Segundo Genena (2009), algumas são as vantagens inerentes aos POA:

- Capacidade de mineralizar poluente e não, somente, transferi-lo de fase e nem formar subprodutos, se quantidades adequadas de oxidante forem utilizadas;
- A presença de um forte oxidante, implicando uma rápida cinética de reação;
- Geralmente, melhoram as propriedades, como cor e odor, da água tratada;
- Possibilidade de tratamento *in situ*.

Os POA podem ser aplicados visando à remoção de cor e metais, degradação de herbicidas, produtos farmacêuticos, glicina, efluentes contaminados com óleo, ácido oxálico, MTBE, fenol, lixiviado de aterro e até mesmo a degradação de matéria orgânica em água natural (BELTRÁN, 2004; GUTEN, 2003a).

Em tratamentos de água potável, são aplicados na oxidação de compostos como os pesticidas.

Os radicais hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ), produzidos em processos oxidativos avançados, são, tradicionalmente, considerados como espécies ativas responsáveis pela decomposição de poluentes, visto o seu potencial de redox padrão (Tabela 7) ser maior que o de vários oxidantes, inclusive o ozônio, e capazes de oxidar quase todos os compostos orgânicos a dióxido de carbono e água.

Assim, reações de oxidação, em POA, são, geralmente, limitadas pela taxa de produção de radicais hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ) e pela competição por outros sequestrantes de  $\bullet\text{OH}$  na solução, em vez de serem limitadas pela reatividade inerente com o oxidante (HAAG e YAO, 1992).

Tabela 7 - Potenciais de oxidação

Agentes Oxidantes	E <sup>0</sup> (V)
Flúor	3,06
Radicais hidroxil (•OH)	2,80
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,77
Íon Permanganato	1,67
Ácido Hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,50
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Oxigênio	1,23

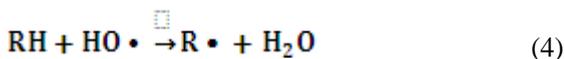
Fonte: ALBUQUERQUE (2008)

Esses radicais são capazes de promover um ataque a compostos orgânicos  $10^6$  a  $10^9$  vezes mais rápido que conhecidos agentes oxidantes, como o  $H_2O_2$  ( $E^0 = 1,77V$ ) e o próprio  $O_3$  ( $E^0 = 2,07V$ ) (BRITTO & RANGEL, 2008; GENENA, 2009; ALBUQUERQUE, 2008; GOTTSCHALK, LIBRA e SAUPE, 2000; FILHO, 2006).

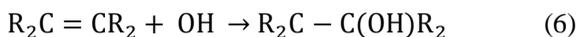
Uma vez gerados os radicais hidroxil podem reagir com os compostos orgânicos por adição de radicais, abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e reações radical – radical (STASINAKY 2008 e MARTINS, 2011).

Martins (2011) descreve estas reações da seguinte forma:

- A adição de radicais (Equação 4 e Equação 5): ocorre a adição eletrofílica de radical a compostos orgânicos que contém ligações  $\pi$  resultando em radicais orgânicos. Geralmente, ocorre com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos.



- A abstração do hidrogênio (Equação 6): Os radicais hidroxil oxidam os compostos orgânicos por abstração de hidrogênio gerando radicais orgânicos que posteriormente, por adição de oxigênio molecular formam radicais peróxidos (intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação até CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e sais inorgânicos. Esta reação ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos.



- Transferência de elétrons (Equação 7): ocorre quando a adição de radicais e a abstração de hidrogênio não são favorecidas.



- Reações radical – radical (Equação 8 e Equação 9): os radicais podem se recombinar e, assim, prejudicarem o processo oxidativo.



Muitos são os trabalhos que aplicaram POA. Um exemplo é o trabalho de Sheoran (2008), em que foi estudada a degradação do pesticida malation utilizando fotocatalise heterogênea (um exemplo de POA), obtendo-se uma degradação em torno de 80% (luz artificial) e 70% (luz solar) em condições ótimas de 0,3% TiO<sub>2</sub>; pH 6; 2,5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (dose de oxidante).

Como citado anteriormente, diferentes estudos, objetivando a degradação do metribuzim e que foram realizados utilizando POA, dizem respeito à foto-oxidação não catalítica (MUSZKAT et al., 1998), utilização de reator eletroquímico com e sem UV, concentração inicial de 20 mg.L<sup>-1</sup> e pH 6 (YAHIAOUI et al., 2011), UV (pH alcalino e pH ácido) (RASCHKE et al., 1998) e a Tratamento por Fenton Anódico (SCHERER et. al., 2004), porém não informam sobre o grau de mineralização (%).

### 3.2.2.1 O<sub>3</sub>/ pH alcalino

Para se gerar radicais hidroxil a partir do ozônio, a variação do pH costuma ser a abordagem mais simples (embora não seja a mais eficiente). Dependendo do pH inicial do efluente, o processo de ozonização pode iniciar a pH ácido ou alcalino para favorecer reações diretas ou indiretas (SENA, 2009; TAMBOSI, 2008; BELTRÁN, 2004).

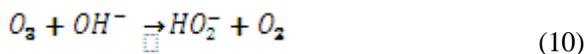
O ozônio tem sido efetivo, sobretudo quando a reação ocorre em meio alcalino. Nessa condição, o processo é mais eficiente (por exemplo, na eliminação de diferentes pesticidas em águas residuais) que outros processos oxidativos avançados (POA), como Foto-fenton e fotocatalise com TiO<sub>2</sub>. Deve-se alertar, porém, sobre a possibilidade de se formarem subprodutos persistentes e mais tóxicos que os originais presentes (ALMEIDA et.al., 2004).

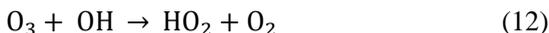
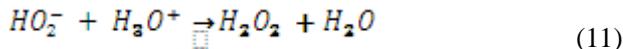
Em condições alcalinas (pH>10), o mecanismo de ozonização se torna predominantemente indireto (KORNMÜLLER e WIESMANN, 2003) mais poderoso e não seletivo. Consequentemente, tem-se a eficiência de remoção de matéria orgânica aumentada (LI et. al, 2008; TAMBOSI, 2008; SENA, 2009).

Segundo Beltrán (2004), Gottschalk, Libra e Saupe (2000) e Lovato, Martín e Cassano (2009), o mecanismo de decomposição do ozônio, em condições alcalinas, proposto por Tomiyasu, Fukutomi e Gordon, tem sido considerado como o mais representativo, conforme demonstrado no Anexo B, deste trabalho.

Glaze, Kang e Chapin (1987), Buckley e Birk (1995) e Lu et. al (2012) afirmaram, em seus trabalhos, que o pH é um importante fator e que está relacionado à eficiência do processo. E esclarecem que, aumentando o pH, não necessariamente aumenta-se a velocidade de degradação do composto pelo radical, pois a presença de íons OH no meio, diminui a concentração de O<sub>3</sub> devido a decomposição do ozônio em radicais com aumento do pH e com aumento da concentração de radicais e o mesmo pode reagir com o ozônio formando oxidantes de menor potencial redox que do ozônio no meio.

Esse efeito pode ser representado pelas Equações 10 e 11, apresentadas por Buckley e Birk (1995), e a Equação 12, por Lu et. al (2012).





Conforme descrito por Chang, Chiang e Li (2008) e Cervi (1996), muitos estudos têm se preocupado com degradação de compostos intermediários formados durante o processo de ozonização (aldeído, cetonas, ceto-aldeídos, ácidos carboxílicos, ceto-ácidos, ésteres e alcanos), com destaque para os, aldeídos insaturados, peróxidos orgânicos e epóxidos por serem considerados nocivos e cancerígenos aos seres humanos. Ressaltando que a formação de aldeídos pode ocorrer, principalmente, a pH alcalino pois os radicais hidroxil formados podem destruir compostos orgânicos e, também, gerar compostos intermediários como o ozônio molecular.

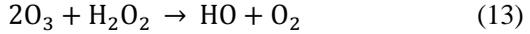
### 3.2.2.2. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Processos utilizando O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidantes estão sendo cada vez mais utilizados nas estações de tratamento de efluentes. Além desses oxidantes em sua forma natural, processos que usam a sua combinação com outros reagentes também são empregados, tais como radiação UV e óxido de ferro, por exemplo, na remoção de fármacos (TAMBOSI, 2008).

O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tem sido utilizado associado ao ozônio devido às suas características, por exemplo: ser miscível em água em todas as proporções; não ser inflamável; estar comercialmente disponível como solução aquosa - 20 e 60% (m/v); ter odor característico; ser um composto transparente; ter sua decomposição elevada com o aumento do pH e da temperatura, pois favorece a produção de radicais hidroxil.

Esse processo é considerado um processo oxidativo avançado (POA), considerando que, além da reação de inicialização de decomposição do ozônio, há outra reação de inicialização - a de decomposição do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pela ação do ozônio em radicais hidroxil. Contudo, esta reação é muito lenta, mas tem como qualidade beneficiar as demais reações de decomposição do O<sub>3</sub> para a geração de mais radicais •OH (LUIZ, 2010).

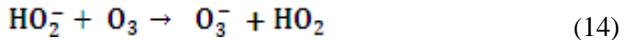
Uma forma simplificada de expressar a reação envolvida na produção de radicais hidroxil no processo O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> está descrita na Equação 13:



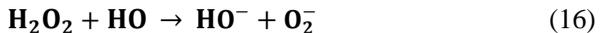
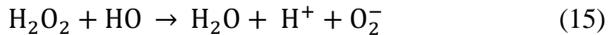
Vale ressaltar que, quando o processo utiliza o ozônio combinado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , necessita-se de uma especial atenção com relação à formação de intermediários, pois, para que haja a degradação de produtos intermediários, gerados durante o tratamento, e do composto alvo, há a necessidade de aplicação de uma alta dose de oxidante (CHELME-AYALA et al., 2011).

Assim, a valores de pH alcalino, não ocorre o acúmulo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mesmo quando resulta como um produto intermediário da ozonização, isto porque o peróxido age tanto como sequestrante de radicais (a altas concentrações) como iniciador da reação de decomposição do ozônio (GLAZE, KANG e CHAPIN, 1987).

Por outro lado, na região do pH neutro há um pequeno grau de dissociação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tornando aparente a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  pela reação do  $\text{HO}_2^-$  com  $\text{O}_3$  de forma rápida, representada na Equação 14 (GLAZE, KANG e CHAPIN, 1987; STAEHELIN e HOIGNÉ; 1982).



O aumento na concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  permite o aumento na velocidade de ozonização de muitos poluentes em reações  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  onde o regime cinético é lento. Porém, se a concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  estiver em excesso, ocorrerão reações competitivas (Equações 15 e 16) produzindo um efeito inibitório na degradação, o que pode causar riscos toxicológicos se os compostos intermediários e o alvo não forem oxidados (BELTRÁN, 2004; CHELME-AYALA *et al.*, 2011; GLAZE, KANG e CHAPIN, 1987; STAEHELIN & HOIGNÉ; 1982).



### **3.2.3. Influência de parâmetros em processos de ozonização**

A eficiência do processo de ozonização sofre a influência de alguns parâmetros, tais como: qualidade de efluente bruto, pH, concentração de ozônio no gás, concentração de inibidores, temperatura, vazão do gás, composição e concentração total de impurezas orgânicas e cor do efluente (FILHO, 2006; MISHCHUK, GONCHARUK e VAKULENTO, 2008).

#### **3.2.3.1. Efeito do pH**

O pH é um fator que merece especial atenção, uma vez que as etapas de ozonização refletem diretamente na eficiência e na velocidade de degradação do composto sendo maior quando a pH maiores. Essa é uma das razões pela qual Li et. al. (2008) a descrevem como a principal variável do processo.

Por isso, o ajuste do pH do meio reacional pode tornar o tratamento do efluente muito mais econômico, do ponto de vista do tamanho do reator e da redução do consumo de ozônio, permitindo aplicação comercial visando o aumento da eficiência de sistemas reacionais compostos de interestágios de alimentação cáustica. (BRITTO e RANGEL, 2008; MATHESWARAN e MOON, 2009).

Um exemplo do efeito do pH no processo de degradação de compostos orgânico é o trabalho de Li et. al. (2008), que estudaram a degradação de oxitetraciclina em ambientes aquáticos e notaram velocidade maior da reação a  $\text{pH} > 7$ , justificada pela presença de ambos - ozônio molecular e radicais hidroxil, agindo como oxidante. Além disso, perceberam que a decomposição do composto a pH 11 foi menor que a pH 7, isto porque, segundo eles produtos de degradação foram, ao mesmo tempo, gerados e atacados pelo radical.

#### **3.2.3.2. Efeito da concentração de ozônio**

A baixa concentração de  $\text{O}_3$  disponível, obtido seja por meio de efeito corona seja por processo fotoquímico, por exemplo, limita a aplicação de ozônio em vários processos químicos, nos quais uma maior concentração de  $\text{O}_3$  seja necessária (SILVA, SANTANA e BOODTS, 2003).

A concentração de ozônio sofre a influência, além do pH, da temperatura e da dose do ozônio. Ou seja, essa concentração no meio é maior quando há maiores doses de ozônio (devido ao aumento da

interface gás - líquido), menores temperaturas e pH do meio (pois, há um aumento na constante de decomposição do ozônio, diminuindo, assim, a concentração de ozônio na fase líquida formando radicais hidroxil na solução) (MATHESWARAN e MOON, 2009; 2009; SONG et al., 2007; TAY, RAHMAN e ABAS, 2009).

Desse modo, maior será a eficiência de remoção de matéria orgânica (%) quanto maior a concentração de ozônio.

### 3.2.3.3. Efeito da temperatura do efluente

A temperatura do efluente é outro parâmetro também considerado muito importante, devido ao efeito que causa na vida aquática e na produção de ozônio por efeito corona, revelando um aumento na concentração de O<sub>3</sub> produzido com a diminuição da temperatura (MONACO, 2006).

Além disso, a temperatura provoca alteração no comportamento da reação, pois quanto maior a temperatura do meio maior a constante de decomposição do ozônio ( $k_d$ ) além de diminuir a constante de transferência de massa volumétrica do ozônio ( $k_{La}$ ). (BELTRÁN, 2004).

Portanto, com aumento da temperatura tem – se a diminuição da quantidade de ozônio bem como da velocidade da reação de oxidação da matéria orgânica por ozonização direta.

### 3.2.3.4. Efeito da concentração e tipo de contaminante

Um aspecto importante que deve ser considerado em processos de oxidação com ozônio é a presença da matéria orgânica natural, pela possibilidade de agir/interferir como inibidora ou promotora no mecanismo de decomposição do ozônio em radicais hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ).

Quando há uma quantidade inicial maior de matéria orgânica a ser oxidada, ocorre um aumento no consumo de ozônio, diminuindo a concentração deste na solução e reduzindo a velocidade de remoção. Assim, a concentrações mais baixas de matéria orgânica, a degradação do contaminante ocorre mais rapidamente (COELHO, 2008; BELTRÁN, 2004).

O tipo de contaminante também influencia o processo oxidativo, no que se diz respeito ao aumento da toxicidade do meio, devido aos subprodutos (intermediários) formados durante a reação.

Subprodutos formados nas reações de oxidação são, geralmente, compostos oxigenados de massas moleculares reduzidas (como ácidos orgânicos, cetonas e aldeídos), mais polares, hidrofílicos e biodegradáveis que seus precursores, pois tais compostos impedem que a mineralização completa do efluente seja atingida, visto que podem agir como promotores (como o radical íon superóxido) ou inibidores da decomposição de ozônio (ou sequestradores de radicais), constituindo, assim, uma das principais limitações deste processo. (ASSALIN, SILVA e DURÁN, 2006).

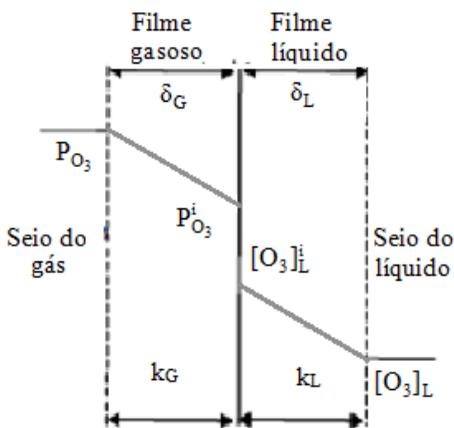
### 3.2.3.5. Efeito da Transferência de massa

A ozonização de compostos orgânicos em água é uma tecnologia complexa que envolve processos, como o de transferência de massa, além de uma variedade de reações químicas: reações diretas do ozônio molecular com compostos orgânicos ou seus intermediários e reações com radicais hidroxil (produzidos através da decomposição do ozônio catalisada, principalmente, pelo íon hidróxido) (MISHCHUK, GONCHARUK e VAKULENTO, 2008).

Após a geração de ozônio, seja a partir do ar ou do gás oxigênio puro, para que o ozônio seja colocado em contato com a água ou o efluente a ser ozonizado, é necessário que haja uma eficiente transferência do gás (ozônio) para o líquido (GOTTSCALK, LIBRA e SAUPE, 2000).

Nos processos de transferência de massa entre duas fases (gás-líquido), segundo a teoria dos filmes, se o gás é pouco solúvel na fase líquida, a resistência da fase gasosa à transferência de massa entre as duas fases é desprezível quando comparada com a resistência da fase líquida; sendo assim, a resistência da fase líquida controla o processo de transferência de massa (ZAPATA, 2012).

Figura 7 - Transferência de massa entre as fases gás- líquido segundo a teoria dos filmes



Fonte: ZAPATA (2012)

Durante os processos, o ozônio é transferido do gás para a fase líquida por meio de uma separação interfacial (bolhas), de forma que a resistência para a transferência de massa causa um gradiente de concentração em cada fase. O contato gás-líquido eficiente dispersa ozônio na fase líquida e aumenta transferência de massa de ozônio, sendo dependente da área interfacial e do tamanho das bolhas formadas na fase líquida (MATHESWARAN e MOON, 2009; GOTTSCHALK, LIBRA e SAUPE, 2000).

Como a interface para transferência são bolhas irregulares, a medição da área superficial é muito difícil. Por essa razão se quantifica o coeficiente de transferência de massa como um único parâmetro (coeficiente de massa volumétrico =  $k_L a$ ), sendo este proporcional ao coeficiente de difusão molecular, que varia com a turbulência no sistema (GOTTSCHALK, LIBRA e SAUPE, 2000). Alguns parâmetros afetam a transferência de massa ( $k_L a$ ) entre as duas fases, tais como: as propriedades físicas (viscosidade, densidade, tamanho de bolhas, coeficiente de difusão); os parâmetros do processo (volume do reator, vazão do gás); e a geometria do reator (GOTTSCHALK, LIBRA e SAUPE, 2000).

A solubilidade de ozônio na água obedece à lei de Henry (Equação 17), por ser um sistema diluído e apresentar pequenas pressões parciais do gás, ou seja, a solubilidade do gás no líquido

(concentração do ozônio em solução) é diretamente proporcional à pressão no gás sobre o líquido (ZAPATA, 2012; BELTRÁN, 2004).

$$H_{O_3} \cdot C_{O_3} = P_{O_3} \quad (17)$$

Onde:

$H_{O_3}$  = constante de Henry – (atm. L. mol<sup>-1</sup>);

$C_{O_3}$  = concentração de ozônio dissolvido (mol. L<sup>-1</sup>);

$P_{O_3}$  = pressão parcial de ozônio (atm)

Mochi e Cremasco (2010) apresentaram dados de diversos autores com relação a correlações para o cálculo da constante de Henry, bem como valores da constante da lei de Henry em função da temperatura para ozônio em água. Alguns desses dados estão apresentados no Anexo C e D, deste trabalho.

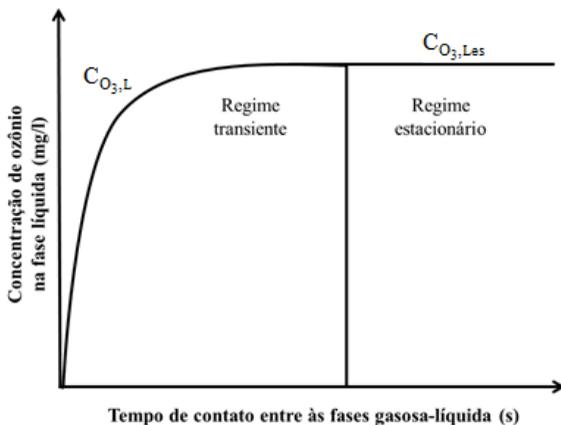
O método da saturação, o mais utilizado para obtenção da solubilidade do ozônio em líquidos, consiste em manter o borbulhamento de uma mistura (ar- O<sub>3</sub> ou O<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>) no líquido até se obter o equilíbrio entre as fases, caracterizado pela concentração de ozônio constante (ZAPATA, 2012).

A concentração é obtida medindo, por meio do método espectrofotométrico, a absorvância do ozônio no comprimento de onda de 258 nm (LUIZ, 2010; LUIZ et. al., 2010).

A distribuição da concentração de ozônio na fase líquida ao longo do tempo representa um processo de ozonização, Figura 8, que pode ser descrito conforme apresentado por Mishchuk, Goncharuk e Vakulento (2008), os quais consideram que o processo de ozonização ocorre em duas etapas importantes:

- Uma, transiente, representa o aumento da dissolução de ozônio, desde o início do processo até alcançar a saturação do líquido;
- A segunda etapa, chamada estacionária, representa o valor constante de saturação do ozônio na fase líquida, até finalizar a injeção de ozônio ao processo.

Figura 8 – Processo de ozonização: Exemplo de curva



Fonte: ZAPATA (2012)

Assim, é possível determinar a distribuição da concentração de ozônio na fase líquida utilizando um modelo matemático e estimar os parâmetros que descrevem o fenômeno da transferência de massa como: o coeficiente volumétrico de transferência de massa ( $k_L a$ ), o coeficiente de decomposição do ozônio ( $k_d$ ), a concentração de equilíbrio molar do ozônio na fase líquida ( $C_{O_3}$ ) (ZAPATA, 2012).

O coeficiente de transferência de massa volumétrico ( $k_L a$ ) pode ser quantificado, de acordo com a Equação 18, em função de a solubilidade do ozônio em água ser baixa e a resistência da fase gasosa desprezada (MATHESWARAN e MOON, 2009).

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = k_L a (C_{sat} + C_{O_3}) - k_d C_{O_3} \quad (18)$$

Onde:

$C_{sat}$  = concentração de saturação do ozônio ( $mg \cdot L^{-1}$ ),

$C_{O_3}$  = concentração de ozônio na fase líquida ( $mg \cdot L^{-1}$ )

$k_d$  = constante de decomposição de ozônio ( $min^{-1}$ )

$k_L a$  = constante de transferência de massa volumétrico ( $min^{-1}$ )

Considerando que, no estado estacionário  $\frac{dC_{O_3}}{dt} = 0$ , e  $C_{O_3} = C_e$  (concentração no estado estacionário), obtém-se a Equação 19, da

qual pode-se conhecer a concentração de saturação do ozônio ( $C_{sat}$ ) em água.

$$k_L a \cdot C_{sat} = C_e [k_L a + k_d] \quad (19)$$

Vale ressaltar que o gás (ozônio) se decompõe ao dissolver-se em fase líquida, e, portanto, não saturará o líquido, mas, sim, apresentará concentrações de estado estacionário, cujo valor sempre poderá ser maximizado por meio da manipulação da hidrodinâmica da dispersão gás-líquido (DANCKWERTS, 1970 *apud* MIRANDA, 2003).

Logo, conhecendo-se  $k_d$  e  $k_L a$ , é possível avaliar como as modificações de condições do sistema afetam a transferência de ozônio e, conseqüentemente, a eficiência do processo de ozonização.

Dessa forma, a decomposição do ozônio em fase aquosa, segundo Assirati (2005), é favorecida a temperaturas altas, além de ser influenciada pelo pH e pela presença de compostos que atuam como inibidores ou catalisadores dessa reação.

E, ainda, dependendo da qualidade do meio em que se encontra, o tempo de meia vida do ozônio pode variar, interferindo na concentração do ozônio no meio aquoso, podendo variar de segundos a horas, de acordo com a temperatura e o pH da água, sendo menor quanto maior for o pH, de forma que, a  $pH \leq 3$ , a decomposição do ozônio é minimizada e, por isso, pode ser desprezada (ALBUQUERQUE, 2008; GUROL e SINGER, 1982; KALMAZ e TRIEF, 1986; SOTELO et. al., 1987).

### 3.3. Determinação de compostos orgânicos por espectrofotometria UV-vis

Um dos desafios, deste trabalho, é determinar possíveis compostos formados a partir da ozonização do metribuzim. Para tal, a espectrofotometria UV-vis escolhida em virtude deste método ser um dos métodos analíticos mais usados nas determinações analíticas em diversas áreas, inclusive na determinação do metribuzim, como nos trabalhos de Kitous et al (2009), Burrows et al., 2002; Albro et. al., 1984; Yahiaoui et al.(2011).

A espectrofotometria UV-vis é um método analítico aplicável na região de comprimento de onda entre 160 e 780nm (LEMOS, et al, 2009) e está baseada na medida de transmitância ou absorvância de espécies que absorvem no ultravioleta (200 – 400 nm) ou no visível (400 – 800nm) (HAMID, 2007).

A absorção da região visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada (LEMOS et al., 2009).

Assim, compostos orgânicos que possuem dupla ligação absorvem fortemente no ultravioleta. Já, os que possuem ligações simples e duplas alternadamente, produzem absorção em comprimentos de ondas maiores. Quanto mais extenso for o sistema conjugado, mais longos serão os comprimentos de onda absorvidos, podendo chegar à região do visível. (LEMOS et al, 2009; HAMID, 2007)

Segundo Hamid (2007), os dados de espectrofotometria UV-VIS são mais úteis quando uma ideia geral das características estruturais é conhecida. Assim, é possível avaliar a presença de composto, podendo para isto serem aplicadas algumas regras empíricas, ou seja, quando tem-se:

- Banda simples de baixa intensidade e com  $\lambda_{\text{máx}} < 220$  nm: álcoois, éteres, aminas, tióis são grupos que podem estar presentes.
- Única banda de baixa intensidade e  $250 \text{ nm} < \lambda_{\text{máx}} < 360$  nm, geralmente, sem absorção de menor comprimento de onda implica que um cromóforo simples está presente.

- Duas bandas de média intensidade e ambos  $\lambda_{\text{máx}} > 200$  nm: normalmente do sistema aromático
- Bandas de alta intensidade e  $\lambda_{\text{máx}} > 220$  nm: Normalmente característicos de sistema conjugado  $\pi$ , podem estar presentes dienos e  $\alpha$ ,  $\beta$ - carbonilas insaturadas
- Banda de baixa intensidade com  $\lambda_{\text{máx}} \text{ max} > 300$  nm e banda de alta intensidade com  $\lambda_{\text{máx}} \text{ max} < 250$  nm. Podem estar presente cetonas não conjugadas, ésteres, ácidos.

HAMID (2007) lista, também, alguns cromóforos (átomo ou grupo de átomos que absorve radiação, por exemplo: C=C, C=O ou N=O) e seus comprimentos de onda característicos (Tabela 8).

Tabela 8 - Lista de alguns cromóforos simples e comprimentos de onda característicos

Cromóforo	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
Cetona	180/280
Aldeído	190/290
Amina	190
Tiol	210
Ácido	205
Éster	205
Amida	210

Fonte: Adaptado de HAMID (2007)

Portanto, pela análise qualitativa, realizada por meio de análise da absorbância, é possível determinar qual espécie química está presente na amostra como também, é possível detectar contaminações ou processos de decomposição de matérias-primas pela comparação dos espectros de absorção. (LEMOS et al, 2009; HAMID, 2007)

A espectrofotometria é fundamentada na lei de Lambert - Beer, sendo a base matemática para medidas de absorção de radiação de amostras, por exemplo, no estado líquido nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético, permitindo uma

análise quantitativa, na qual se tem uma relação linear entre a absorvância, A, e a concentração C. Por consequência, mantendo-se o caminho óptico constante (L), pode-se determinar a concentração de uma espécie em solução, através da medida de absorvância (LEMOS, et al., 2009; CUSTÓDIO, KUBOTA E ANDRADE, 2000).

Por isso, para se realizar uma análise espectrofotométrica é necessário conhecer o espectro de absorção da amostra que se quer determinar, pois assim se define qual o comprimento de onda que causará o máximo de absorção pela espécie a ser determinada e obtém-se melhor sensibilidade na sua quantificação (CUSTÓDIO, KUBOTA E ANDRADE, 2000).

O espectro de absorção é obtido variando-se o comprimento de onda da radiação que incide sobre a amostra e medindo-se a absorvância (CUSTÓDIO, KUBOTA E ANDRADE, 2000).

Thomas e Burgess (2007) apresentam espectros de absorção no UV-vis acompanhados de comprimentos de onda característicos de uma variedade de compostos, por exemplo, do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (tendência de pico em  $\lambda_{\text{máx}} \approx 200\text{nm}$ ), do pesticida hexazinona ( $\lambda_{\text{máx}} = 247\text{ nm}$ ), de diferentes ácidos carboxílicos ( $\lambda_{\text{máx}} \approx 200\text{-}205\text{ nm}$ ), acetona ( $\lambda_{\text{máx}} \approx 190$  e  $\lambda_{\text{máx}} \approx 270\text{nm}$ ) e aldeídos ( $\lambda_{\text{máx}} \approx 280\text{-}290\text{nm}$ ).

### 3.4. Toxicidade

Toxicidade ou ecotoxicidade pode ser definida, conforme consta na Resolução nº 081/2010 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA - PR) (PARANÁ, 2010), como sendo o potencial que uma amostra possui de provocar efeito adverso, em consequência de sua interação com o organismo-teste em testes de ecotoxicidade.

Nesse sentido, a toxicidade aguda, ou ecotoxicidade aguda ou, ainda, efeito tóxico agudo pode ser descrito como o efeito nocivo causado aos organismos vivos, por agentes físicos ou químicos, usualmente com letalidade ou alguma outra manifestação que a antecede, em um curto período de exposição em relação ao seu ciclo de vida e obtido em testes de ecotoxicidade (PARANÁ, 2010).

Estudos com amostras ambientais e testes de toxicidade (bioensaios) são realizados objetivando avaliar a toxicidade ou os riscos que esses produtos impõem ao ambiente, relacionando-a à eficiência e viabilidade de diferentes métodos de tratamento para efluentes industriais (HARMEL, 2004; RODRIGUES, 2010).

Portanto, o acompanhamento da toxicidade aguda é muito importante para o monitoramento da poluição ambiental, pois testes

físicos e químicos não são suficientes para avaliar o potencial efeito sobre organismos aquáticos (BEG e ALL, 2008).

O uso de bioensaios para o monitoramento da toxicidade dos efluentes gerados nas indústrias do Estado de Santa Catarina, aplicados para águas superficiais e subterrâneas, é uma exigência da Portaria nº 017/02, que se baseia na Lei nº 5793/80, da Política Estadual de Meio Ambiente, e na Resolução CONAMA nº 357/05, que determinam a ausência de substâncias capazes de causarem efeitos letais ou alterarem o comportamento, a reprodução ou fisiologia da vida aquática (HARMEL, 2004).

Os bioensaios são realizados utilizando diversos microrganismos (bioindicadores). Dentre eles estão bactérias luminescentes *Vibrio fischeri*, que são amplamente utilizadas em ensaios de toxicidade aguda com padronizações internacionais, microcrustáceos, algas e peixes (HARMEL, 2004).

A toxicidade de uma amostra, utilizando testes com a bactéria bioluminescente *Vibrio fischeri*, é verificada a partir do decréscimo da bioluminescência da bactéria, que ocorre quando há aumento da toxicidade da amostra (QUEIROZ et al, 2010). E, os resultados podem ser expressos tanto de maneira qualitativa (tóxico ou não tóxico) quanto quantitativa.

O efeito agudo, causado por agentes tóxicos, para *Vibrio fischeri*, pode ser descrito por meio da concentração efetiva ( $EC_{20}$  ou  $EC_{50}$  - concentração efetiva percentual da amostra que causa inibições de luminescência de 20% e 50% das bactérias, respectivamente) (RODRIGUES, 2010). Ou pode, ainda, ser expresso em FD (fator de diluição), que representa a primeira de uma série de diluições de uma amostra, na qual não se observam mais efeitos tóxicos agudos para os organismos testes (SANTA CATARINA, 2002).

O limite máximo de toxicidade aguda para *Vibrio fischeri*, baseado no fator de diluição (FD) para efluentes agroquímicos, é firmado em 4, segundo a Portaria nº 017/2002 (FATMA – Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina).

A concentração efetiva ( $EC_{20}$  e  $EC_{50}$ ) é determinada por método estatístico, em que a concentração do poluente causa efeito nocivo após determinado tempo de exposição e pode ser expressa em  $mg.L^{-1}$  ou % da amostra teste (RODRIGUES, 2010). Assim, quanto menores os valores de  $EC_{50}$  ou  $EC_{20}$ , mais tóxica é a amostra analisada.

Para facilitar a compreensão das informações quanto à toxicidade aguda e a avaliação da eficiência na redução da toxicidade

aguda dos efluentes, os valores de EC<sub>50</sub> ou EC<sub>20</sub> podem ser convertidos a uma unidade de medida direta, chamada de Unidade Tóxica (UT), Equação 20, de forma que quanto maior o valor numérico de UT, maior é a toxicidade, conforme Tabela 9 (HAMADA, 2008; GÜNES, GÜNES e TALINLI (2008); SHANG et. al, 2006; RODRIGUES, 2010).

$$UT = \frac{100}{EC_{50} (\%) (ou EC_{20} (\%))} \quad (20)$$

Tabela 9 - Escala de Classificação de Toxicidade

EC <sub>50</sub> *	Classificação
-	Não- Tóxica
>75%	Ligeiramente Tóxica
51%-75%	Tóxica
25%-50%	Muito Tóxica
<25%	Extremamente Tóxica

Fonte: \* NIETO (2000)

### 3.5. Legislação

A legislação ambiental em Santa Catarina, que rege o lançamento de efluentes nos corpos receptores, se baseia nas seguintes leis e resoluções:

- RESOLUÇÃO CONAMA nº 357 (17/03/2005). Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e os padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências (BRASIL, 2005);
- RESOLUÇÃO CONAMA nº 430 (13/05/2011). Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de

março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA

- RESOLUÇÃO CONAMA nº 397 (03/04/2008). Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34 da Resolução CONAMA nº 357 (BRASIL, 2008);
- LEI 5.793/80, da Política Estadual de Meio Ambiente (Santa Catarina). Dispõe sobre a proteção e melhoria da qualidade ambiental e dá outras providências (SANTA CATARINA, 1980);
- DECRETO ESTADUAL, do Governo do Estado de Santa Catarina, nº 14.250 (05/06/1981). Regulamenta os dispositivos da Lei nº 5.793, de 15 de outubro de 1980, referentes à proteção e à melhoria da qualidade ambiental (SANTA CATARINA, 1981);
- LEI nº 14.675, do Governo do Estado de Santa Catarina (13/04/2009). Revogada parcialmente pela Lei nº 15.133/2010, do Governo do Estado de Santa Catarina. Institui o Código Estadual do Meio Ambiente e estabelece normas aplicáveis ao Estado de Santa Catarina, visando à proteção e à melhoria da qualidade ambiental no seu território (SANTA CATARINA, 2009).

Assim, conforme descrito pela Resolução CONAMA nº 357 (BRASIL, 2005), a respeito da classificação e das diretrizes para o enquadramento dos corpos de águas superficiais bem como das condições e padrões para lançamento, afirma que águas doces (águas com salinidade igual ou inferior a 0,5 ‰) podem ser destinadas, por exemplo, ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado (Classe 3), desde que :

- Não se verifique efeito tóxico agudo a organismos, de acordo com os critérios estabelecidos pelo órgão ambiental competente, ou, na sua ausência, por instituições nacionais ou internacionais renomadas, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico padronizado ou outro método cientificamente reconhecido - Portaria Nº 017/02 - FATMA descreve que:

“As substâncias existentes no efluente não poderão causar ou possuir potencial causador de efeitos tóxicos capazes de provocar alterações no comportamento e fisiologia dos

organismos aquáticos presentes no corpo receptor”.

- Material flutuante, inclusive, espuma não natural; resíduos sólidos objetáveis e substâncias que comuniquem gosto ou odor sejam virtualmente ausentes;
- DBO 5 dias a 20°C até 10 mg O<sub>2</sub>/L;
- Turbidez até 100 UNT;
- pH: 6,0 a 9,0, dentre outras.

A Resolução do CONAMA n° 430 (BRASIL, 2011) em seu Art. 16 afirma que:

Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis.

A legislação ambiental, atualmente, em Santa Catarina, acerca dos pesticidas, se baseia nas seguintes leis e resoluções:

- LEI n° 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. (SANTA CATARINA, 1989)
- DECRETO NACIONAL N° 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei n° 7.802, de 11 de julho de 1989. (MAPA, 2002)
- PORTARIA N° 017/02 - FATMA (18/04/2002). Estabelece os Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências. (SANTA CATARINA, 2002a)
- PORTARIA n° 10/SNVS, de 08 de março de 1985. Relaciona substâncias com ação tóxica sobre animais ou plantas, cujo registro pode ser autorizado no Brasil, em atividades agropecuárias e em produtos domissanitários e determina outras providências. (SANTA CATARINA, 1985)

- PORTARIA NORMATIVA IBAMA nº 84, de 15 de outubro de 1996. Estabelece procedimentos a serem adotados junto ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA, para efeito de registro e avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental - (PPA) de agrotóxicos, seus componentes e afins. Além de instituir o Sistema Permanente da Avaliação e Controle dos Agrotóxicos, seus componentes e afins, tais como: classificação do potencial de periculosidade ambiental; estudo de conformidade; avaliação do risco ambiental; divulgação de informações; monitoramento ambiental; fiscalização. (SANTA CATARINA, 1996)
- PORTARIA INTERSETORIAL nº 01/92. (Secretaria do Estado de Santa Catarina de Tecnologia, Energia e Meio Ambiente e a Fundação do Meio Ambiente (FATMA)). Apresenta a listagem, aprovada, das atividades consideradas potencialmente causadoras de degradação ambiental, a que esta acompanha. (SANTA CATARINA, 2002b)
- RESOLUÇÃO CONSEMA n.º 001/2006. Aprova a Listagem das Atividades Consideradas Potencialmente Causadoras de Degradação Ambiental, passíveis de licenciamento ambiental pela Fundação do Meio Ambiente – FATMA e a indicação do competente estudo ambiental para fins de licenciamento (ANEXO I) (SANTA CATARINA, 2006).

Com relação ao metribuzim, não há legislação nacional que aponte o limite de concentração para lançamento em corpos receptores. Por outro lado, segundo Hamilton et al. (2003), há regulamentação internacional quanto ao valor máximo aceitável para resíduos de metribuzim em água potável, a fim de que este não prejudique a saúde, como: na Nova Zelândia ( $70 \mu\text{g. L}^{-1}$ ), no Canadá ( $80 \mu\text{g. L}^{-1}$ ), nos Estados Unidos ( $200 \mu\text{g. L}^{-1}$ ) e na Austrália ( $50 \mu\text{g. L}^{-1}$ ).

No Canadá e na Austrália, quando o objetivo é utilizar a água para irrigação, a concentração do metribuzim não deve exceder  $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Canadá) e  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Austrália). Ambos consideram amostra não filtrada e que esta concentração não causaria efeito em longo prazo (HAMILTON *et al.*, 2003).

As legislações relatadas refletem a preocupação de órgãos ambientais nacionais e internacionais no que se diz respeito à presença de pesticidas, inclusive do metribuzim (internacionais), em corpos hídricos.

### **3.6. Considerações Gerais**

Tratamento de águas contendo pesticidas tem sido preocupação, pois estes são compostos tóxicos e podem se acumular ao longo dos anos, representando, assim, perigo aos organismos vivos e ao meio ambiente. Por isto, se faz necessário o tratamento.

Devido às restrições que leis ambientais brasileiras têm apresentado com relação ao lançamento de efluentes em corpos hídricos, indústrias que possuem em seus efluentes o metribuzim vêm buscando formas de reduzir os impactos ambientais que este composto pode causar, mesmo não havendo legislação que defina limites de concentração para o metribuzim para o lançamento do efluente.

Para tratar corpos hídricos contendo metribuzim, processos de tratamento convencionais têm sido considerados incapazes de degradá-los devido à sua persistência. Como alternativas de tratamento surgem os processos de ozonização e os processos de oxidação avançada, que vêm sendo utilizados com sucesso na degradação e destruição de uma série de pesticidas. Porém, não há consenso sobre as melhores condições operacionais relacionadas à degradação de metribuzim, utilizando ozonização e processos oxidativos avançados fazendo uso apenas do ozônio.

Os processos oxidativos utilizando ozônio, apesar de terem, ainda, um custo elevado, vêm sendo estudados na degradação de diversos pesticidas (porém, não foram identificados trabalhos com o metribuzim) obtendo-se uma boa eficiência. Ressalta-se que muitos trabalhos destinam-se a estudar a degradação deste herbicida em solo.

Por isso, optou-se em estudar a degradação do herbicida metribuzim em água utilizando processos oxidativos utilizando o ozônio e  $O_3 / H_2O_2$  a fim de minimizar os impactos ambientais e aos seres vivos.



## **4. MATERIAL E MÉTODOS**

Os experimentos foram realizados na UFSC, no LEMA - Laboratório de Energia e Meio Ambiente, e, para tal, foi montado um sistema de ozonização, visando quantificar a concentração de ozônio gasoso, no líquido e residual, e realizar os ensaios cinéticos de degradação do composto ( $O_3$ ;  $O_3/H_2O_2$ ).

Foi utilizado o produto comercial (Sencor 480 SC<sup>®</sup>), fornecido pela empresa produtora do herbicida, selecionado devido ao metribuzim ser solúvel em água e ser recalcitrante.

### **4.1. Determinações analíticas**

#### **4.1.1. Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total**

As medidas de COT e NT foram realizadas simultaneamente em um equipamento da marca SHIMADZU modelo TOC-VCPH equipado com um amostrador automático ASI-V e combinado a um módulo de nitrogênio TNM-1.

#### **4.1.2. Turbidez**

As determinações de turbidez foram realizadas utilizando um turbidímetro, modelo INSTRUTHEM TD - 200 que quantifica da turbidez em soluções aquosas, previamente calibrado com amostras padrão 0,10; 0,80,8, 80 e 1000 permitindo uma leitura na escala de 0 – 1000 NTU equipado de uma lâmpada de tungstênio e um detector fotovoltaico de silício.

#### **4.1.3. Demanda Química de Oxigênio (DQO)**

As determinações de DQO foram feitas utilizando o método colorimétrico de refluxo fechado conforme indicado por APHA et al. (1995). Nas análises empregaram-se um bloco digestor de DQO, da marca HACH, e um espectrofotômetro UV-Vis, também da marca HACH DR5000.

#### **4.1.4. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)**

Análises de DBO foram realizadas pelo método manométrico utilizando analisadores eletrônicos da Velp Scientifica SRL, a fim de avaliar a biodegradabilidade de amostras (método manométrico). De acordo com a metodologia padrão (APHA et al., 1995), a cada ensaio, foi adicionada uma série de micronutrientes e uma pequena quantidade de sulfito de sódio 0,025 N para eliminar os agentes oxidantes,  $H_2O_2$  e/ou  $O_3$ . A população microbiana utilizada nos ensaios era proveniente de uma estação de tratamento de esgoto (ETE) doméstico (Florianópolis). A DBO foi medida após 5 dias de incubação a 20°C.

#### **4.1.5. pH**

O pH das amostras foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um pHmetro, QUIMIS modelo Q 400A, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0.

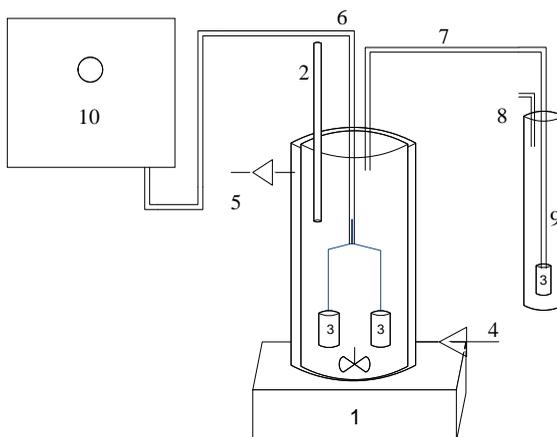
#### **4.1.6. Ecotoxicidade Aguda**

Os testes de ecotoxicidade aguda foram realizados, em laboratório terceirizado, com base na NBR 15411-3:2006, utilizando a bactéria bioluminescente *Vibrio fischeri* e um analisador LUMISTox. Às amostras enviadas para análise adicionou-se previamente uma pequena quantidade de sulfito de sódio 0,025 N para remoção de  $H_2O_2$  e  $O_3$  residual ou terc- butanol para remoção de radicais hidroxil com intuito de cessar a reação.

#### **4.1.7. Ozônio**

Para quantificar do ozônio utilizou-se um sistema conforme descrito na Figura 9.

Figura 9 - Sistema de ozonização utilizado para quantificar ozônio



1-agitador magnético; 2- ponto de amostragem; 3- dispersores cilíndricos; 4- entrada de água do banho termostático; 5- saída de água para o banho termostático; 6- entrada de ozônio gasoso; 7- saída de ozônio residual do reator; 8- saída de ozônio residual do *Trap*; 9- *Trap* KI 2%; 10- Ozonizador.

O sistema era, então, constituído de:

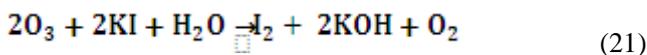
- Um reator formado por uma parte cilíndrica de vidro borossilicato com jaqueta externa do mesmo material, onde a entrada e a saída de água do reator era acoplada a um banho termostático;
- 02 (dois) dispersores formados por pedras porosas cilíndricas por onde o ozônio era adicionado ao meio;
- *Trap* com solução de KI 2% para capturar ozônio que não reagiu; Agitação magnética contante;
- 01 gerador de ozônio com capacidade de produzir  $500 \text{ mg O}_3 \cdot \text{h}^{-1}$ , que produz ozônio por descarga eletroquímica a vazão e produção constantes;
- Sistema de coleta de amostra para quantificação da concentração do ozônio dissolvido acoplado à tampa do reator (teflon) constituído de uma seringa conectada a uma mangueira de silicone inserida na solução.

#### 4.1.7.1. Produção de ozônio (P)

O ozônio foi produzido, utilizando um gerador de ozônio, por descarga eletroquímica, a partir do ar ambiente, e quantificado, utilizando o método iodométrico – 2350-E (APHA, 1995). O equipamento tinha capacidade máxima de produção de ozônio de 500 mg O<sub>3</sub>.h<sup>-1</sup>.

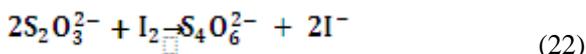
Todos os experimentos foram realizados em triplicata, a temperatura de 21°C e pH inicial de 5,5±0,1.

A reação empregada para estimativa quantitativa da massa de ozônio na corrente gasosa pode ser representada pela equação 21 (ASSIRATI, 2005; FILHO, 2006).



O método consiste em conectar 01 *trap* (proveta), contendo 200 mL de solução de KI a 2%, ao ozonizador e, após o tempo determinado (20 min), adiciona-se 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,0 N a cada 100 mL de amostra e titula-se com Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,005 N, utilizando-se amido como indicador.

A reação de oxidação dos íons tiosulfato pelo iodo pode ser expressa pela Equação 22 (ASSIRATI, 2005). A produção de ozônio, então, pôde ser quantificada pela Equação 23.



$$P = \frac{N \cdot (V_{\text{tio}} - V_b) \cdot \text{MM}_{\text{O}_3} \cdot V_{\text{KI}}}{2 \cdot t \cdot V_{\text{Amostra}}} \quad (23)$$

Sendo:

P = produção de O<sub>3</sub> (mg. min<sup>-1</sup>)

N = normalidade do tiosulfato = 0.0025

V<sub>tio</sub> = volume de tiosulfato gasto (mL)

V<sub>b</sub> = volume do branco (mL)

V<sub>KI</sub> = volume da solução de KI utilizada (mL)

V<sub>amostra</sub> = volume de amostra titulada (mL)

t = tempo de contato (min)

MM<sub>O<sub>3</sub></sub> = massa molecular do ozônio (g. mol<sup>-1</sup>)

O volume do branco ( $V_b$ ) foi quantificado por meio da titulação, utilizando uma solução de referência, preparada em triplicata e utilizando 200 mL de solução de KI 2%; 10 mL de solução de  $H_2SO_4$  1,0 N; 2 mL de amido (indicador). Para tal, inicialmente, titulou-se a solução de referência preparada, utilizando uma solução com iodo (0,1 N) até atingir a coloração escura ( $V_I$ ), e, na sequência, titulou-se, utilizando tiosulfato de sódio ( $Na_2S_2O_3$ ), 0,0025 N, até voltar a ficar incolor ( $V_{tio}$ ). Assim,  $V_b$  pôde ser quantificado pela Equação 24:

$$V_b = V_I - V_{tio} \quad (24)$$

#### 4.1.7.2. Vazão de ozônio (Q)

A vazão de ozônio foi quantificada com auxílio de um medidor de fluxo, de vidro (bolhometro) e um cronômetro. O medidor de fluxo foi conectado entre a saída do gás do ozonizador e a entrada do reator. Trata-se de uma bureta na qual por um volume pré-estabelecido passa uma bolha de sabão, em sentido ascendente, e mede-se o tempo gasto para esta bolha percorrer o volume pré-estabelecido (20 mL).

#### 4.1.7.3. Concentração de ozônio na fase gasosa ( $C_{O3P}$ )

A partir do conhecimento da concentração do ozônio produzido ( $mg \cdot h^{-1}$ ) e da vazão ( $L \cdot h^{-1}$ ) de ozônio, conforme descrito anteriormente nas seções 4.1.7.1 e 4.1.7.1, é possível prever a concentração ( $mg \cdot L^{-1}$ ) do mesmo na fase gasosa.

#### 4.1.7.4. Determinação da concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) de $O_3$ na fase líquida

A determinação da quantidade de ozônio dissolvido em água destilada foi realizada em duas condições distintas: a temperaturas diferentes (pH constante) e a diferentes pH (temperatura constante). As temperaturas utilizadas foram  $15^\circ C$ ,  $20^\circ C$  e  $25^\circ C$  a pH 5,5 e os pH utilizados variaram de 2 a 10 a  $20 \pm 1^\circ C$ .

Para garantir que a temperatura do meio se mantivesse constante durante toda a reação, foi acoplado ao sistema um banho termostatizado nos experimentos (com pH ou temperatura constantes).

Tanto a medição do pH da água destilada quanto a da temperatura foram realizadas antes e após o término do tratamento, utilizando-se pHmetro digital (QUIMIS, modelo Q 400A) e termômetro de bulbo de mercúrio, respectivamente.

A determinação da concentração de O<sub>3</sub>, tanto a pH diferentes (temperatura constante) quanto a temperaturas diferentes (pH<sub>inicial</sub> constante), foi realizada de forma semelhante. A quantidade de ozônio dissolvido em água destilada foi medida espectrofotometricamente, por meio da quantificação da absorbância no comprimento de onda de 258 nm (APHA, 1995), e, para tal, foi utilizado um espectrofotômetro UV-vis (HACH 5000), para ambos os ensaios.

A concentração do ozônio na fase líquida foi obtida por meio da Equação 25.

$$ABS = \epsilon . L . C \quad (25)$$

Sendo:

ABS = absorbância medida (adimensional)

$\epsilon$  = coeficiente de extinção molar (mol<sup>-1</sup>. L. cm<sup>-1</sup>) = 2950 mol<sup>-1</sup>. L. cm<sup>-1</sup> a 258 nm

L = caminho óptico (cm) = 1 cm

C = concentração de ozônio dissolvido (mol. L<sup>-1</sup>)

#### 4.1.7.5. Concentração de saturação de ozônio (C<sub>sat</sub>)

Para a determinação da concentração é necessário o conhecimento de k<sub>L</sub>a (coeficiente de massa volumétrico) e k<sub>d</sub> (constante de decomposição do ozônio) e C<sub>e</sub> (concentração de equilíbrio) que podem ser obtidos conhecendo-se os valores de concentração de ozônio (C<sub>O3</sub>) obtidos, como descrito anteriormente,

Esses cálculos são realizados por meio de regressão não linear, a partir da Equação 26, em que a resistência da fase gasosa do O<sub>3</sub> pode ser desprezada:

$$\frac{dC_{O3}}{dt} = k_L a (C_{sat} - C_{O3}) - k_d C_{O3} \quad (26)$$

Sendo:

C<sub>sat</sub> = concentração de ozônio saturado (mg. L<sup>-1</sup>)

$C_{O_3}$  = concentração de ozônio dissolvido ( $\text{mg. L}^{-1}$ )

$k_d$  = constante de decomposição de ozônio ( $\text{min}^{-1}$ )

$k_L a$  = constante de transferência de massa volumétrica ( $\text{min}^{-1}$ )

A partir balanço de massa do ozônio, a concentração de saturação do ozônio em água pode ser conhecida pela Equação 27 considerando, no equilíbrio,  $\frac{dC_{O_3}}{dt} = 0$ , em que  $C_e$  representa a concentração do ozônio no estado estacionário.

$$k_L a \cdot C_{\text{sat}} = C_e [k_L a + k_d] \quad (27)$$

A constante  $k_d$  pode ser obtida pela Equação 26, por meio de regressão linear. Para tal, foram necessárias algumas considerações tais como:

- Definir  $k_1$  e  $k_2$  por meio das Equações 28 e 29;

$$k_1 = k_d + k_L a \quad (28)$$

$$k_2 = k_L a \cdot C_{\text{sat}} \quad (29)$$

- Substituir  $k_1$  e  $k_2$  na Equação 27 para obter-se a Equação 30 e na Equação 26 para obter a Equação 31.

$$\frac{k_2}{k_1} = C_e \quad (30)$$

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = k_2 - C_{O_3} k_1 \quad (31)$$

- Integrando a Equação 31 tem-se a Equação 32:

$$C_{O_3} = \frac{k_2}{k_1 \{1 - \exp[(-k_1 \cdot t)]\}} \quad (32)$$

- Depois substituir a Equação 30 na Equação 32 tem-se Equação 33:

$$C_{O_3} = C_e \{1 - \exp [(-k_1 \cdot t)]\} \quad (33)$$

- Posteriormente, lineariza-se a Equação 33 aplicando o logaritmo (Ln) em ambos os lados e assim obtém-se a Equação 34.

$$\text{Ln} \left[ 1 - \frac{C_{O_3}}{C_e} \right] = k_1 \cdot t \quad (34)$$

Após linearização, *plota-se*  $\ln[1 - \frac{C_{O_3}}{C_e}]$  em função do tempo e conhece-se  $k_1$ . Para, então, obter  $k_d$  (que não varia com o pH do meio) e, posteriormente,  $k_d$  para todos os pH estudados, considerou-se que a decomposição do ozônio é mínima podendo ser desprezada, quando o pH do meio for inferior ou igual a 3, conforme descrito por Guro e Singer (1982), Kalmaz e Trief (1986) e Sotelo et al. (1987).

A constante  $k_d$  pode, ainda, ser determinada por meio de equações empíricas como a apresentada por Sullivan *et. al.* (1979) *apud* Kunz *et. al.* (1998) (Equação 35).

$$k_d = 9.811 \cdot 10^7 [\text{OH}^-]^{0.123} \exp \left( \frac{-5606}{T} \right) \quad (35)$$

Onde:

$[\text{OH}^-]$  = concentração de  $\text{OH}^-$  (mol.  $\text{L}^{-1}$ )  
 $T$  = temperatura da solução em graus Kelvin (K)

#### 4.1.7.6. Concentração de ozônio residual ( $C_{O_3R}$ )

Com intuito de verificar a existência de perdas de ozônio para o ambiente, realizou-se a quantificação da concentração de ozônio que é liberado para o ambiente, ozônio residual ( $C_{O_3R}$ ).

A concentração do ozônio residual foi conhecida por meio do balanço de massa do ozônio em um reator semi-batelada isotérmico, em que o que entra ( $C_{O_3p}$ ) menos o que sai, ( $C_{O_3R}$ ) é igual ao acúmulo ( $C_{O_3}$ ), pois o termo de geração ( $dC_{O_3}/dt$ ) é nulo. Isolando o termo de referente ao ozônio que é liberado para o ambiente (ozônio residual) tem-se a Equação 36.

$$C_{O_3p} - C_{O_3} = C_{O_3R} \quad (36)$$

Os ensaios foram desenvolvidos utilizando água destilada, a temperaturas de 25°C, 21°C e 15°C, que foram mantidas constantes durante o tempo de reação, utilizando o banho termostático e pH inicial 5,5±0,1.

## 4.2. Caracterização do efluente bruto

A caracterização dos efluentes real (proveniente de uma estação experimental localizada em Paulínia-SP) e sintético (preparado com Sencor 480 SC<sup>®</sup>), baseou-se em análises de COT, NT, turbidez, condutividade, DQO, DBO, pH e ecotoxicidade aguda (*Vibrio fischeri*), antes e depois do tratamento.

## 4.3. Estudos de degradação do metribuzim

O tratamento de ozonização do metribuzim foi, também, conduzido no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) da UFSC.

O decaimento da concentração de metribuzim foi acompanhado por meio do decaimento da absorbância em 293nm,  $\lambda_{\text{máx}}$  do metribuzim, segundo IUPAC (2012), em intervalos de tempo pré-determinados, em um espectrofotômetro UV - visível (HACH 5000) e os resultados, posteriormente, foram comparados com análises cromatográficas, realizadas, no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), Universidade Federal da Paraíba (UFPB), em um HPLC-UV (LC-20A - SHIMADZU). E o grau de mineralização (%) foi obtido por meio da quantificação da concentração de Carbono Orgânico Total (COT), em um analisador (SHIMADZU TOC – VCPH), no início e após 240 min da reação.

Todas as soluções contendo metribuzim foram preparadas utilizando água destilada e produto comercial Sencor<sup>®</sup> SC 480 (48% metribuzim).

Com intuito de avaliar a degradação do metribuzim pela ação direta e exclusiva do ozônio molecular, *tert*-butanol (*t*-BuOH) foi adicionado ao meio, no início da reação, em todos os experimentos com pH inicial ácido, pois o *tert*-butanol age como sequestrante de radicais hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ).

Por outro lado, sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) foi usado com objetivo de parar a reação pela destruição do ozônio e permitir que a concentração do composto quantificada fosse correspondente ao tempo da reação, sendo, portanto adicionado às amostras após cada

coleta das mesmas, parando imediatamente a reação por ozonização direta.

Ambos, *t*-BuOH e Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, foram aplicados em uma concentração molar 1000 vezes superior à do ozônio, conforme descrito por Luiz et. al. (2010) e Genena (2009).

Os experimentos de ozonização via ozonização direta foram conduzidos a uma temperatura de 20,0±1,0 °C, e a um pH inicial de 2,5±0,1 e 5,5±0,1.

Experimentos foram realizados a pH 12,0±0,1, pois a este pH tem-se exclusivamente a presença de radicais hidroxil permitindo assim que pudesse ser avaliada a degradação do metribuzim pela reação indireta. Devido ao tempo de meia vida do ozônio ser extremamente pequeno, não houve a adição de sulfito de sódio na amostra.

#### **4.3.1. Estudos de degradação do metribuzim, acompanhados espectrofotometria UV-vis**

Como o objetivo inicial foi investigar se ocorreria degradação do metribuzim por processo oxidativo com ozônio, inicialmente, não houve a adição de sequestrantes de radicais (*tert*-butanol) e acompanhou-se o processo por meio da espectrofotometria UV-vis em 293 nm ( $\lambda_{\text{max}}$  segundo IUPAC (2012)).

A eficiência da degradação do metribuzim (Sencor 480 SC<sup>®</sup>) foi avaliada após aplicação de processos oxidativos com ozônio (O<sub>3</sub>/pH 2,5; O<sub>3</sub>/pH 5,5; O<sub>3</sub>/pH 12,0; O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 55,8 mg. L<sup>-1</sup>), realizados em um reator descontínuo (1,5L), durante 240 min. A concentração inicial de metribuzim utilizada em cada experimento foi de 20 mg/L e a temperatura foi mantida constante (20±1) °C. O ozônio utilizado foi produzido a partir de ar ambiente por descarga eletroquímica.

#### **4.3.2. Estudos de degradação do metribuzim, acompanhada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)**

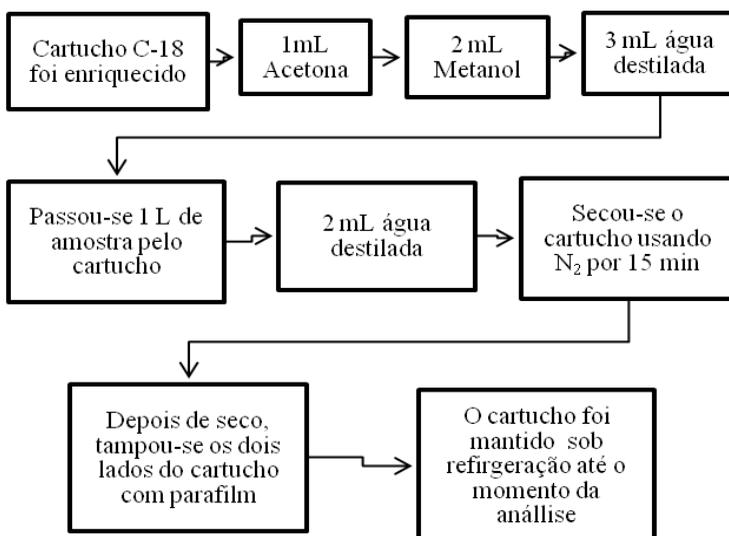
A degradação do metribuzim foi avaliada também por meio de análise cromatográfica HPLC –UV (LC-20A - SHIMADZU) , com análise de UV em 294 nm, 258 nm e 240 nm.

Antes da análise cromatográfica, as amostras foram submetidas à extração SPE (pré-concentração da amostra), realizado no LEMA. O sistema utilizado é composto de uma bomba a vácuo, cartucho para extração em fase sólida (SPE), C-18 (J. T. Baker), e um dispositivo de extração SPE (SUPELCO), como mostra a Figura 10 e procedeu conforme descrito na Figura 11.

Figura 10 – Sistema utilizado para extração SPE



Figura 11 - Procedimento de extração em fase sólida (SPÊ) visando análise em cromatografia



A identificação e quantificação do metribuzim foram conduzidas com base no trabalho de Papadakis e Papadopoulou-Mourkidou (2002), bem como a identificação de compostos intermediários (DA, DK e DADK). Ou seja, após procedimento de pré-concentração da amostra em cartucho SPE (Figura 11), as amostras foram enviadas para o Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) – UFPB onde ocorreu a eluição das amostras utilizando 1 mL de metanol seguidos por 2 ml de acetato de etila. Os eluatos combinados foram concentrados até à secura, com  $N_2$  e o resíduo foi re-dissolvido em 20 $\mu$ L de metanol.

A fase móvel do sistema de HPLC consistiu de uma mistura de 0,1% de ácido fosfórico e uma mistura 90:10 (v / v) de acetonitrila e água HPLC. A vazão da fase móvel foi de 1mL. min<sup>-1</sup>. As injeções de 20 $\mu$ L foram efetuadas utilizando um amostrador automático.

As amostras analisadas foram submetidas a diferentes tempos de oxidação (0 min, 120 min e 240 min) quando aplicada a ozonização em pH 12, 21°C e concentração de metribuzim igual a 20 mg. L<sup>-1</sup>.

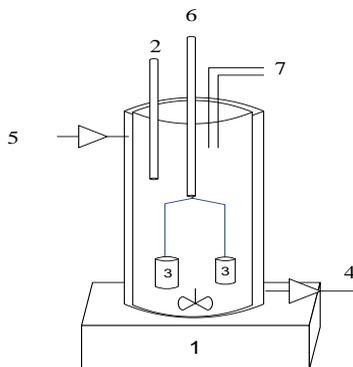
#### **4.3.1. Aplicação dos processos oxidativos ( $O_3$ , $O_3/H_2O_2$ )**

##### **4.3.1.1. Sistema de ozonização**

O sistema de ozonização, quando utilizados os processos com  $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$ , era semelhante ao utilizado para a quantificação de ozônio (Figura 9) diferenciando-se pela não existência do *Trap* com solução de KI 2% conforme apresentado na Figura 12, sendo, portanto, constituído por:

- 01 reator formado por uma parte cilíndrica de vidro borossilicato com jaqueta externa do mesmo material, com entrada e saída de água: (volume útil de 1,5L);
- 02 dispersores formados por pedras porosas cilíndricas;
- 01 sistema de coleta de amostra acoplado à tampa do reator (teflon), constituído de uma seringa conectada a uma mangueira de silicone, inserida na solução;
- 01 gerador de ozônio com capacidade de produzir 500 mg  $O_3$ .h<sup>-1</sup>.

Figura 12 - Sistema de ozonização ( $O_3$  e  $O_3/H_2O_2$ )



1 - agitador magnético; 2 - ponto de amostragem; 3 - borbulhadores cilíndricos; 4 - entrada de água do banho termostático; 5 - saída de água para o banho termostático; 6 - reator batelada; 7 - saída de ozônio residual.

Um gerador de ozônio (TECH FILTER) foi utilizado para produzir a mistura  $O_2/O_3$ , utilizando ar ambiente, pelo princípio da descarga eletroquímica, com capacidade de produção de ozônio de  $500 \text{ mg.h}^{-1}$  a uma vazão constante de  $1,1 \text{ L O}_3 \text{ h}^{-1}$  ( $0,45 \text{ mg.L}^{-1}$ ). A temperatura da solução foi mantida constante utilizando um banho termostático (QUIMIS<sup>®</sup>).

A mistura de gás  $O_3/O_2/N_2$  foi borbulhada no reator a um fluxo constante de ozônio durante 1h. Posteriormente, adicionou-se metribuzim (Sencor 480 SC<sup>®</sup>), mantendo a alimentação de ozônio constante durante todo o tempo de reação, caracterizando um sistema homogêneo.

4.3.1.2. Avaliação do efeito de diferentes concentrações iniciais de metribuzim, pH e concentrações de  $H_2O_2$  na eficiência de degradação do metribuzim por processo oxidativo com ozônio

#### 4.3.1.2.1. Efeito da concentração inicial do metribuzim

Buscando analisar o efeito concentração inicial de metribuzim e pH inicial na degradação do metribuzim na eficiência do processo oxidativo com ozônio estudos foram realizados primeiramente, a diferentes concentrações iniciais de metribuzim ( $50$  e  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e pH não foi corrigido, permanecendo em  $\text{pH } 5,5 \pm 0,1$ , com e sem sequestrante de radicais hidroxil (*tert*-butanol).

Posteriormente, foram conduzidos, a diferentes pH ( $2,5 \pm 0,1$ ,  $5,5 \pm 0,1$  e  $12,0 \pm 0,1$ ) e a concentração do metribuzim constante,  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  durante o tempo de reação (240 min).

Baseado no trabalho de Maldonado et al (2006), que estudou a degradação de diferentes pesticidas por ozonização, que o tempo para avaliar a degradação do metribuzim foi estipulado em 240 min.

Devido às concentrações iniciais das amostras serem altas utilizou-se um fator de diluição 1:10, para todas as análises realizadas no espectrofotômetro UV-vis.

#### 4.3.1.2.2. Efeito do pH

Visto que o pH é um parâmetro que afeta o mecanismo de reação do ozônio com moléculas orgânicas e pode também influenciar a estabilidade das moléculas, as soluções foram preparadas com concentração inicial de  $20 \text{ mg. L}^{-1}$  e, quando necessário, tiveram o pH ajustado, utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1N) e NaOH (0,1N).

O *tert*-butanol (VETEC), quando utilizado, foi adicionado de forma que a concentração relativa de ozônio e *tert*-butanol fosse de 1:1000 (LUIZ et. al., 2010 e GENENA, 2009), no início da reação, para que fosse possível garantir que todo radical hidroxil formado fosse consumido.

Objetivando avaliar o efeito do pH sobre a estabilidade de metribuzim, experimentos foram conduzidos a pH  $2,5 \pm 0,1$  e  $12,0 \pm 0,1$  visto que o metribuzim é considerado, pela IUPAC (2012), estável entre pH 5 e 9.

Para tal, foi usada uma concentração inicial de metribuzim igual a  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ . Procederam-se os ensaios a pH  $2,5 \pm 0,1$  e pH  $12,0 \pm 0,1$ , sem ozônio, medindo a absorbância em 293 nm ( $\lambda_{\text{máx}}$  do metribuzim), em intervalos pré-determinados por 240 min (tempo igual ao dos ensaios com ozônio)

O efeito do pH na estabilidade do composto foi verificado realizando-se os estudos para avaliar a influência do pH na eficiência de degradação do metribuzim pelo processo de ozonização, por meio do acompanhamento do decaimento da absorbância em 293nm, em intervalos pré-determinados e tempo de reação pré-fixado em 240 min.

As condições iniciais utilizadas foram concentrações de metribuzim,  $[\text{MTZ}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ , o fluxo de ozônio (Q) de  $1,1 \text{ L. h}^{-1}$

(constante) e a temperatura do sistema (T), igual a  $(20\pm 1)^\circ\text{C}$  durante 240 min.

#### 4.3.1.2.3. Efeito da concentração do $\text{H}_2\text{O}_2$

O metribuzim foi submetido ao processo de oxidação com ozônio/ $\text{H}_2\text{O}_2$  a concentrações variável de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi realizada após a ozonização da água destilada, de forma sequencial em relação à adição do metribuzim.

A quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionada ao meio foi determinada com base na relação DQO:  $\text{H}_2\text{O}_2$ , à proporção de 1:1; 1:2 e 1:4.

A quantificação da DQO (Demanda Química de Oxigênio) da amostra, utilizada para definir a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a ser utilizada, foi realizada conforme descrito pelo Standard Methods (APHA, 1995), e a concentração de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) que foi adicionada, pelo método iodométrico.

Com intuito de verificar a possível influência da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na leitura da concentração do composto ao longo da reação, realizaram-se ensaios com  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  na razão DQO:  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 1:1, sem metribuzim, e acompanhou-se o comportamento do espectro de absorção, utilizando o espectrofotômetro UV-visível, (HACH 5000), ao longo do tempo (240 min).

#### 4.3.2.4. Influência do processo oxidativo com ozônio na ecotoxicidade

A avaliação da ecotoxicidade foi realizada a fim de verificar o potencial tóxico de possíveis produtos formados, durante tratamentos oxidativos com ozônio ( $\text{O}_3/\text{pH } 5,5$ ;  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{O}_3/\text{pH } 12$ ), utilizando bactérias bioluminescentes (*Vibrio fischeri*), além de permitir verificar qual processo seria mais eficiente.

Para tal, amostras foram coletadas antes (efluente real, contendo metribuzim e efluente sintético, preparado utilizando o produto comercial (Sencor 480 SC<sup>®</sup>) a uma concentração inicial do metribuzim de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e após aplicação de diferentes tratamentos com ozônio. As análises foram conduzidas, no Laboratório Beckhauser e Barros e baseadas no método NBR 15411-3.

#### 4.3.2.5. Influência do processo ozonização na biodegradabilidade

Por meio da relação entre a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e a demanda química de oxigênio (DQO), é possível estimar a

biodegradabilidade do metribuzim e seu impacto ambiental em um corpo receptor.

A biodegradabilidade pode ser expressa pela relação entre os valores obtidos analiticamente tanto para DQO como para DBO, de forma que quanto menor a relação DBO/DQO, menor a biodegradabilidade e maior o impacto no meio ambiente.

A avaliação da biodegradabilidade foi realizada após a aplicação do tratamento de ozonização ( $O_3$ /pH 12) de efluente sintético contendo metribuzim e, preparado utilizando o produto comercial (Sencor 480 SC<sup>®</sup>), a uma concentração inicial do metribuzim de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ .

#### **4.4. Aplicação do melhor tratamento no efluente industrial**

Após experimentos realizados a efluente sintético contendo metribuzim, aplicou-se, ao efluente real proveniente de uma estação experimental localizada em Paulínia, o tratamento que apresentou melhor eficiência de degradação do metribuzim, baseado em resultados obtidos quando utilizado o efluente sintético e avaliados por espectrofotometria UV- vis.

Como se trata de uma amostra complexa, a eficiência do tratamento foi avaliada por meio da redução da absorbância em 293 nm e em 254 nm (parâmetro que, segundo Beltrán (2004), representa a medida parcial da concentração de poluentes de efluentes), bem como por meio de análise de alguns parâmetros do efluente (DQO, COT, DBO, NT, turbidez).

Os resultados, obtidos após a aplicação do tratamento, foram comparados aos resultados obtidos quando aplicado o mesmo tratamento ao efluente sintético, permitindo que fosse verificada a adequação dos parâmetros avaliados às legislações vigentes.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização do efluente

Conforme descrito anteriormente, o conhecimento de alguns parâmetros relacionados ao efluente a ser tratado permite escolher o tratamento que pode ser aplicado, por exemplo, a relação DQO/DBO conforme os critérios descritos por Braga et. al. (2012) e Jardim e Canela (2004).

Além da razão DQO/ DBO, outros parâmetros foram utilizados para caracterizar o efluente bruto, tais como COT, turbidez, ecotoxicidade aguda ( $FT_b$ ), odor, NT, e estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10- Caracterização do efluente bruto real e sintético, ambos contendo metribuzim (Sencor 480 SC<sup>®</sup>), [MTZ]  $\approx$  20 mg. L<sup>-1</sup>.

Parâmetro	Real	Sintético	Legislação
Odor	Presente	Presente	Virtualmente ausente*
Turbidez (NTU)	21,45 $\pm$ 1,9	0,93 $\pm$ 0,02	<100*
NT (mg N. L <sup>-1</sup> )	7,39	3,79 $\pm$ 0,10	-
DBO (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	20,5 $\pm$ 0,1	19,7 $\pm$ 0,0	<10*
Relação DBO/DQO	0,04	0,26	-
Ecotoxicidade Aguda ( $FT_b$ )	4 (Tóxico)	4 (Tóxico)	4**
pH	6,0	6,0	6,0-9,0*

\*CONAMA n<sup>o</sup> 357 (2005) para água doce \*\* FATMA 017(2002) ; \*\*\* ROCHA E MARTIN (2005)

Avaliando os resultados apresentados na Tabela 6, percebe-se que se pode afirmar que a escolha pelo processo oxidativo com ozônio pode ser um processo alternativo degradação de matéria orgânica de efluente contendo metribuzim.

## **5.2. Quantificação do ozônio na fase gasosa**

A produção de ozônio medida a  $(21 \pm 1) ^\circ\text{C}$  foi, em média,  $(0,489 \pm 0,015) \text{ g O}_3 \cdot \text{h}^{-1}$ , confirmando a informação dada pelo fabricante do equipamento ( $P_{\text{O}_3} = 0,500 \text{ g O}_3 \cdot \text{h}^{-1}$ ). A vazão máxima e a concentração de ozônio na corrente gasosa medida foram de  $(1,08 \pm 0,01) \text{ L O}_3 \cdot \text{h}^{-1}$  e  $(0,45 \pm 0,01) \text{ mg O}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ , respectivamente, e uma constante de Henry igual a  $3,76 \text{ atm} \cdot \text{mol}^{-1}$  corroborando com a constante apresentada por Stover et al (1986) para temperatura avaliada ..

## **5.3. Quantificação do ozônio na fase líquida**

A concentração de ozônio na fase líquida é influenciada, dentre outros fatores, pela temperatura e pH do meio. Portanto, foi determinada a concentração, de equilíbrio e saturação do ozônio a diferentes temperaturas e pH.

### **5.3.1. Concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) e de saturação ( $C_{\text{sat}}$ ) a diferentes temperaturas**

Para obtenção das concentrações do estado estacionário (ou também chamado de concentração de equilíbrio) e de saturação de ozônio em diferentes condições de temperatura, realizou-se a quantificação da concentração ao longo do tempo, até que a concentração atingisse o estado estacionário a diferentes temperaturas ( $15^\circ\text{C}$ ,  $21^\circ\text{C}$  e  $25^\circ\text{C}$ ).

A concentração de ozônio foi acompanhada em dois diferentes pH (2,5 e 5,5), pois, com os dados sob essas condições, é possível quantificar também as constantes  $k_d$  e  $k_{L,a}$  a diferentes temperaturas.

As Figuras 13 e 14 representam a variação da concentração de ozônio, na fase líquida, ao longo do tempo a diferentes temperaturas da água ( $25^\circ\text{C}$ ,  $21^\circ\text{C}$  e  $15^\circ\text{C}$ ) a pH 2,5 e pH 5,5, respectivamente.

Figura 13 – Concentração de  $O_3$  ao longo do tempo a diferentes temperaturas a pH 2,5.

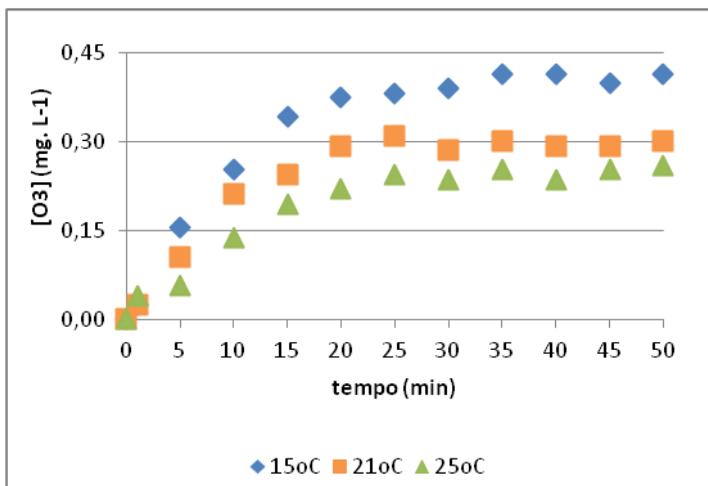
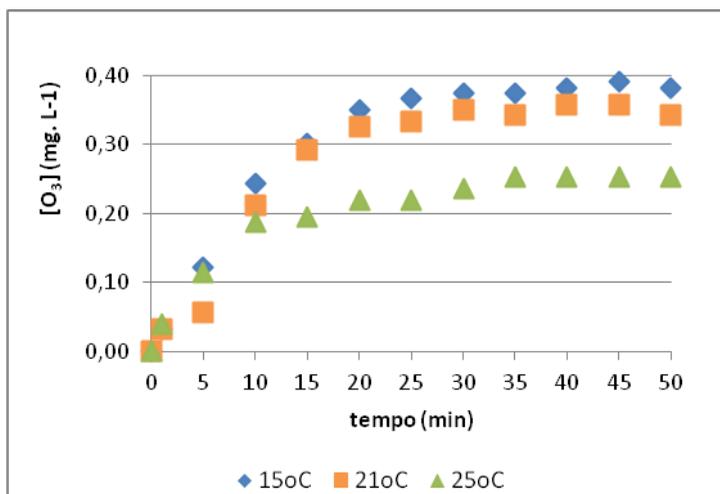


Figura 14 – Concentração de  $O_3$  ao longo do tempo, a diferentes temperaturas a pH 5,5.



No tempo de 30 min, a concentração de  $O_3$  já atingiu a concentração do estado estacionário ( $C_e$ ), e essa concentração é, assim, conhecida é maior a temperatura do meio menor.

Com os valores da concentração do estado estacionário ( $C_e$ ) - conhecidos experimentalmente e  $k_1$  (obtido *plotando-se*  $\ln[1 - \frac{C_{O_3}}{C_e}]$  em função do tempo), foi possível determinar  $k_2$ .

Definidos os valores de  $k_2$ , os coeficientes de decomposição do ozônio ( $k_d$ ), de transferência de massa – volumétrico ( $k_{L,a}$ ) e a concentração de saturação do ozônio ( $C_{sat}$ ) foram quantificados, utilizando as Equações 33 e 34.

Considerando que  $k_d$  pode ser desprezado a  $pH \leq 3$ , segundo descrito por GUROL e SINGER (1982); KALMAZ e TRIEF (1986); SOTELO et. al., (1987), e utilizando a Equação 56, tem-se  $k_{L,a}$  (não varia com o pH).

Assim, para todos os pH estudados, foi possível quantificar a constante de decomposição do ozônio ( $k_d$ ) a diferentes temperaturas. Conhecidos  $k_{L,a}$  e  $k_2$ , foi possível obter a concentração de saturação ( $C_{sat}$ ).

Os valores de  $k_d$ ,  $C_{sat}$ ,  $C_e$  e  $k_{L,a}$  para reações de ozonização em água destilada a pH 2,5 e pH 5,5 e temperaturas de 25°C, 21°C e 15°C e  $Q=1,1 \text{ L O}_3 \cdot \text{h}^{-1}$  estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores  $k_d$ ,  $C_{sat}$ ,  $C_e$  e  $k_{L,a}$  para reações de ozonização em água destilada a pH 2,5 e pH 5,5 e temperaturas de 25°C, 21°C e 15°C e  $Q=1,1 \text{ L O}_3 \cdot \text{h}^{-1}$ .

Temperatura (°C)	pH	$k_d$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_{L,a}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$C_{sat}$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$C_e$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
15	2,5	0,000	0,079	0,41	0,41
	5,5	0,025	0,079	0,50	0,38
21	2,5	0,000	0,085	0,33	0,33
	5,5	0,033	0,085	0,49	0,35
25	2,5	0,000	0,098	0,31	0,26
	5,5	0,037	0,098	0,35	0,25

As concentrações de ozônio,  $C_{sat}$  e  $C_e$ , diminuíram com aumento da temperatura, uma vez que a alteração de temperatura influencia diretamente na solubilidade (Tabela 8) e na decomposição do ozônio ( $k_d$ ), de forma que o tempo de meia vida diminui com o aumento da temperatura. Dessa forma, tem-se que uma menor

concentração de ozônio na fase líquida favorece o processo de ozonização a menores temperaturas. Além disso, ocorre um crescimento do  $k_{L,a}$  com aumento da temperatura. (SULLIVAN *et al.*, 1979 (*apud* KUNZ *et al.*, 1998); STUMM 1958 *apud* ALBUQUERQUE, 2008, MOCHI e CREMASCO, 2010).

Avaliando as concentrações de saturação e de equilíbrio de ozônio, pode-se observar que o ozônio sofre decomposição ao dissolver-se em fase líquida a  $\text{pH} > 2,5$  e, por isso, não satura o líquido, confirmando que as concentrações de equilíbrio do ozônio podem ser maximizadas por meio de manipulação das condições hidrodinâmicas (como,  $\text{pH}$  e temperatura), conforme descrito por Danckwerts (1970) (*apud* MIRANDA (2003)).

Ressalta-se que, ao final do processo de ozonização da água, a temperatura e o  $\text{pH}$  se mantiveram inalterados e os resultados experimentais, apresentados na Tabela 7, indicaram um bom ajuste do modelo ( $0,94 \leq R^2 \leq 0,99$ ).

### **5.3.2. Concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) e de saturação do ozônio ( $C_{\text{sat}}$ ) em água destilada a $\text{pH}$ diferentes**

Além da temperatura, o  $\text{pH}$  é um parâmetro que interfere diretamente no processo de ozonização, já que ele altera a velocidade de decomposição do ozônio no meio, modificando o mecanismo de reação.

Por essa razão, quantificou-se a concentração do ozônio ( $C_e$ ,  $k_d$ ,  $k_{L,a}$  e  $C_{\text{sat}}$ ) a diferentes  $\text{pH}$  iniciais do meio. Os experimentos foram realizados variando (entre 2 e 9), por meio de adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1 N) ou  $\text{NaOH}$  (0,1 N), e temperatura constante ( $21,0 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,1$ ), e adotando-se o mesmo critério de que a  $\text{pH} \leq 3$  a decomposição do ozônio pode ser desprezada. Os valores das constantes  $k_d$  e  $k_{L,a}$  para cada  $\text{pH}$  a temperatura constante de  $21^\circ\text{C}$  constam na Tabela 12.

Tabela 12 - Valores de  $k_d$  e  $k_{L,a}$  para reações de ozonização em água destilada em diferentes pH e temperatura constante 21°C.

pH	$k_d$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_{L,a}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
2,0	0,000	0,284
3,0	0,021	0,284
4,0	0,040	0,284
5,0	0,059	0,284
7,0	0,083	0,284
8,0	0,102	0,284
9,0	0,131	0,284

Sob as condições estudadas,  $k_d$  alterou-se para mais com o aumento do pH, pois a pH alcalino a decomposição do ozônio em radicais  $\text{HO}\cdot$  é favorecida, alterando, assim, as concentrações de saturação e equilíbrio.

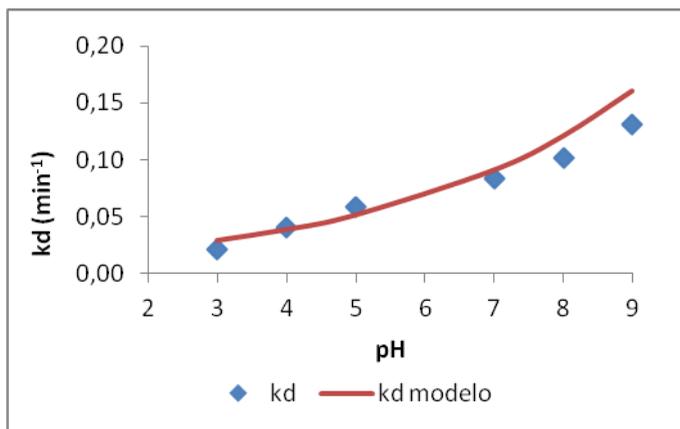
A constante de transferência de massa – volumétrica ( $k_{L,a}$ ) não variou com o pH ( $k_{L,a} = 0,284$  ( $\text{min}^{-1}$ )), pois parâmetros de processo (como vazão, agitação, tamanho de bolhas) e físicos (como temperatura do meio), bem como a geometria do reator foram mantidos constantes, visto que, segundo Gottschalk, Libra e Saupe (2000), poderiam influenciar o processo de transferência de massa entre as fases.

Observa-se ainda que o valor de  $k_{L,a}$  fosse diferente do apresentado na Tabela 11, esta alteração é devida o número de borbulhadores utilizado nos experimentos. Os resultados apresentados na Tabela 11 foram obtidos utilizando dois (02) borbulhadores (pedras porosas) cilíndricos e os apresentados na Tabela 12 utilizaram-se três (03).

Isso confirma que o ozônio, em ambas as situações, ao se dissolver no meio aquoso, sofre decomposição, não atingindo a concentração de saturação e, portanto, demonstra ser possível maximizar a concentração do ozônio no meio aquoso, manipulando as condições operacionais.

Na Figura 15, tem-se uma comparação entre os valores obtidos experimentalmente e os calculados pela correlação empírica ( $k_d$  modelo) apresentada por Sullivan *et. al.* (1979) (*apud* Kunz *et. al.*, 1998), Equação 38, onde este comportamento pode ser mais bem observado.

Figura 15 – Valores  $k_d$  obtidos experimentalmente e calculados pela correlação apresentada por Sullivan *et. al.* (1979) (*apud* Kunz *et. al.*, 1998).



Nota-se pela Figura 15 apresentada que os resultados experimentais se ajustaram a modelo (correlação empírica apresentada por Sullivan *et. al.* (1979) (*apud* Kunz *et. al.*, 1998)) de forma que a constante de decomposição do ozônio aumenta exponencialmente com o aumento do pH. Devido à velocidade de decomposição do ozônio de muito grande com o aumento do pH, impossibilitando a quantificação da concentração do ozônio como tempo, que os valores de  $k_d$  (constante de decomposição do ozônio) para pH acima de 9 não foram apresentados.

#### 5.4. Concentração de ozônio residual

O conhecimento da concentração do ozônio que liberado para ambiente, aqui denominado de residual, é importante visto a toxicidade do ozônio, tanto para o meio ambiente quanto ao ser

humano. Esta quantificação é possível a partir do conhecimento das concentrações de ozônio na fase gasosa e na fase líquida.

Foram realizados experimentos conectando, inicialmente um *trap* (para capturar o ozônio que seria liberado para o ambiente), na saída de ozônio do reator, e posteriormente dois *traps* em série com o reator de forma a garantir que todo ozônio liberado para o ambiente fosse consumido.

Ao utilizar sistema com dois *traps* em série, notou-se que a quantidade de bolhas formadas no primeiro *trap* foi pequena menor (quando comparado ao sistema formado por apenas um *trap*) como também não se observou a formação de bolhas no segundo *trap*.

Por isso, a concentração de ozônio gasoso residual (ozônio gasoso que seria liberado para o ambiente caso não fosse adicionado um *trap*), pode ser quantificada por meio de ensaios, nos quais foi utilizado apenas um *trap* conectado em série com o reator.

As concentrações médias de ozônio produzido pelo equipamento ( $C_{O_3p}$ ), dissolvido (na fase líquida ( $C_{O_3}$ )) e liberado para o ambiente a 25°C, 21°C e 15°C e pH  $5,5 \pm 0,1$  são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Concentração de  $O_3$  residual a diferentes temperaturas e pH  $5,5 \pm 0,1$

Parâmetros	$C_{O_3p}$ (mg/L) ± desvio da média	$C_{O_3}$ (mg/L) ± desvio da média	$C_{O_3R}$ (mg/L) ± desvio da média
15°C	$0,45 \pm 0,01$	$0,39 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,02$
21°C	$0,45 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,02$
25°C	$0,45 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,02$

A uma produção constante de ozônio gasoso, aumentando-se a temperatura, observa-se uma redução da concentração na fase líquida, pois a temperatura afeta diretamente a solubilidade do  $O_3$  no meio e, como consequência, tem-se uma maior concentração de ozônio residual.

Logo, para que o mecanismo da reação seja predominantemente via reação direta, utilizam-se temperaturas baixas associadas a pH ácidos, pois essa associação melhora a solubilidade do ozônio na fase líquida. Por outro lado, ao utilizar temperaturas altas

e pH alcalino predomina o mecanismo da reação indireta, e, sob essas condições, a concentração de ozônio na fase líquida é menor, devido a decomposição do ozônio em radicais hidroxil ser favorecida.

Esses resultados foram muito importantes como informação base para estudo cinético do processo oxidativo com ozônio visando à degradação do metribuzim, pois se conhece a quantidade de ozônio disponível para a reação (concentração do ozônio dissolvido).

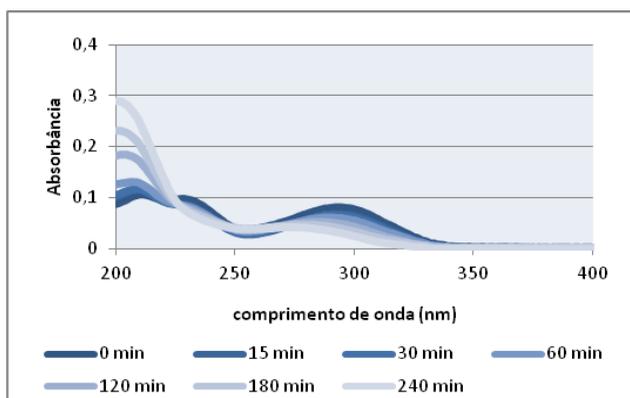
#### 5.4.1. Avaliação do efeito de diferentes condições operacionais na degradação do metribuzim por processo oxidativo com ozônio acompanhada por espectrofotometria UV- vis

A degradação do metribuzim por processo oxidativo com ozônio foi estudado variando diferentes condições operacionais (concentração inicial de metribuzim, concentração de  $H_2O_2$ , temperatura e pH do meio).

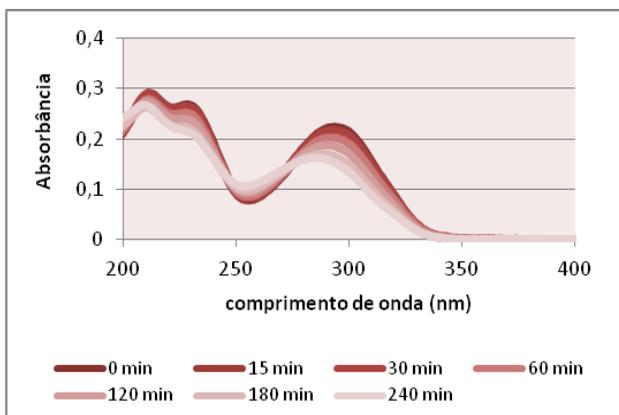
##### 5.4.1.1. Efeito da concentração inicial do metribuzim

O efeito da concentração inicial de metribuzim na eficiência de degradação foi investigado, utilizando concentrações iniciais de 20, 50 e 100  $mg.L^{-1}$ , em 240 min e pH inicial ( $5,5 \pm 0,1$ ). A evolução do processo de degradação é apresentada na Figura 16.

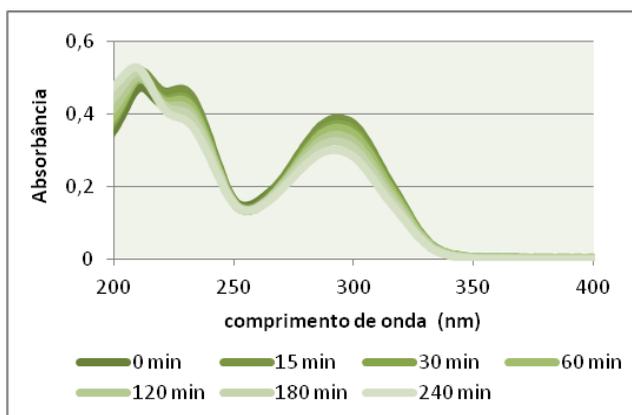
Figura 16 - Espectros de absorção obtidos em diferentes tempos de reação, concentrações iniciais de metribuzim, pH  $5,5 \pm 0,1$  e  $21^\circ C$ . ( $[MTZ]_0 = 20 mg.L^{-1}$ (a);  $50 mg.L^{-1}$  (b);  $100 mg.L^{-1}$  (c)).



(a)  $20 mg.L^{-1}$



(b) 50 mg.L<sup>-1</sup>



(c) 100 mg.L<sup>-1</sup>

Analisando os espectros de absorção obtidos em diferentes tempos de reação, observou-se que, durante o tempo de 240 min de reação, a absorbância em 293 nm ( $\lambda_{\text{máx}}$  do metribuzim, segundo IUPAC (2012)) reduziu para todas as concentrações iniciais de metribuzim estudadas, indicando que a concentração do metribuzim reduziu com o tempo.

Nota-se que houve modificação na configuração do espectro de absorção quando a concentração inicial de metribuzim foi de 20 mg. L<sup>-1</sup>. Isso pode ser verificado nos espectros obtidos a partir de 60 min de reação, de onde se pode dizer que, além da degradação do

metribuzim verificada pela redução da absorbância em 293 nm, pode estar ocorrendo formação de compostos resultantes da reação de ozonização do metribuzim, juntamente com o ozônio que absorve em 258nm.

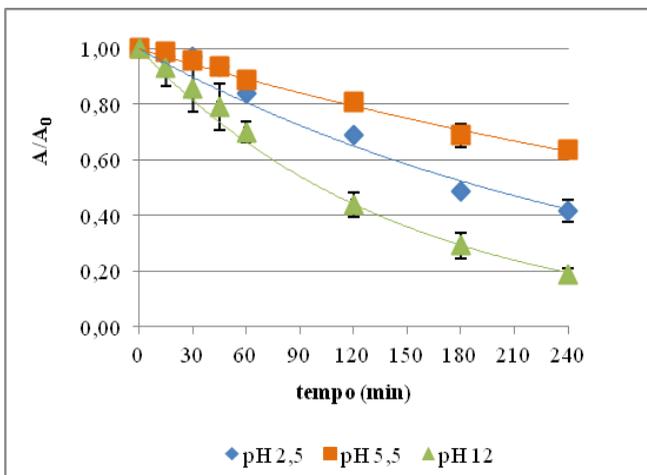
Em processos de ozonização, além da concentração, a natureza dos compostos presentes na água também determina o grau de reatividade com ozônio, interferindo e refletindo na eficiência de degradação.

#### 5.4.1.2. Estudo do efeito do pH e temperatura do meio

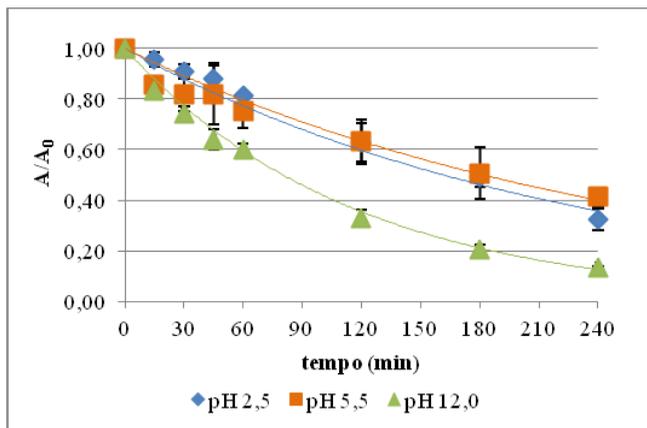
O pH, como citado anteriormente, é um parâmetro que afeta a estabilidade do ozônio e, por isso, pode tanto alterar o tipo de mecanismo do processo de ozonização das moléculas orgânicas, como também pode influenciar a estabilidade das moléculas.

Os estudos foram realizados, buscando verificar a eficiência de degradação do metribuzim, pelo processo de ozonização a diferentes pH (2,5; 5,5 e 12,0); concentração inicial de metribuzim  $[MTZ]_0$  de 20 mg.L<sup>-1</sup>; vazão de ozônio (Q) de 1,1L. h<sup>-1</sup> e temperatura do sistema (T) de 21,0 ± 1,0°C, 15,0 ± 1,0°C e 25,0 ± 1,0°C, durante 240 min e na ausência de sequestrante de radicais hidroxil. Para tal, acompanhou-se a redução da absorbância, medida no espectrofotômetro, no comprimento de onda máximo de 293 nm (Figura 17).

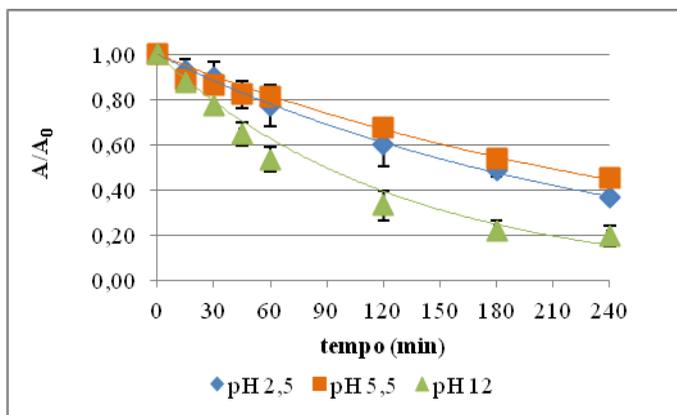
Figura 17 - Evolução da redução de absorvância acompanhada por espectrofotometria UV- vis em, 293 nm, durante a reação de ozonização do metribuzim em pH diferentes. (a)  $15,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$ , (b)  $21,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$  e (c)  $25,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$ ;  $[\text{MTZ}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $Q = 1,1 \text{ L O}_3. \text{ h}^{-1}$ )



(a)  $15^\circ\text{C}$



(b)  $21^\circ\text{C}$



(c) 25 °C

Ao longo do processo de ozonização do metribuzim em pH alcalino (12,0), redução da absorbância em 293 nm, mostrou-se mais eficiente que a pH ácidos (pH 5,5 e pH 2,5). As eficiências dos tratamentos a diferentes pH e temperaturas estão apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 – Eficiências de redução\* (%) da absorbância em 293 nm para o tempo de reação de 240 min.

Temperatura /pH	2,5	5,5	12,0
15 °C	58,3 ± 0,7	36,5 ± 4,0	81,0 ± 2,1
21 °C	67,6 ± 3,4	58,7 ± 4,3	86,5 ± 0,2
25 °C	63,3 ± 2,5	54,5 ± 1,1	80,4 ± 4,5

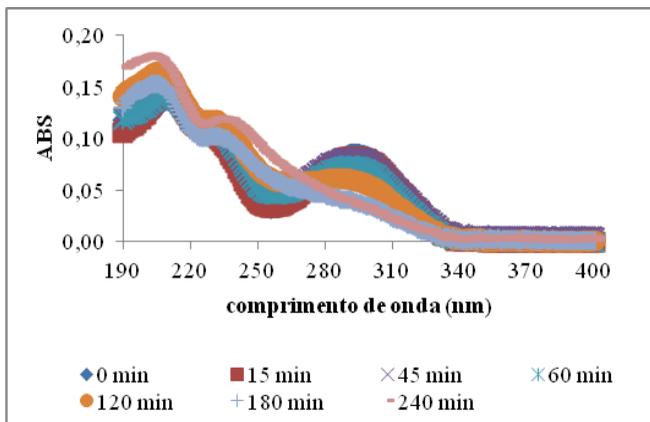
\*(média ± desvio da média)

Quando se avaliou a eficiência dos tratamentos em todos os pH estudado sob condições diferentes de temperatura (Figura 16 e Tabela 11), notou-se que a temperatura do meio pouco ou nada interferiu na eficiência de redução de absorbância em 293 nm no intervalo de temperatura estudado pois a redução da absorbância observada em cada temperatura estão muito próximas.

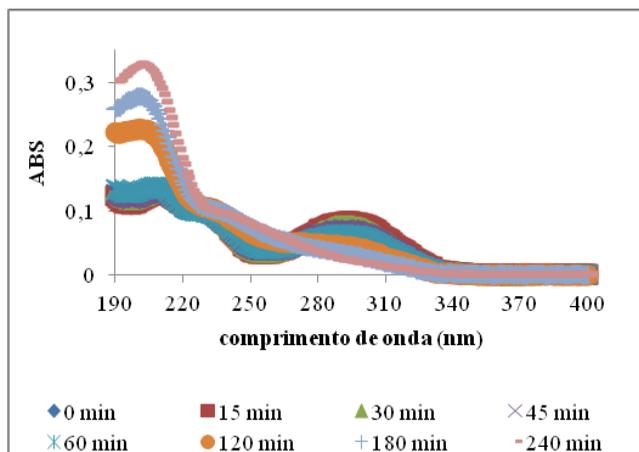
Além da absorbância em 293 nm, foram avaliados os espectros de absorção (190 – 400 nm), obtido em cada tempo pré-determinado, ao longo de 240 min de reação a diferentes temperaturas

e pH visando avaliar a presença de possíveis subprodutos de oxidação do metribuzim em água. Os resultados obtidos a partir dos experimentos realizados em pH 2,5, estão apresentados na Figura 18.

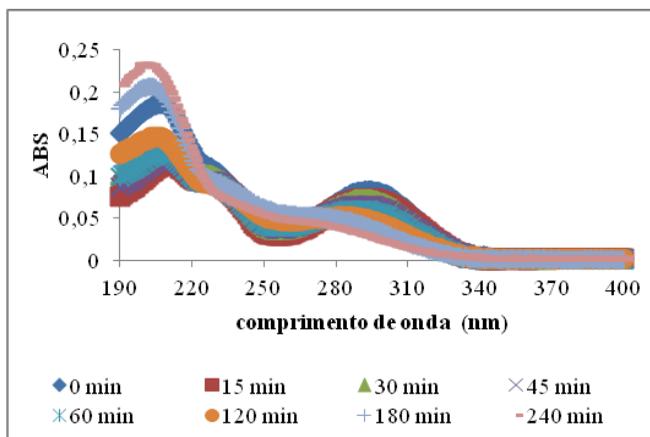
Figura 18- Espectros de absorção obtidos durante 240 min de ozonização do metribuzim em pH 2,5 a temperaturas: 15°C (a), 21 °C (b) e 25 °C (c) ; [MTZ] inicial = 20 mg.L<sup>-1</sup>



(a) 15 °C



(b) 21 °C



(c) 25 °C

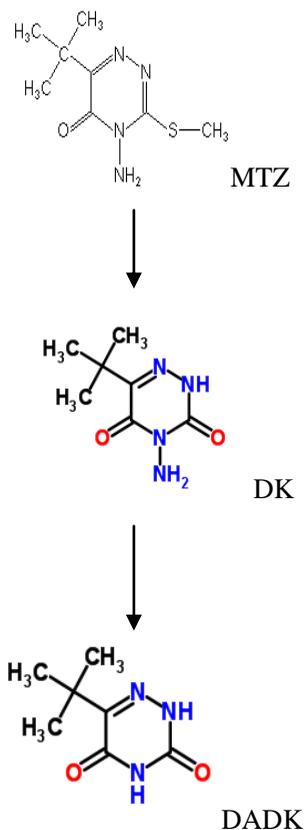
Nota-se, na Figura 18a, percebe-se claramente, até o tempo de 60 min, que se tem 3 bandas de absorvância (210nm, 228nm e 293nm – característicos de compostos heterocíclicos (C=N, C=O, CONH<sub>2</sub>) tipicamente não conjugados, em geral contendo O, N e S), confirmando a presença do metribuzim.

Ao longo da reação, nota-se redução da absorvância (intensidade do pico) em 293 nm,  $\lambda_{\text{máx}}$  do metribuzim, segundo IUPAC (2012), associada ao aumento da absorvância entre 220 – 250 nm, até 120 min. Após este tempo até 240 min, o pico entre 220-250 nm não é mais observado, porém há o surgimento de um pico na faixa de 190 -210 nm (indicativos da presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, segundo Thomas e Burgess (2007)).

Este comportamento sugere que há a presença, no meio, de compostos que contêm em sua constituição grupos cetonas não conjugadas, ésteres e/ ou ácidos identificados por uma banda de alta intensidade em  $\lambda < 250$  nm, e compostos heterocíclicos com C=N, grupos aminas (Metribuzim e DK, metabólito do metribuzim – segundo Albro, 1984; Johnshon e Pepperman (1995)) e/ou tióis (HSH<sub>3</sub>, composto de caráter ácido), caracterizado pela presença de uma banda simples de baixa intensidade em  $\lambda < 220$  nm e em  $\lambda > 300$  nm, uma banda de baixa intensidade (HAMID, 2007) até 120 min.

Para melhor visualizar o que pode estar acontecendo ao longo a reação de ozonização do metribuzim baseado nos espectro de absorção obtidos tem-se um mecanismo proposto apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Possível mecanismo de oxidação do metribuzim quando submetido ao processo de ozonização a pH 2,5 com base nos espectros absorção obtidos



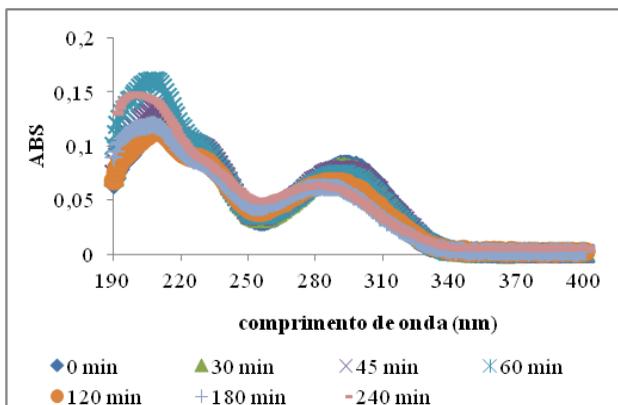
Ou seja, o mecanismo supõe que quando aplicado o processo oxidativo com ozônio em pH 2,5 pode-se ter a formação de metabólitos do metribuzim, DK (diceto metribuzim – Figura 3) e/ou DADK (sendo, preferencialmente formado em pH 2,5, devido a quantidade de H<sup>+</sup> no meio ser maior), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o HSH<sub>3</sub> (um tiol, no momento da substituição do -SCH<sub>3</sub> pelo O), compostos estes que podem conferir certa toxicidade ao meio ambiente. O comportamento

observado nos experimentos realizados a 15 °C (Figura 14a) se repete para as demais temperaturas (Figura 14b e 14c). Corroborando com o mecanismo apresentado pela literatura (Figura 6).

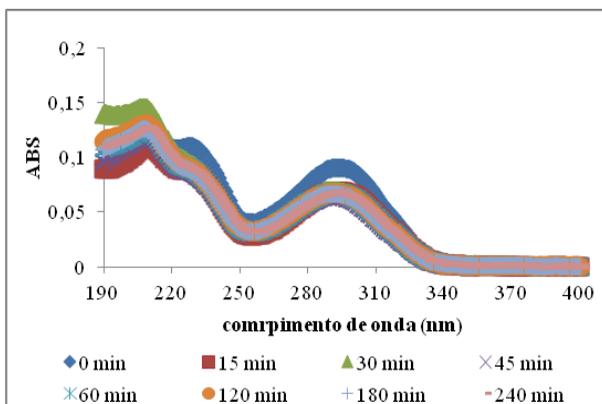
Portanto, devido à existência de absorvância em 293 nm ( $\lambda_{\max}$  do metribuzim, segundo IUPAC) e a identificação de absorvâncias características de compostos como o DADK, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e HSCH<sub>3</sub>, pode-se afirmar que o metribuzim não foi totalmente oxidado durante o processo de ozonização a pH 2,5, após 240 min.

Os resultados obtidos a partir dos experimentos realizados em pH 5,5 a diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 20.

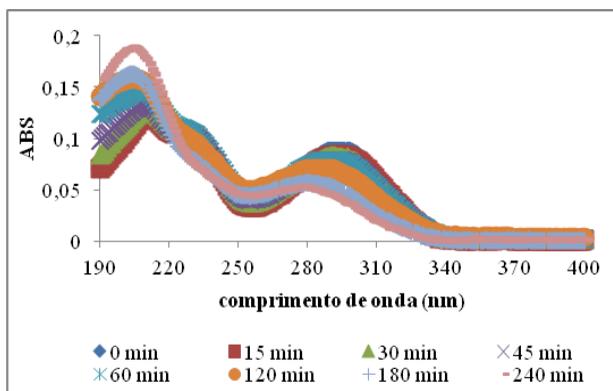
Figura 20 - Espectos de absorção obtidos durante 240 min de ozonização do metribuzim a pH 5,5 a temperaturas: 15°C (a), 21°C (b) e 25°C (c)



(a) 15°C



(b) 21 °C



(c) 25 °C

Os espectros de absorção no UV- vis obtidos no início das reações realizadas em pH 5,5 e diferentes temperaturas, não apresentaram modificações de comportamento do espectro de absorção no início da reação quando comparado aos obtidos em pH 2,5 baseado no fato de ter sido identificadas 3 bandas de absorbância (210nm, 228nm e 293nm – característicos do metribuzim permitindo, então que fosse possível avaliar a degradação do metribuzim pela redução da absorbância em 293nm e formação de possíveis intermediários (em comprimentos de onda característicos de compostos com determinados grupos que aparecerem durante a reação), por espectrofotometria UV-vis.

Ao avaliar os espectros de absorção obtidos ao longo de 240 min percebe-se que, a partir de 120 min de reação, houve modificação no espectro de varredura, pois apesar de se observar dois picos de média intensidade em  $\lambda = 280-290$  nm, característico de compostos com ligações C=N e C=O, como o metribuzim, e absorbâncias em  $\lambda > 220$  nm de alta intensidade, geralmente, relacionados à presença compostos com ligação N-H e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (HAMID, 2007), porém, mantendo uma absorbância em 293 nm, indicando que o metribuzim pode ainda estar presente, como também os seus metabólitos DK e o DADK, pois apesar de não se identificar mais de um pico em  $\lambda < 220$  nm, há a absorbância.

Observa-se ainda, houve uma redução em  $\lambda \approx 210$  nm e  $\lambda \approx 230$  nm, sem alterar o espectro de absorção em UV-vis até o tempo de 180 min. E, em 240 min, em 15 °C e 25 °C nota-se uma tendência de aumento da absorbância em 204 nm, sugerindo a formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a presença de composto com caráter ácido (HSCH<sub>3</sub>) (THOMAS; BURGESS, 2007), confirmada pelo fato de foi verificada a redução de pH, de pH 5,5 para 3,7, em média.

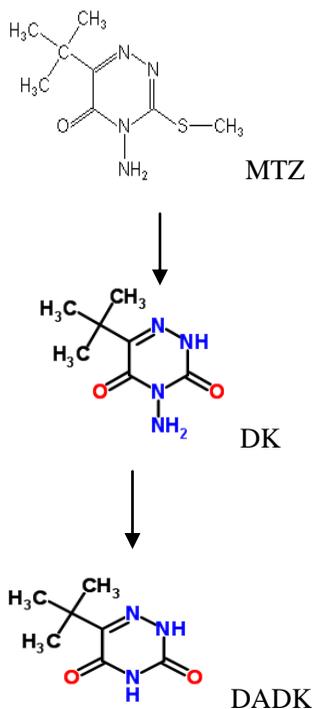
Já em 21° C, percebe-se que há um melhor equilíbrio em o ataque via O<sub>3</sub> e radical hidroxil conforme se observa no espectro de absorção em UV-vis da qual nota-se uma redução da absorbância em 293 nm sem deslocamento de pico até 15 min de reação.

Este comportamento pode ser associado ao fato de o metribuzim pode não ter sido totalmente removido e / ou pode ter ocorrido a formação dos compostos (DADK, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e HSCH<sub>3</sub>), pois o DADK poderia estar sendo formado a partir do DK, pois a ligação -SCH<sub>3</sub> seria mais favorecida a ser quebrada pelo O\* do que qualquer outra do próprio MTZ ou do composto formado, o DADK, porém, o processo que foi aplicado a pH 5,5 apresentou uma redução inferior à obtida em pH 2,5, tendo uma redução da absorbância em 293 nm após 240 min de reação.

Isto pode explicado, pois a concentração de ozônio aumenta com a diminuição do pH e diminui com o aumento da temperatura, podendo, assim, haver a predominância de um ou outro oxidante. Portanto, a formação do intermediário DADK pode ocorrer preferencialmente em pH 2,5 pois há mais H<sup>+</sup> no meio em relação ao pH 5,5.

Para melhor visualizar o que pode estar acontecendo ao longo a reação de ozonização do metribuzim baseado nos espectro de absorção obtidos tem-se um mecanismo proposto apresentado na Figura 21.

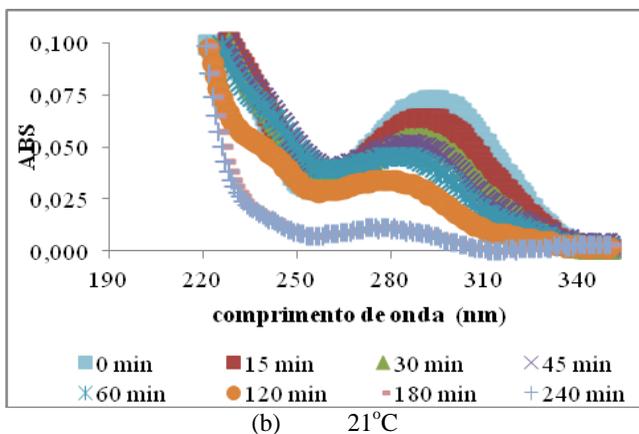
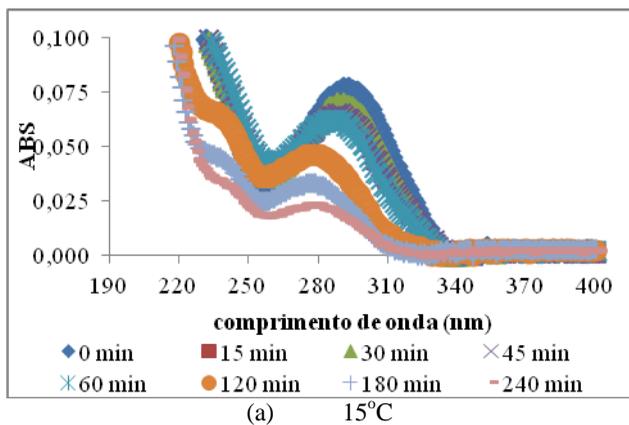
Figura 21 – Possível mecanismo de oxidação do metribuzim quando submetido ao processo de ozonização a pH 5,5, com base nos espectros absorção obtidos

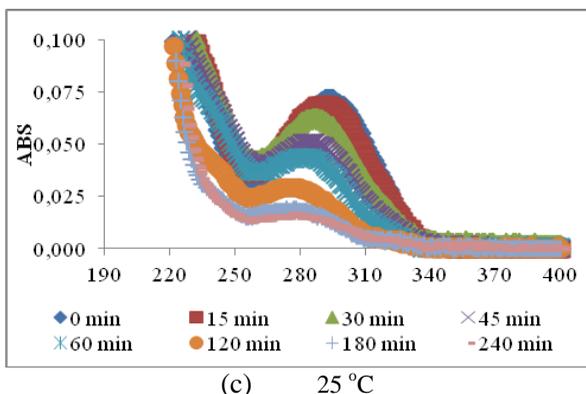


Segundo o mecanismo apresentado, baseado nos espectros de absorção obtidos, para que os compostos intermediários e final pudessem ser formados o ataque do ozônio seria no carbono ligado ao radical  $-SCH_3$ , liberando por substituição  $HSCH_3$  e formando o DK e na sequência, devido ao excesso de  $H^+$  no meio o DK seria oxidado a DADK, tal qual acontece em pH 2,5. Como verificado para o pH 2,5, o mecanismo é semelhante ao apresentado pela literatura (Figura 6).

Na sequência tem-se apresentados na Figura 22 os resultados obtidos a partir dos experimentos realizados em pH 12 a diferentes temperaturas.

Figura 22 - Espectros de absorção obtidos durante 240 min de ozonização do metribuzim (20 mg. L<sup>-1</sup>) a pH 12,0 a temperaturas: 15°C (a), 21°C (b) e 25°C (c)





Nas Figuras 22a, 22b e 22c observa-se que o comportamento do espectro de absorção se diferencia dos demais pH estudados, tendo uma alta absorvância na região 200 nm e uma absorvância em 293 nm que se reduz ao longo do tempo associado a um deslocamento do pico de  $\lambda_{\text{máx}}$ , para 190 nm (15°C) e 195 nm (21°C e 25°C), ao longo do 240 min de reação.

Como afirmado anteriormente, a absorvância identificada em comprimentos de onda inferiores a 200nm pode ser indicativo da presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (que pode ser formado por recombinação dos radicais hidroxil quando há excesso de radicais hidroxil no meio).

Ou seja, nas reações realizadas em pH 12, os radicais formados podem ter sofrido recombinação (reação radical-radical) dando origem ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Avaliando os resultados obtidos a partir da espectrofotometria UV-vis, quando o composto foi submetido à ozonização em pH 12,0 pode-se verificar a existência no meio de composto resultante de oxidação do metribuzim pelo radical segundo o mecanismo de transferência de elétrons e que este possui as mesmas ligações químicas que o metribuzim na qual tem-se a entrada de um elétron e um hidrogênio em  $\text{NH}_2$  e o aparecimento do íon  $\text{OH}$ , por isto constatou-se absorvância em 293 nm (fato este que pode interferir na avaliação cinética da reação e caso deseje avaliá-la uma opção pode ser a cromatografia líquida).

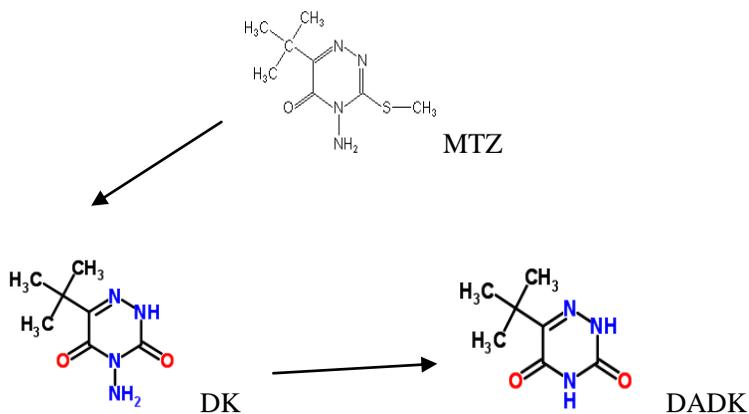
Ao longo do tempo, visto que o metribuzim sofre oxidação pelo radical, ocorre a formação de metabólitos do metribuzim (DK e DADK), que seguida pela contínua oxidação pode ser parcialmente mineralizado (caracterizado pela pequena redução de COT). Para a

verificação do grau de mineralização sob as condições de pH 12,0 será avaliado posteriormente. .

Nos espectros de absorção obtidos, para estas condições, verifica-se uma redução da absorbância obtida a partir de 60 min, além de um deslocamento do pico para região do infravermelho (efeito batocrômico, que acontece devido a efeitos de substituição ou de solvente) sugerindo, portanto a possível presença de compostos que contém, por exemplo, grupos cetonas não conjugados e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (THOMAS e BURGESS, 2007), que são descritos por Chang, Chiang e Li (2007); Cervi (1996) e Béltran (2004), como sendo produtos intermediários do processo de ozonização.

Para melhor visualizar o que pode estar acontecendo ao longo a reação de ozonização do metribuzim baseado nos espectro de absorção obtidos tem-se um mecanismo proposto apresentado na Figura 23.

Figura 23 – Possível mecanismo de oxidação do metribuzim quando submetido ao processo de ozonização a pH 12, com base nos espectros absorção obtidos



O mecanismo proposto sugere que, em pH 12, a oxidação ocorre inicialmente via transferência de elétrons com nitrogênio, mantendo as mesmas ligações originárias do metribuzim, produzindo como compostos intermediários o DK e HSCH<sub>3</sub> pelo ataque o radical

hidroxil ao carbono ligado ao radical  $-SCH_3$  que posteriormente, seria atacado pelo radical hidroxil formando o DADK.

Observa-se, também, pelos espectros de absorção obtidos (Figura 22) que estes possíveis compostos formados podem estar tendo sua concentração reduzida ao longo da reação de ozonização, indicando que o metribuzim pode ter sido completamente removido e seus intermediários podem ter sofrido degradação parcial após 240 min de reação.

Desta forma, pode-se afirmar que houve a degradação do metribuzim nos tratamentos aplicados, ficando mais evidenciado nos realizados a pH 12,0, além da possível formação de compostos intermediários orgânicos, o que poderá refletir numa pequena ou nenhuma mineralização do composto.

Vale ressaltar que o pH do meio durante o processo de ozonização afeta a formação de aldeídos, sendo que em valores baixos de pH tem-se uma tendência em produzir mais aldeídos que a pH mais elevado e que estes podem sofrer oxidação formando compostos com grupo carboxila.

Sendo assim, quanto maior a dose de ozônio aplicada menor a concentração de aldeído formado (CERVI, 1996). E o fato de que os ácidos carboxílicos conferem uma menor ecotoxicidade aguda ao meio e relação aos compostos contendo grupos aldeídos, segundo The flavor and fragrance high production volume consortia (2004).

Portanto, pode-se afirmar que o processo de ozonização pode ser utilizado quando se visa à degradação do metribuzim e acompanhado por espectrofotometria UV-vis, pois este é um método analítico de fácil operação que nos permite observar a possibilidade de degradação do metribuzim e que compostos intermediários podem estar sendo formados por meio da identificação dos grupos funcionais ou ligações ou ainda se há heterocíclicos que, por exemplo, possam conferir toxicidade ao meio (como o  $H_2O_2$  que absorver próximo a 200nm e que em excesso confere certa toxicidade ao meio, conforme se observa na Tabela 17).

Ressalta-se que, somente pode se verificar a possível presença de outros compostos, visto que a espectrofotometria UV-vis, apenas nos permite identificar possíveis tipos de ligação existentes nas moléculas contidas no meio, mas sem poder afirmar quais estão sendo formados, sendo recomendada a análise posterior por meio de outros métodos analíticos, por exemplo, a cromatografia.

Assim, comparando os tratamentos aplicados ( $O_3$ /pH 2,5,  $O_3$ /pH 5,5,  $O_3$ /pH 12,0), observou-se que, a uma mesma temperatura,

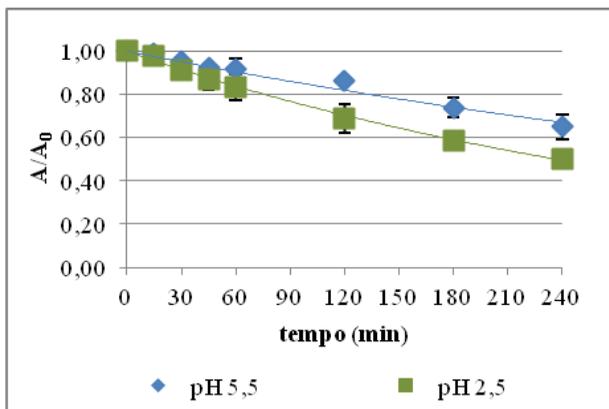
o tratamento que obteve maior eficiência foi o que aplicou ozônio em pH 12,0.

Isso porque, como se sabe a este pH ocorre a reação de decomposição de ozônio catalisada pelo íon  $\text{OH}^-$  gerando mais radicais hidroxil (oxidante mais fortes que o ozônio molecular e agem de forma não – seletiva) e em condições ácidas, onde o ozônio molecular está presente em concentração mais elevada na fase líquida, agindo de forma seletiva com compostos com , por exemplo, os átomos que possuem uma densidade de carga negativa (N, P, O e S) (GENENA, 2009; SILVA, SANTANA e BOODTS, 2003).

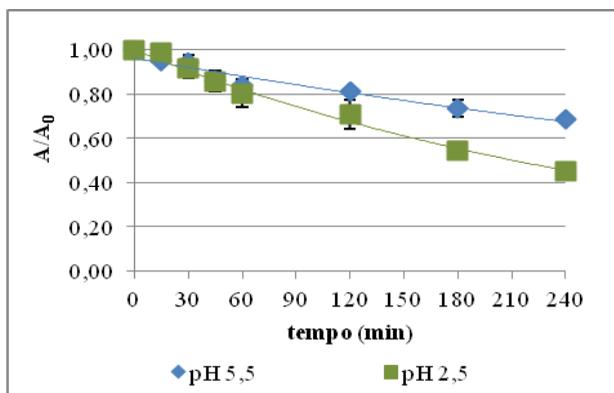
Quando comparados os pH ácidos percebeu-se uma maior a eficiência do tratamento a pH 2,5 em relação ao pH 5,5 . Em virtude disto, buscou-se entender melhor a predominância do mecanismo de reação direta, que ocorre no processo de ozonização a pH 2,5 e pH 5,5, para tal adicionou-se terc - butanol a uma concentração mássica cerca de 1000 vezes maior que a concentração de ozônio na fase líquida, de forma a garantir que todos os radicais hidroxil gerados fossem consumidos, e, assim, ter-se, somente, o processo ozonização direta (GENENA, 2009; LUIZ et. al., 2010).

A Figura 24 representa a evolução da redução da absorbância em 293 nm quando se submeteu o metribuzim, em solução aquosa, ao processo oxidativo com ozônio a diferentes temperaturas do meio (15 °C, 21 °C e 25°C), durante 240 min, em pH 2,5 e pH 5,5, na presença de terc - butanol.

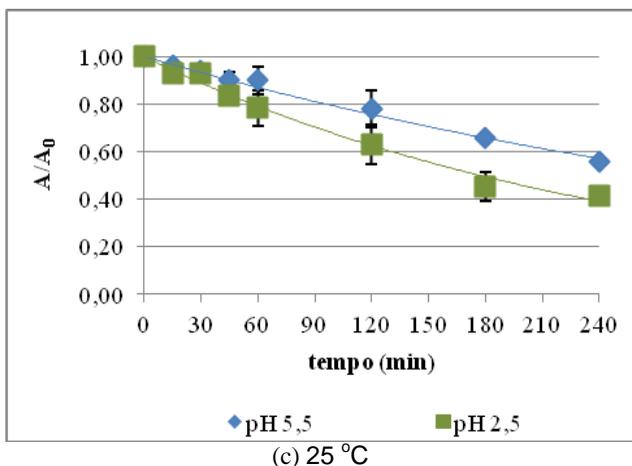
Figura 24 - Evolução da redução de absorvância em 293 nm quando o metribuzim foi submetido em pH 2,5 e 5,5 e temperaturas de 15 °C (a), 21°C (b) e 25°C (c),  $[MTZ_0] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $Q = 1,1 \text{ O}_3 \text{ L. h}^{-1}$ ; razão mássica  $[\text{O}_3]:[\text{terc - butanol}] = 1:1000$



(a) 15 °C



(b) 21 °C

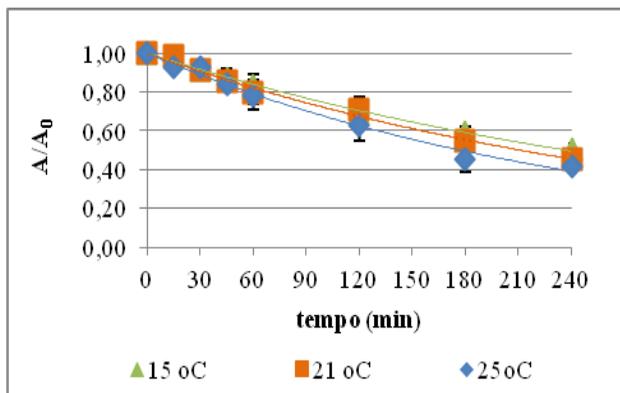


Comparando-se as Figuras 24a, 24b e 24c, percebeu-se que, quando o metribuzim foi submetido à ozonização em pH 2,5 e pH 5,5 a uma mesma temperatura e na presença de terc - butanol, a eficiência de redução de absorvância em 293 nm foi menor a pH 5,5 em relação ao pH 2,5. Isto ocorre porque a concentração de ozônio é menor quanto maior o pH, a uma mesma temperatura.

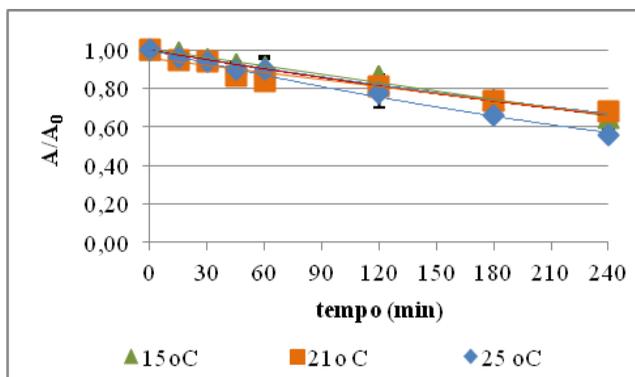
Quando se modificou a temperatura do meio, observou-se que o aumento da temperatura conduziu a um pequeno aumento na eficiência de redução da absorvância em 293nm.

Para melhor avaliar a influência da temperatura do meio na eficiência dos tratamentos, *plotaram-se* as absorvâncias em 293 nm ( $A/A_0$ ) em função do tempo para cada tratamento, conforme apresentados na Figura 25.

Figura 25 - Evolução da redução de absorvância em 293 nm quando o metribuzim foi submetido em pH 2,5 (a) e 5,5 (b) e temperaturas de 15 °C, 21°C e 25°C, [MTZ<sub>0</sub>] = 20 mg.L<sup>-1</sup>; Q = 1,1 O<sub>3</sub> L. h<sup>-1</sup>; com terc - butanol (razão mássica [O<sub>3</sub>]:[terc - butanol] = 1:1000)



(a)



(b)

A diferentes temperaturas para um mesmo pH e na presença de terc - butanol, notou-se que, novamente, a temperatura do meio dentro do intervalo estudado pouco influenciou a eficiência do tratamento. Porém, apesar de pouca diferença entre os tratamentos, observa-se a tendência da eficiência em ser menor a maiores temperaturas, para um mesmo pH ácido avaliado, pois, a um mesmo pH, o aumento da temperatura do meio diminui a solubilidade do ozônio e, conseqüentemente, a concentração do ozônio.

Quando comparados os tratamentos na presença de terc - butanol com os realizados na ausência de terc - butanol, pôde-se verificar a predominância do mecanismo de reação direta em pH ácidos. É possível verificar, também, que, a pH 2,5, a concentração de ozônio molecular é maior que a pH 5,5, se observadas as eficiências com e sem sequestrante de radicais, conforme constatado na Tabela 15.

Tabela 15 – Comparação entre eficiência dos processos de ozonização a pH ácidos, obtida no tempo de 240 min,  $[MTZ_0] = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ , com e sem terc – butanol

Temperatura (°C)	pH	Sem terc-butanol* (%)	Com terc-butanol * (%)	D (%) **
15	2,5	58,3 ± 0,7	49,7 ± 0,1	8,6
15	5,5	58,3 ± 0,7	35,0 ± 5,6	32,6
21	2,5	67,6 ± 3,4	54,9 ± 0,1	12,7
21	5,5	67,6 ± 3,4	31,6 ± 1,0	26,9
25	2,5	63,3 ± 2,5	58,4 ± 1,1	4,9
25	5,5	63,3 ± 3,4	44,4 ± 1,0	18,9

\* (Média ± desvio da média) \*\*D = Diferença entre as eficiências médias obtidas.

No processo de oxidação, sob as condições estudadas, ocorre a decomposição do ozônio a pH 5,5 em radicais hidroxil, porém de forma mais rápida que a pH 2,5, sendo a degradação do metribuzim possível via ozônio molecular.

A pH 2,5, nota-se que a eficiência do tratamento não foi influenciada pela presença do terc - butanol, comprovando que a decomposição do ozônio em radicais hidroxil, neste pH, é mínima, como descrito por Albuquerque (2008); Gurol e Singer (1982); Kalmaz e Trief (1986); Sotelo et. al, (1987).

Por outro lado, na presença de terc - butanol, na qual apenas o ozônio molecular atua como um agente oxidante, tem-se a redução da eficiência de degradação de absorbância em 293 nm, indicando que,

sob as condições avaliadas, tanto ozônio molecular quanto radical hidroxil estão presentes no meio, e que os radicais hidroxil foram consumidos pelo *tert*-butanol à medida que foram produzidos, sendo menor esta influência a pH 2,5. Assim, comprova-se predomínio do mecanismo da reação direta tanto a pH 2,5 quanto a pH 5,5, porém, a influência de ambos os mecanismos (direto e indireto) fica mais evidenciada a pH 5,5.

Vale ressaltar que os processos, visando à degradação do metribuzim, quando avaliados a diferentes temperaturas, não apresentaram melhora da eficiência em todos os pH estudados.

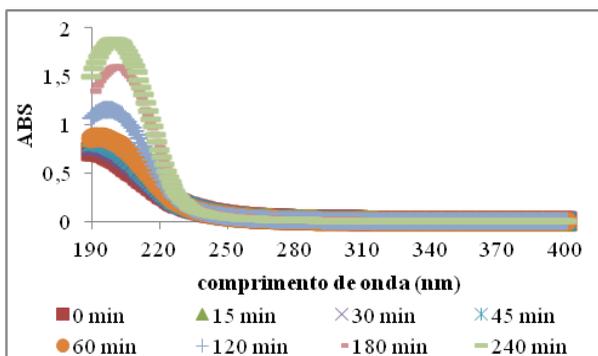
Desse modo, os experimentos seguintes foram estudados utilizando concentração inicial de metribuzim de 20 mg. L<sup>-1</sup>, pH 12,0 e temperatura de 20±1°C, salvo quando avaliado o efeito da presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (pH 5,5±0,1).

#### 5.4.1.3. Efeito da presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O efeito da quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, na eficiência de oxidação do metribuzim bem como na taxa de velocidade de oxidação, foi examinado pelo emprego de diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio, mantendo-se constantes as concentrações de metribuzim e ozônio. As concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizadas foram 55,8 mg. L<sup>-1</sup>, 108 mg. L<sup>-1</sup>, 216 mg. L<sup>-1</sup>, que correspondem a uma razão DQO: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1:1, 1:2 e 1:4 (mg/mg), respectivamente. Essas relações foram adotadas baseadas na DQO da solução, medida, contendo 20 mg. L<sup>-1</sup> de metribuzim, que foi mantida constante.

Antes de avaliar a eficiência do processo combinado O<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foram realizados experimentos, em que foi borbulhado ozônio em uma solução contendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sem metribuzim, para verificar se não havia interferência do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) no espectro de absorção do metribuzim. Para tal, realizaram-se experimentos a pH 5,5, 20 ± 0,1 °C e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 216 mg. L<sup>-1</sup> (Figura 26).

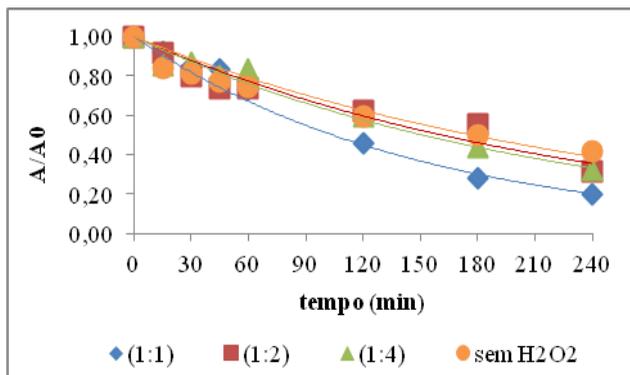
Figura 26– Espectro de absorção de ozonização da água contendo  $H_2O_2$ , sem metribuzim



Pôde-se observar, então, que, sob as condições estudadas, o  $H_2O_2$  não interfere na quantificação da absorbância em 293 nm ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ . do metribuzim, segundo a IUPAC (2012)) e que a concentração de  $H_2O_2$  aumenta com o tempo, verificada pelo aumento da absorbância em 200 nm (comprimento de onda característico do  $H_2O_2$ ).

Logo, a redução de absorbância em 293 nm foi utilizada para avaliar o tratamento por processo combinado  $O_3/H_2O_2$ , visando à oxidação do metribuzim, apresentadas na Figura 27.

Figura 27– Evolução da eficiência processo  $O_3/H_2O_2$  na oxidação do metribuzim.  $[MTZ]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $Q = 1,1 \text{ L O}_3.\text{h}^{-1}$ ;  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $[H_2O_2] = 55,8 \text{ mg.L}^{-1}(1:1)$ ,  $108 \text{ mg.L}^{-1}(1:2)$ ,  $218 \text{ mg.L}^{-1}(1:4)$  e sem  $H_2O_2$ ; pH  $5,5 \pm 0,1$ .



Como se observa na Figura 27, absorvância em 293 nm, indicativa da presença de metribuzim decresceu progressivamente durante a oxidação. Dessa forma, observou-se que o decaimento da absorvância em 293 nm, durante a oxidação do metribuzim, foi maior quando aplicado  $O_3/H_2O_2$  e a concentração de  $H_2O_2$  foi de 55,8 mg/L.

Visando facilitar a comparar os processos utilizados visando à degradação do metribuzim utilizados, a Tabela 16 foi confeccionada.

Tabela 16 – Redução da absorvância em 293 nm durante o processo de degradação do metribuzim (MTZ) após aplicação de diferentes processos oxidativos com ozônio. ( $[MTZ]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ; tempo de ozonização = 240 min)

Processo Aplicado	pH	pH final	Razão mássica DQO: $H_2O_2$	Redução $\pm$ desvio da média (%)
$O_3/15^\circ C$	$2,5 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	-	$58,3 \pm 0,7$
$O_3/15^\circ C$	$5,5 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,1$	-	$58,3 \pm 0,7$
$O_3/15^\circ C$	$12,0 \pm 0,1$	$11,9 \pm 0,1$	-	$81,0 \pm 2,1$
$O_3/21^\circ C$	$2,5 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	-	$63,3 \pm 2,5$
$O_3/21^\circ C$	$5,5 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	-	$63,3 \pm 3,4$
$O_3/21^\circ C$	$12,0 \pm 0,1$	$11,8 \pm 0,1$	-	$86,5 \pm 0,2$
$O_3/25^\circ C$	$2,5 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$	-	$67,6 \pm 3,4$
$O_3/25^\circ C$	$5,5 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,1$	-	$67,6 \pm 3,4$
$O_3/25^\circ C$	$12,0 \pm 0,1$	$11,8 \pm 0,1$	-	$80,4 \pm 4,5$
$O_3/H_2O_2/21^\circ C$	$5,5 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,1$	1:1	$79,6 \pm 0,2$
$O_3/H_2O_2/21^\circ C$	$5,5 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,1$	1:2	$74,3 \pm 0,8$
$O_3/H_2O_2/21^\circ C$	$5,5 \pm 0,1$	$5,6 \pm 0,1$	1:4	$67,9 \pm 0,2$

Percebeu-se, então, pelo exposto na Tabela 16, que, quando o ozônio foi utilizado em processos combinados com  $H_2O_2$ , os processos oxidativos apresentaram eficiência de redução de absorvância em 293nm acima de 63% de redução.

Considerando que a absorvância medida está diretamente relacionada à concentração de metribuzim, logo é possível afirmar que a dose aplicada do  $H_2O_2$  afetou a taxa de oxidação do metribuzim

durante o tratamento  $O_3/H_2O_2$ , sendo o efeito da presença de  $H_2O_2$  foi menor quando a concentração de  $H_2O_2$  utilizada foi aumentada. corroborando com que Sauer et al. (2006) e Genena (2009), ou seja, a eficiência reduz, pois o aumento da concentração de peróxido ( $H_2O_2$ ) causa um efeito inibitório do desempenho do processo, por ocorrerem reações competitivas, onde os radicais  $HO^\bullet$  são suscetíveis à recombinação, ou seja, o  $H_2O_2$  age como sequestrante efetivo de  $\bullet OH$ .

Comparando os processos oxidativos com  $O_3$ , estudados se mostraram eficientes na degradação sendo a eficiência afetada pela concentração do metribuzim e pH. Os processos não apresentaram diferenças consideráveis quando avaliados a temperaturas diferentes sendo o que utilizou  $O_3$  em pH 12,0 o mais favorecido, devido à presença do radical hidroxil, que possui maior potencial oxidativo que o ozônio e o  $H_2O_2$ , e por  $\bullet OH$  reagir de forma não seletiva, tornando o processo de oxidação de compostos orgânicos mais rápido do que os demais.

Portanto, dentre os processos oxidativos com ozônio estudados, os tratamentos que apresentaram menor e maior eficiência foram os que utilizaram  $O_3$  em pH 5,5 e temperatura de  $15^\circ C$  e  $O_3$  em pH 12,0 e temperatura de  $21^\circ C$ , respectivamente.

#### **5.4.2. Influência de processos oxidativos com ozônio na ecotoxicidade aguda (*Vibrio fisheri*)**

Os ensaios de ecotoxicidade aguda (*Vibrio fisheri*) foram realizados em amostras submetidas a tratamentos oxidativos com ozônio ( $O_3/pH5,5$ ;  $O_3/pH12,0$  e  $O_3/H_2O_2$ ) onde a concentração inicial do metribuzim ( $20 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e temperatura do meio de  $21^\circ C$ , antes da aplicação do processo oxidativo com ozônio, de efluente sintético e em efluente real, e após aplicação dos processos,. Os valores obtidos constam da Tabela 17.

Tabela 17 – Resultados das análises de Ecotoxicidade Aguda, com bactéria luminescente *Vibrio fischeri*

Tratamento aplicado	FT <sub>b</sub> <sup>(1)</sup>	EC <sub>20</sub> (%) <sup>(3)</sup>	UT <sup>(2)</sup>	Classificação
O <sub>3</sub> / pH 5,5	16	11,08	9,03	Tóxico
O <sub>3</sub> /pH 12,0	4	43,70	2,29	Tóxico
O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /pH 5,5	128	1,69	59,17	Muito Tóxico
Efluente Real sem tratamento	4	28,00	3,57	Tóxico
Efluente Sintético sem tratamento *	4	40,10	2,49	Tóxico

\* concentração inicial metribuzim = 20 mg. L<sup>-1</sup>; <sup>(1)</sup> Limite de quantificação = 1; <sup>(2)</sup> UT = 100/ EC<sub>20</sub>; <sup>(3)</sup> Limite de quantificação = 0,01; Tempo de reação = 240 min.

Alguns tratamentos podem atingir uma maior redução de toxicidade nos efluentes, porém pode surgir toxicidade remanescente, que pode estar em desacordo com os parâmetros de qualidade da água, ocasionando danos à vida aquática (RODRIGUES, 2010).

Segundo Rosal et al. (2009), em amostras tratadas por ozonização, o aumento de toxicidade está relacionado à presença de intermediários gerados durante a reação.

A comparação entre os resultados de ensaios de toxicidade aguda, utilizando a bactéria *Vibrio fischeri* como bioindicador, apresentados na Tabela 14, permitiram concluir que quando aplicado ozônio a pH 12,0, não foi suficiente para que a amostra deixasse de ser tóxica, enquanto os demais apresentaram aumento na toxicidade (FD aumentou), com destaque para amostra submetida a ozonização associada ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que apresentou maior aumento da toxicidade (FD), em relação à solução inicial, onde FD foi 32 vezes maior, devido à presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual demonstrando que o tempo da reação de 240 min pode ter sido insuficiente para a degradação do composto.

Logo, dentre os tratamentos oxidativos estudados, o realizado com O<sub>3</sub> a pH 12,0, quando avaliada a ecotoxicidade, é o mais indicado para degradação do metribuzim, por ter apresentado redução de unidade tóxica após o tempo de reação de 240 min.

### 5.4.3. Mineralização do metribuzim

Com intuito de verificar o grau de mineralização (redução de carbono orgânico total - COT) do metribuzim após a reação de ozonização, foi realizada a determinação do carbono orgânico total (COT). As medições de amostras foram realizadas no início e depois de decorridos 240 min de reação, conforme constam da Tabela 18.

Tabela 18 – Porcentagem de redução de degradação de Carbono Orgânico Total.

Processo oxidativo aplicado	Redução de COT (%)
O <sub>3</sub> /pH 2,5	0
O <sub>3</sub> /pH 5,5	16,7
O <sub>3</sub> /pH 12,0	36,3
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /pH 5,5	0

\*[MTZ]<sub>0</sub> = 20 mg.L<sup>-1</sup> e (20±1)°C

Nota-se que quando aplicado o processo O<sub>3</sub>/pH 5,5, apesar de da possibilidade de ter havido degradação do metribuzim (verificada no espectro de absorção), o grau de mineralização do herbicida foi pequeno. Por outro lado, quando aplicados os processos O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ pH 5,5 e O<sub>3</sub>/pH 2,5, apesar de ter sido identificada degradação entre 67,9% -79,6% e entre 58,3% - 67,6%, não foi observada redução de carbono orgânico total (COT), mineralização do metribuzim.

Degradação associada a não redução de COT pode ser indicativo de que os compostos intermediários podem estar sendo formados durante o processo de ozonização do metribuzim após 240 min.

A presença de sequestrantes de radicais hidroxil (•OH) e o pH ácido produziu mínima ou nenhuma contribuição da reação via •OH na velocidade de reação com contaminante, pois inibem a mineralização de ácidos carboxílicos a CO<sub>2</sub>, de modo que o COT da solução da amostra diminui de forma lenta, podendo ocorrer a formação de produtos intermediários durante a ozonização (SHEN et al., 2008). Confirmando a possibilidade da presença, por exemplo, dos metabólitos do metribuzim, como DK e DADK como proposto anteriormente.

O processo  $O_3/H_2O_2$  teve sua eficiência influenciada, possivelmente, pela concentração de  $H_2O_2$  utilizada, pois, se  $H_2O_2$  está em excesso, ocorrem reações competitivas que produzem um efeito inibitório para a degradação, em virtude de os radicais  $\bullet OH$  serem suscetíveis à recombinação. Portanto, faz-se necessário um estudo mais detalhado visando uma otimização do processo visando o aumento da degradação.

Enfim, o processo que apresentou maior grau de mineralização (maior redução de COT) foi  $O_3$  a pH 12,0, este que apresentou maior redução de absorvância em 293nm durante o processo de degradação do metribuzim, devido à predominância dos radicais hidroxil, que possuem potencial oxidativo maior do que o ozônio, sendo, também, o mais eficiente na redução de carbono orgânico total (COT).

#### **5.4.4. Influência de processo de ozonização na biodegradabilidade**

A ozonização do efluente contendo metribuzim após a reação de ozonização em pH 12,0, que até o momento tem sem mostrado o processo mais eficiente na remoção do metribuzim, com intuito de verificar a biodegradabilidade, foi realizada a determinação da DQO e DBO, de forma a se ter a relação DQO/DBO das amostras depois de decorridos diferentes tempos de reação (0, 60, 120 e 240 min) de reação e resultados referente à relação DQO /DBO constam da Tabela 19.

Tabela 19 - Biodegradabilidade do efluente contendo metribuzim após diferentes tempos de tratamento por ozonização a pH 12,0

Tempo de reação (min)	Relação DBO/DQO
0	0,26
60	0,28
120	0,24
240	0,29

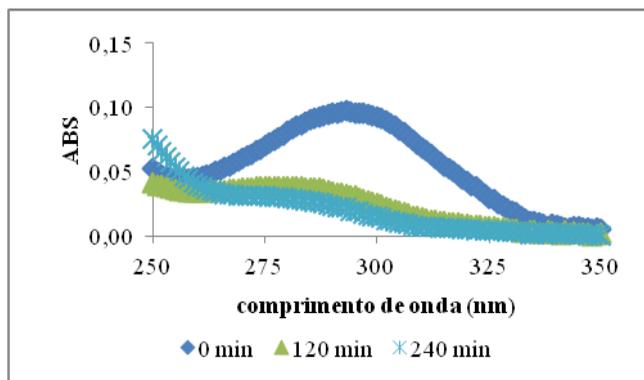
Assim, como a relação DBO/DQO foi próxima de zero, indica que o efluente contendo o metribuzim possui baixa biodegradabilidade e não se modificou com o tempo de ozonização além de os valores indicarem que o efluente exige cuidados ao optar em utilizar um processo biológico para a remoção de matéria orgânica, corroborando com que foi descrito por Braga et. al (2012).

#### 5.4.5. Estudo da degradação do metribuzim por cromatografia líquida (HPLC-UV)

Após a verificação de que o melhor processo oxidativo, dentre os avaliados, para remover o metribuzim do meio aquoso foi a ozonização em pH 12 e temperatura de 21°C, realizou-se estudo sobre a efetiva degradação do metribuzim, utilizando a técnica de espectrofotometria UV-vis seguida da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE-UV ou HPLC-UV)..

Os resultados obtidos análise espectrofotométrica e realizada por cromatografia líquida em HPLC-UV estão apresentados na Tabela 20 nas Figuras 29 e 30.

Figura 28 – Espectros de absorção UV-vis das amostras submetidas à análise cromatográfica HPLC-UV



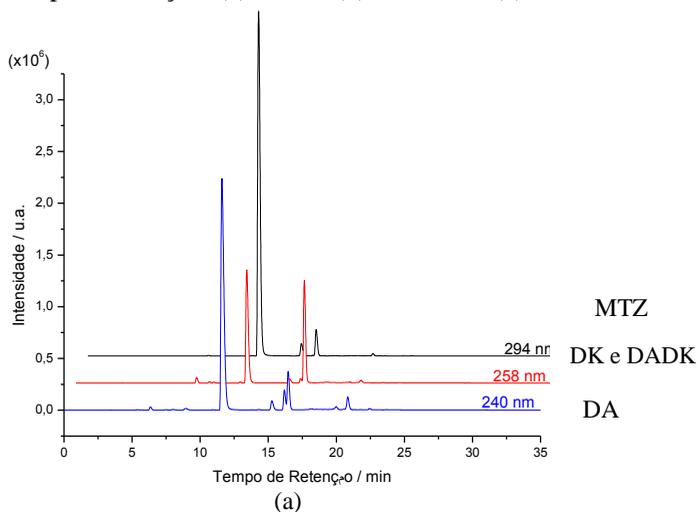
Percebe-se que os espectros de absorção que há absorbância em 293 nm no início e em um deslocamento do pico para em torno de 280 nm para as demais amostras, semelhante ao que foi identificados em outras amostras submetidas ao mesmo processo de ozonização em pH 12. De onde se sugere que no início da reação tem-se o metribuzim

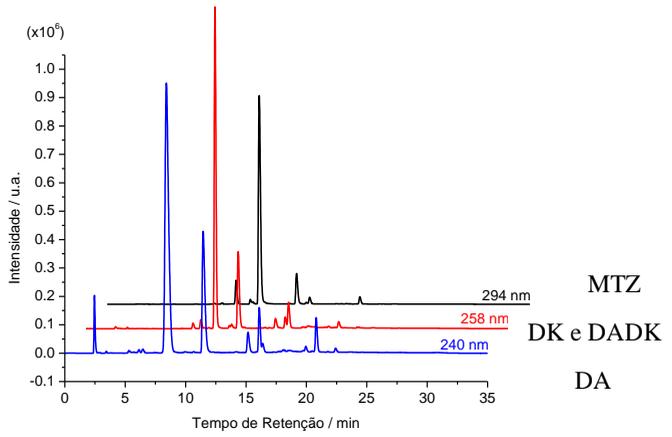
e que nos demais tempo não se tem certeza da concentração do mesmo.

Assim, durante o processo de degradação do metribuzim, existem indícios de que compostos intermediários (DK, DA e DADK), estão sendo formados.

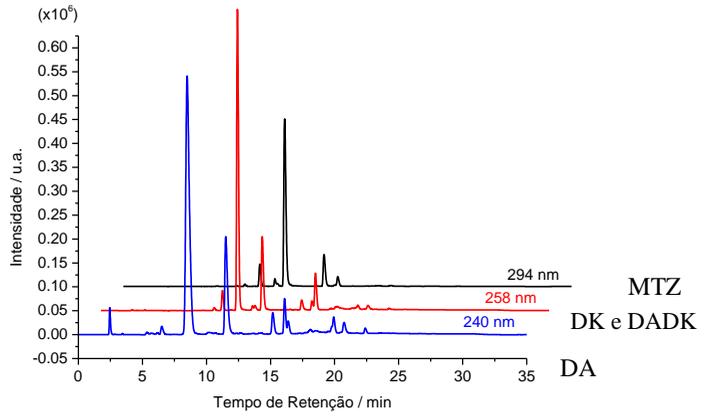
Para se avaliar esta possibilidade de formação de tais compostos ao longo da reação optou-se em utilizar a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detector UV nos comprimentos de onda 240nm (DA), 258nm (DK e DADK) e 294 nm (metribuzim), conforme procedimento descrito por Papadakis e Papadopoulou-Mourkidou (2002) estando os resultados apresentados na Figura 30 (a), (b) e (c) (cromatogramas) e na Tabela 20 (concentração do metribuzim) das amostras coletadas em diferentes tempos de reação e analisadas por HPLC-UV.

Figura 29 – Cromatogramas obtidos de amostras coletadas em diferentes tempos de reação: (a) 0 min; (b) 120 min e (c) 240 min.





(b)



(c)

Tabela 20 – Concentração e % de remoção do metribuzim em diferentes tempos ozonização em pH 12 e 21°C determinados por HPLC-UV

Tempo (min)	[MTZ] mg.L <sup>-1</sup> ± desvio padrão	% Degradação ± desvio padrão
0	21,09±0,08	-
120	5,36±0,40	74,6±1,9
240	2,53±0,18	88,0±0,9

Verifica-se pelos resultados mostrados nos cromatogramas, e sintetizados na Tabela 20, que o metribuzim foi parcialmente oxidado após 240min de tratamento, apresentando uma eficiência de degradação (88,0±0,9)%, medida pela redução de concentração do metribuzim identificada por HPLC-UV em 294nm, corroborando com os resultados obtidos por espectrofotometria UV-vis que indicou uma redução média no comprimento de onda 293 nm (86,5±0,2)%.

Nota-se ainda um aumento na intensidade de picos em 240 nm e em 258 nm indicando que além da degradação do metribuzim e está ocorrendo a formação de compostos intermediários como DA (240 nm), DK e DADK (258 nm), após 240 min de ozonização e o DK e DADK foram degradados entre 120 – 240 min de reação em pH 12 e 21°C, confirmando o mecanismo de reação de oxidação do metribuzim por ozonização em pH 12,0 proposto na Figura 23 complementado pela etapa de formação do composto intermediário DA, sintetizada na Figura 6 (LAWRENCE, ELDAN E SONZOGNI, 1993; KJAER et.al., 2005).

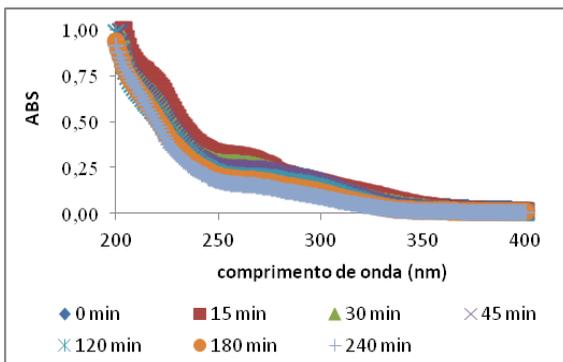
#### 5.4.6. Aplicação da ozonização ao efluente real

Após experimentos realizados a efluentes sintéticos contendo metribuzim, aplicou-se o tratamento que apresentou melhor eficiência de degradação do metribuzim, baseado nos resultados obtidos da espectrofotometria UV-vis após 240 min.

Por isso, aplicou-se o tratamento O<sub>3</sub> em pH 12 e temperatura do meio de 21°C (temperatura da amostra no momento da coleta), durante 240 min.

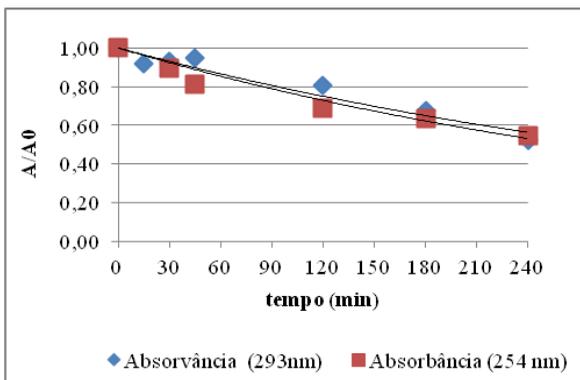
Como se trata de uma amostra complexa, além da redução da absorvância em 293 nm, acompanhou-se a redução da absorvância em 254 nm, parâmetro que, segundo Beltrán (2004), representa a medida parcial da concentração de poluentes de efluentes, apresentada na Figura 31.

Figura 30 - Espectro de varredura, obtido no espectrofotômetro UV – vis, de amostras de efluente real, coletadas durante o tratamento O<sub>3</sub> em pH 12 e 21°C durante 240 min



A Figura 33, a seguir, mostra a redução da absorvância em 293 nm e 254 nm, com objetivo de avaliar a eficiência do tratamento aplicado.

Figura 31 – Redução de absorvância observada durante o tratamento O<sub>3</sub> em pH 12 e 21°C durante 240 min



Além das absorvâncias em 293 nm e 254 nm, o efluente real foi avaliado quanto à redução de carbono orgânico total, turbidez, condutividade e toxicidade, antes e após o tratamento, e os resultados foram comparados com os obtidos, neste trabalho, quando aplicado o mesmo tratamento ao efluente sintético. Os resultados são apresentados na Tabela 21 para o efluente real e sintético, depois do tratamento aplicado.

Tabela 21 - Comparação da caracterização do efluente, contendo metribuzim (Sencor 480 SC®), antes e depois do tratamento

Parâmetro	Real		Sintético	
	Antes	Depois	Antes	Depois
COT (mg C. L <sup>-1</sup> )	106,0 ± 0,1	68,8 ± 0,1	15,2 ± 0,1	11,43 ± 0,2
Turbidez (NTU)	21,45 ± 1,9	19,9 ± 2,8	0,93 ± 0,02	0,62 ± 0,0
NT (mg N. L <sup>-1</sup> )	7,39 ± 0,1	1,49 ± 0,1	3,79 ± 0,10	4,46 ± 0,10
Ecotoxicidade aguda (FT)**	4	-	4	

\*Resolução n° 357 (CONAMA) para águas doces: turbidez: até 100 NTU; não verificação de efeito tóxico agudo a organismos; DBO 5 dias a 20°C até 5 mg/L O<sub>2</sub>; \*\* FATMA n° 017 (2002).

Após aplicação do tratamento por ozonização em pH 12 e temperatura de 21°C, tanto ao efluente sintético quanto ao efluente real, pôde-se verificar que o tratamento aplicado se mostrou promissor, pois houve redução de COT (35,1% e 24,8%), turbidez (7% e 33%) NT (79,8% e 0%) respectivamente efluente real e sintético contendo metribuzim porém não suficiente para que atinja valores descritos pela legislação brasileira.

Sendo assim, são necessários mais estudos envolvendo o efluente real buscando adequar o efluente às condições legais para lançamento com corpos hídricos.

## 6. CONCLUSÃO

O metribuzim foi submetido a diferentes processos de ozonização ( $O_3/pH$  12;  $O_3/pH$  5,5;  $O_3/H_2O_2$ ) e o processo que se mostrou um método efetivo para a degradação do metribuzim (acompanhada por espectrofotometria UV-vis), aliada a melhor mineralização, foi o tratamento  $O_3/pH$  12 a concentração inicial de metribuzim de  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , concentração de ozônio de  $0,45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $Q = 1,1 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ), obtido a partir de ar ambiente e  $21^\circ\text{C}$  durante 240 min, porém, sem modificação da ecotoxicidade aguda, indicando a formação de compostos intermediários.

Além de avaliar a eficiência de degradação do metribuzim, a espectrofotometria UV-vis, permitiu verificar que além do metribuzim, compostos intermediários (DA, DK e DADK) poderiam ter sido formados devido às modificações identificadas no espectro de absorção no UV-vis corroborando com o mecanismo de formação dos compostos intermediários do metribuzim no meio ambiente apresentado pela literatura.

A técnica de cromatografia líquida, HPLC-UV, confirmou que tratamento utilizando  $O_3/pH$ 12 visando a degradação do herbicida metribuzim revela-se um método eficaz e produz compostos intermediários (DA, DK e DADK) identificados com auxílio da espectrofotometria UV-vis. Mostrando que a espectrofotometria UV-vis pode ser utilizada, com uma boa aproximação, no acompanhamento da degradação do herbicida metribuzim bem como verificação da existência de possíveis compostos intermediários, que podem conferir efeito tóxico ao meio.

As modificações do espectro UV-vis, a baixa redução de COT e a toxicidade do meio, aliadas a cromatografia confirmam que a degradação do metribuzim forma compostos intermediários recalcitrantes (baixa biodegradabilidade).

Ao aplicar o tratamento a um efluente real contendo metribuzim, observou-se que, parâmetros como COT, turbidez, e absorvância em 254 nm e 293 nm apresentaram redução muito embora não tenham atingido os limites determinados pela legislação vigente para os parâmetros avaliados.

Enfim, o processo de oxidação com ozônio pode ser acompanhado tanto por espectrofotometria UV-vis quanto cromatografia líquida HPLC-UV e, o tratamento, que apresentou a

melhor eficiência de degradação, formou compostos intermediários recalcitrantes além ter apresentado melhora, ainda que pequena, na qualidade do efluente. Sendo assim, a ozonização é um processo promissor para o tratamento de efluentes contendo o herbicida metribuzim.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros a sugestão é:

- Otimizar o processo de ozonização para degradação do metribuzim inclusive variando a concentração de ozônio;
- Realizar estudos cinéticos utilizando efluente real, avaliando a redução de carbono orgânico total e demais parâmetros descritos na legislação vigente;
- Quantificar, ao longo do tempo, os compostos intermediários (DA, DK e DADK) por cromatografia, utilizando padrões, grau analítico, para melhor compreensão do mecanismo de degradação do metribuzim por ozonização.



## 8. PUBLICAÇÕES

- Artigo completo em Revista Internacional

HONÓRIO, M. O.; de LIZ Jr; E. V., MOREIRA, R. F. P. M.; de SENA R. F.; JOSÉ, H. J. **Removal of metribuzin by ozonation: Effect of initial concentration and pH.** Journal of Environmental Protection, 2013, 4, 564-569. doi:10.4236/jep.2013.46065. Publicado online em Junho de 2013. Disponível em: <http://www.scirp.org/journal/jep>

- Artigo completo em Evento Nacional

HONÓRIO, M. O.; de LIZ Jr; E. V.; MOREIRA, R. F. P. M.; de SENA R. F.; JOSÉ, H. J. **Estudo da degradação do herbicida metribuzim por diferentes processos oxidativos.** Em XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 19, 2012. Búzios – RJ. RIO DE JANEIRO. 2012.

- Resumo Extendido em Evento Internacional

de LIZ Jr, E. V.; HONÓRIO, M. O.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. **Degradação do herbicida metribuzim em solução aquosa utilizando processos oxidativos.** Em XX Jornada de Jovens Pesquisadores da AUGM, 20, 2012, Curitiba - PR. PARANÁ. 2012.



## REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, J. S. **Redução da produção de lodo biológico no processo de lodo ativado por ozonização.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). 2008. 154p. UFRJ. Rio de Janeiro. 2008

ALBRO, P. W., PARKER, C. E., ABUSTEIT, E. O., MESTER, T. C., HASS, J. R., SHELDON, Y. S., CORBIN, F. T. **Determination of the pK, Values of Metribuzim and Three of Its Metabolites: A Comparison of Spectrophotometric and Potentiometric Methods.** J. Agric. Food Chem. 32, 212-217. 1984.

ALMEIDA, E. S. **Tratamento de efluente da indústria de queijos por processos biológicos e químicos.** Tese (Doutorado em Química). 2004. 81f. Universidade Estadual de Campinas- Instituto de Química. Campinas. 2004.

ALMEIDA, E; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio.** *Química Nova*. V. 27, n. 5, 818-824. 2004.

ANDRADE, F. R. **Determinação eletroanalítica dos herbicidas 2,4 - D e metribuzim em amostras de solo utilizando um eletrodo compósito de grafite-poliuretana.** 2008. 99f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos. 2008.

ANVISA - **Portaria nº 10/SNVS, de 08 de março de 1985.** DOU 14/03/85

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 1995

ASSALIN, M. R.; SILVA, P. L.; DURÁN, N. **Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de fenol.** *Química Nova*. Vol. 29, No. 1, 24-27, 2006.

ASSALIN, M. R.; DURÁN, N. **Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica.** *Revista Analytica*.n. 26. p.76-86. 2007.

ASSIRATI, D. M. **Desinfecção de efluentes de ETE com ozônio para uso agrícola.** Dissertação (Mestrado em Saneamento e Ambiente). 2005. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2005.

BARREIRO, J.C.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. **Estudo da degradação do herbicida metribuzim em água na presença de ácido húmico extraído de vermicomposto.** 2010. Disponível em: <http://www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/1502/>. Acessado em: Abril de 2013.

BATTAGLIN, W. A.; THURMAN, E. M.; KALKHOFF S. J.; PORTER, S. D. **Herbicides and transformation products in surface waters of the Midwestern United States.** *American Water Resources Association*. v.39, n.4, p-743-756. 2003.

BELTRÁN, F.J. **Ozone Reaction Kinetic for Water and Wastewater Systems.** *Lewis Publishers*. 2004. 358p.ISBN: 1-56670-629-7.

BEG, K.R., ALI, S. **Microtox toxicity assay for a sediment quality assessment of Ganga River.** *American Journal of Environmental Sciences*. 4 (5), 467-472, 2008.

BENITEZ, F. J., ACERO, J. L., REAL, F. J. **Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes.** *Journal of Hazardous Materials*. B89 51–65, 2002.

BESSEGATO, G. G; SANTOS, V. P.; LINDINO, C. A. **Degradação fotoeletroquímica do herbicida bentazona sobre eletrodos de carbono modificado.** *Química Nova*. V. 35, n° 2. p 332-336. 2012.

**BONILLA, K. A. S. Tratamento combinado de ozonização e biológico com biofilme para a remoção de cor e DQO de efluentes têxteis.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). 110f. 2009. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis- SC. 2009.

**BRAGA, E. A S., AQUINO, M. D., MALVEIRA, J. Q., NETO, J. C., DUARTE, C. A. Avaliação da biodegradabilidade das águas de lavagem provenientes da etapa de purificação do biodiesel produzido com óleo extraído das vísceras de tilápia.** *Rega*. Vol. 9, n<sup>o</sup>. 2, p. 35-45, 2012.

**BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989.** Presidência da República - Casa Civil. 1989. Disponível em: <http://www.sindag.com.br/download/legislacaogeral/lei-n7802.pdf>. Acessado em: Dezembro de 2011.

**BRASIL. Resolução CONAMA nº 357, 2005.**

**BRASIL. Resolução CONAMA nº 397, 2008.**

**BRASIL. Resolução CONAMA nº 430, 2011.**

**BREIA, G. C. Aplicação dos processos de coagulação / floculação e adsorção em carvão ativo no processo de tratamento primário dos efluentes de indústrias de defensivos agrícolas.** Dissertação (Mestrado em Química). 175f, 2006. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2006.

**BRITTO, J. M; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais.** *Química. Nova*, Vol. 31, No. 1, 114-122, 2008.

**BUCKLEY, P. T.; BRIKS, J. W. Evaluation of visible - light photolysis of ozone –water cluster molecules as a source of atmospheric hydrogen peroxide.** *Atmospheric Environment*. V. 29, p. 2409-2415. 1995.

BURROWS, H. D.; CANLE L, M.; SANTABALLA, J. A.; STEENKEN, S. **Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides.** Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology . v. 67, 71–108p. 2012.

CASTILLO, M. D. P. ; TORSTENSSON, L. **Effect of Biobed Composition, Moisture, and Temperature on the Degradation of Pesticides.** 2007. Disponível em:  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17571901>

CENTRAL AGRICULTURAL PESTICIDES LABORATORY.  
**Metribuzim.** Disponível em:  
<http://www.capl.sci.eg/ActiveIngredient/metribuzin.html>.2009.  
Acessado em: Outubro de 2012.

CERVI, S. **Formation and removal of aldehydes as ozonation by-products in a pilot scale water treatment plant. Thesis (Master em Applied Science)** University of Windsor Windsor, Ontario, Canada. 1996.

CHELME-AYALA, P., EL-DIN, M.G., SMITH, D.W. **Kinetic and mechanism of degradation of two pesticide in aqueous solutions by ozonization.** Chemosphere. 78, 557-562. 2010.

CHELME-AYALA, P., EL-DIN, M.G., SMITH, D.W., ADAMS, C. D. **Oxidation kinetics of two pesticides in natural waters by ozonation and ozone combined with hydrogen peroxide.** Water Research. v. 45, 2517- 2526. 2011.

CHEN, W. R.; WU, C; ELOVITZ, M. S; LINDEN, K. G; SUFFET, I. H. (MEL). **Reactions of thiocabamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA Contaminant Candidate List with ozone and with hydroxyl radicals.** Water Research. 2007.

CHIRON, S; FERNADEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A; GRACIA-CALVO, E. **Pesticide Chemical Oxidation: State-Of-The-Art.** Water Research. v. 34, N<sup>o</sup> 2, p. 366-377. 2000.

COELHO, D. A. **Degradação dos antiinflamatórios diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno por ozonização.** Tese (Doutorando em Engenharia Química). 214f. 2008. Universidade Federal do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro. 2008.

COUTINHO, C. F. B.; TANIMOTO, S. T.; GALI, A.; GARBELLINI, G. S.; TAKAYAMA, M.; AMARAL, R. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. **Pesticidas: mecanismo de ação, degradação e toxidez.** Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente, Curitiba, v.15, p. 65-72. 2005.

CRUCIANI, D. E; BAPTISTA, G. C; CHRISTOFFOLETI, P. J; MINAMI, K. **Comportamento de herbicida em solo de várzea com drenagem subterrânea.** Scientia Agricola. V.53, n. 2-3. 1996. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-90161996000200021&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-90161996000200021&script=sci_arttext). 1996.

CUSTODIO, R.; KUBOTA, L. T.; ANDRADE, J.C. **Lei dos Processos de Absorção da Radiação.** Chemkeys. (www.chemkey.com). 2000.

DANTAS, R. F.; CANTERINO, M.; MAROTTA, R.. SANS C., ESPLUGAS, S., ANDREOZZI, R. **Bezafibrate removal by means of ozonation: Primary intermediates, kinetics, and toxicity assessment.** Water Research, v.41, 2525 – 2532p. 2007.

FENOLL, J., HELLIN, P., MARTINEZ, C. M., FLORES, P., NAVARRO S., **Determination of 48 pesticides and their main metabolites in water samples by employing sonication and liquid chromatography–tandem mass spectrometry.** Talanta. V.85, 975–982. 2011.

FILHO, L. C. M. **Avaliação da ozonização como pré ou pós - tratamento à filtração direta descendente na remoção de cianobactérias e saxitoxinas.** Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). 283f. 2006. Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis. 2006.

FILHO, C. F. S. **Determinação de resíduos dos pesticidas pirimetanil, pirimicarbe e buprofezina em águas ambientais por SPME e GC-MS.** Dissertação (Mestrado em Química). 117f. Universidade Federal de Sergipe – São Cristóvão. 2009.

GENENA, A. K. **Tratamento de efluente agroindustrial contendo compostos persistentes, por meio dos processos de coagulação-floculação, fenton, foto-fenton, foto-peroxidação e ozonização.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). 139p. UFSC. 2009.

GLAZE, W. H.; KANG, J.; CHAPIN, D. H. **The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.** *Ozone Science & Engineering*. V.9, p. 335-352. 1987.

GOMES, A. C., Fernandes, L. R., Simões, R. M. S. **Oxidation rates of two textile dyes by ozone: Effect of pH and competitive kinetics.** *Chemical Engineering Journal* . 189-190, 175– 181p. 2012.

GOTTSCHALK, C. LIBRA, J.A., SAUPE, A. **Ozonization of water and waste water: A Pratical guide to understanding ozone and its application.** Willey-VCH. 2000.

GÜNES, E.H., GÜNES, Y., TALINLI, I. **Toxicity evaluation of industrial and land base sources in a river basin.** *Desalination*. v. 226, p.348–356. 2008.

GUROL, M. D.; SINGER, P. C. **Kinetic of ozone decomposition: a dynamic approach.** *Envirn. Sci. Technol.* V. 16, no 7, p 377-383.1982.

GUNTEN, U **Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation.** *Water Research*, v. 37, 1443–1467 p. 2003.

GUNTEN, U. **Ozonation of drinkingwater: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine.** *Water Research*, v.37, 1469–1487p. 2003.

HAAG, W.R.; YAO, C. C. D. **Rate constants for reaction of hidroxyl radicals with several drinking water contaminants.** *Environ. Sci. Technol.* V. 26, 1005-1013. 1992.

HAMADA, N. **Ensaio de toxicidade empregados na avaliação de efeitos no sistema de tratamento de esgotos e efluentes, etc suzano, e seu entorno, utilizando organismos aquáticos.** Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações). 75f. 2008. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). São Paulo. 2008.

HAMILTON, D. J, AMBRUS, Á., DIETERLE, R. M, FELSOT, A. S., HARRIS, C. A., HOLLAND, P. KATAYAMA, T., A., KURIHARA, N., LINDERS, J., UNSWORTH, J, WONG S.-S. **Regulatory limits for pesticide residues in water (IUPAC Technical Report).** *Pure Appl. Chem., IUPAC.* Vol. 75, No. 8, pp. 1123–1155. 2003.

HAMMES, F., SALHI E., KOSTER, O., KAISER, H.-P., EGLI, T., von GUNTEN, U. **Mechanistic and kinetic evaluation of organic disinfection by-product and assimilable organic carbon (AOC) formation during the ozonation of drinking water.** 2006.

HARMEI, V. C. **Padronização de um teste de toxicidade crônica com a bactéria luminescente *vibrio fischeri* para análise de qualidade de águas superficiais.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). 2004. FURB. Blumenau. 100p. 2004.

HAMID, H. **Pharmaceutical analysis - Ultraviolet and visible spectrophotometry.** 2007.

HENRIKSEN, T., SVENSMARK, B., JUHLER, R. K. **Degradation and sorption of metribuzin and primary metabolites in a sandy soil.** *J. Environ. Qual.* V. 33, 619–627p. 2004.

HU, J., MORITA, T.; MAGARA, Y; AIZAWA, T. **Evaluation of reactivity of pesticides with ozone in water using the energies of frontier molecular orbitals.** *Wat. Res.* V. 34. No 8, p. 2215-2222. 2000.

HUBER, M. M., CANONICA, S., PARK, G., GUTEN, U. **Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes.** *Environ. Sci. Technol.* v 37. 1016 - 1024. 2003.

IGLESIAS, S. C. **Degradation and biodegradability enhancement of nitrobenzene and 2, 4-dichlorophenol by means of advanced oxidation processes based on ozone.** Tesies (Doctorado en Ingeniería Química). 2002. Universitat de Barcelona. Barcelona. 358p. 2002.

IUPAC. **Global availability of information on agrochemicals.** 2011. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/469.htm>. Acesso em: Janeiro de 2012.

JARDIM, W. F. M., CANELA C. **Caderno temático: Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos. Volume 01.** Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental – LQA. 11p. Campinas. 2004.

KALMAZ, E. E.; TRIEF, N. M. **kinetics of ozone decomposition and oxidation of model organic compound in water.** *Chemosphere.* V. 15, nº 2, p 183- 194. 1986.

KHAN, A; MIR, N. A.; FAISAL, M.; MUNEER, M. **Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of two herbicides derivatives chloridazon and metribuzin in aqueous suspensions.** *International journal of chemical engineering.* 2012.

KITOUS, O.; CHEIKH, A.; LOUNICI,H.; GRIB, H.; PAUSS,A.; MAMERI, N. **Application of the electrosorption technique to remove metribuzin pesticide.** *Journal of Hazardous Materials.* V.161, p. 1035–1039. 2009.

KITSIOU, V., FILIPPIDIS, N., MANTZAVINOS, D., POULIOS, I. **Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions.** *Applied Catalysis B: Environmental,* v. 86 , 27–35, 2009.

KJAER, J., OLSEN, P., HENRIKSEN, T., ULLUM, M. **Leaching of metribuzin metabolites and the associated contamination of a sandy Danish aquifer.** *Environ Sci Technol.* V.39 (21):8374-8p. 2005.

KOLPIN, D. W.; BARBASH J. E.; GILLIOM, R. J. **Pesticides in ground water of the United States, 1992-1996.** *Ground Water, Madison,* v.38, p.858-863, 2000.

KORNMÜLLER, A.; WIESMANN, U. **Ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil/water-emulsions: mass transfer and reaction kinetics.** *Water Research.* V. 37, p. 1023-1032. 2003.

KRUZE, N. D. **Biologia e controle de plantas daninhas - unidade 4 -Herbicidologia.** UFSM. 2012. Disponível em: <http://w3.ufsm.br/herb/Unidade%204.pdf>. 2012.

KUNZ, A., FREIRE, R.S., ROHWEDER, J.R., DURAN, N. **Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório.** *Química Nova.* v. 22 , 425-428. 1998.

LAWRENCE J. R.; ELDAN, M.; SONZOGNI, W. C. **Metribuzin and metabolites in Wisconsin (U.S.A.) well water.** *Wat. Res.* Vol. 27, No. 8, pp. 1263-1268, 1993.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering.** 3<sup>rd</sup> edition. John Wiley & Sons, Inc. USA. 1999

LI, K., YEDILER, A., YANG, M. SCHULTE- HOSTEDE, S., WONG, M. H. **Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products.** *Chemosphere.* V. 72, 473-478. 2008.

LOVATO, M. E. ; MARTÍN, C. A, CASSANO A. E. **A reaction kinetic model for ozone decomposition in aqueous media valid for neutral and acidic pH.** *Chemical Engineering Journal.* V. 146, p. 486-497. 2009.

LU, S; WANG, Q; BUEKENS, A. G.; YAN, J.; LI, X; CEN, K.  
**Photocatalytic decomposition of gaseous 1, 2-dichlorobenzene on TiO<sub>2</sub> films: Effect of ozone addition.** Chemical Engineering Journal. 195-196, p. 233-240. 2012.

LUIZ, D. B. **Combinação de tratamentos físicos e químicos para a potabilização das águas descartadas de frigoríficos.** Tese (Doutorado em Engenharia Química)185f. Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis. 2010.

LUIZ, D.B, GENENA, A.K, VIRMOND E., JOSÉ, H.J., MOREIRA, R.F.P.M., GEBHARDT, W., SCHRÖDER, H.F. **Identification of degradation products of erythromycin arising from ozone and advanced oxidation process treatment.** Water Environ Res. p. 797-805. 2010.

MABURY, S. A.; CROSBY, D. G. **Pesticide reactivity toward hydroxyl and its relationship to field persistence.** *J. Agric. Food Chem.*, v. 44, 1920-1924p. 1996.

MALDONADO, M. I.; MALATO, S.; PÉREZ-ESTRADA, L. A.; GERNAJK, W.; OLLER, I.; DOMÉNECH, X; PERAL, J. **Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot- plant scale pilot.** *Journal of hazardous materials.* B 138. p. 363-369. 2006.

MARTINS, M. L. **Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando seu reuso.** Dissertação. (Mestrado em Desenvolvimento do meio ambiente). 109p. Universidade Federal do Piauí – Teresina. 2011.

MAHMOUD, A.; FREIRE R. S. **Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas.** 2007.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002.** Disponível em:  
<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=16764>.  
Acessado em: Abril de 2012.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **AGROFIT (Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários)**. 2003. Disponível em: [http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons). Acessado em: Setembro de 2011.

MARASCHIN, L. **Avaliação do grau de contaminação por pesticidas na água dos principais rios formadores do pantanal mato-grossense**. 2003. 90f. Dissertação (Mestrado em Saúde e Ambiente) - Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá. 2003.

MARCHI, G.; MARCHI, E. C. S. GUIMARÃES, T.G. **Herbicidas: Mecanismos e Ações**. Embrapa Cerrados. 2008.

MARTINS, D, I.; MÍDIO, A. F.; **Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento**; Revista Brasileira de Toxicologia. 1998, p.11- 13.

MATHESWARAN, A., MOON, S.I. **Influence parameters in the ozonation of phenol wastewater treatment using bubble column reactor under continuous circulation**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. V. 15, p. 287-292. 2009.

MILHOME, M. A.L, SOUSA, D. O. B., LIMA, F. A. F, NASCIMENTO, R. F. **Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE**. 2009. Eng. Sanit. Ambient. V.14, n.3, 363-372. 2009.

MIRANDA, J. T. G. **Degradação do herbicida atrazina via processos avançados de oxidação**. 2003. 181f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2003.

MISHCHUK, N.A.; GONCHARUK, V.V.; VAKULENKO, V.F. **Theoretical analysis of physicochemical processes occurring during water treatment by ozone and ultraviolet radiation**. Advances in Colloid and Interface Science. V. 139, 62–73p. 2008.

MOCHI, V. T.; CREMASCO, M. A. **Determinação experimental da solubilidade do ozônio a 21°C em pH neutro.** XVII COBEQ. Anais. 2010.

MONACO, P. B. **Inativação de Indicadores Patogênicos em sistemas combinados de tratamento e pré-desinfecção de esgoto sanitário.** 2006. 151f Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento). Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 2006

MUSZKAT, L., FEIGELSON, L., BIR, L. MUSZKAT, A. **Reaction patterns in photooxidative degradation of two herbicides.** Chemosphere. V. 36, No. 7, 1485-1492, 1998.

NIETO, R. **Caracterização ecotoxicológica de efluentes líquidos industriais – ferramenta para ações de controle da poluição das águas.** XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. (I-67). Anais. 2000.

OLIVEIRA, A. G. **Remoção de agrotóxico organofosforado clorpirifós usando processo oxidativo avançado.** 2011. 81f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental). Universidade Federal do Ceará – Fortaleza. 2011.

PAPADAKIS, E. N., PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. **Determination of metribuzin and major conversion products in soils by microwave-assisted water extraction followed by liquid chromatographic analysis of extracts.** Journal of Chromatography A, v. 962. 9–20p. 2002.

PARANÁ. **Resolução nº 081/2010, do Conselho Estadual do Meio Ambiente.** 2010.

PATTERSON, M. **Metribuzim Analysis of Risks to Endangered and Threatened Salmon and Steelhead.** 2004. Disponível em: [http://www.epa.gov/espp/litstatus/effects/metribuzim/metribuzim\\_analysis.pdf](http://www.epa.gov/espp/litstatus/effects/metribuzim/metribuzim_analysis.pdf). Acessado em: Agosto de 2011.

PESTICIDE MANAGEMENT EDUCATION PROGRAM.  
**Metribuzin**. 1993. Disponível em:  
<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/metiram-propoxur/metribuzin-ext.html#21>. Acessado em: Abril de 2013.

PIZA, A. V. T. **Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado para a remoção de diuron e hexazinona**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental). 110f. 2008. Universidade de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto – SP. 2008

PLAKAS, K. V., KARABELAS. **Removal of pesticides from water by NF and RO membranes – A review**. Desalination. V. 287, p. 255-265. 2012.

PLANAS, C, PUIG, A, RIVERA, J. CAIXACH, J. **Analysis of pesticides and metabolites in Spanish surface waters by isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry with previous automated solid-phase extraction estimation of the uncertainty of the analytical results**. Journal of Chromatography A, v. 1131242–252p. 2006.

PRIMEL, E. G, ZANELLA, R., KURZ, M. H. S, FERREIRA G. F., MACHADO, S. O. MARCHEZAN, E. **Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento**. *Química Nova*, Vol. 28, No. 4, 605-609, 2005.

QIANG, Z., LIU, C., DONG, B., ZHANG, Y. **Degradation mechanism of alachlor during direct ozonation and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process**. Chemosphere, v. 78, 517–526. 2010.

QUEIROZ, A. G. Z; ALMEIDA, D. M.; BARROS, I.; AMÁDIO, J. P.; GASPAR, N.; KUBO, V. F. **Ensaio ecotoxicológicos aplicados à qualidade de água: efluentes industriais**. 2010.

RASCHKE, U; WERNER, G; WILDE, H; STOTTMEISTER, U. **Photolysis of metribuzim in oxygenated aqueous solutions**. Chemosphere. V. 36, n 8, 1745-1758. 1998.

RIBEIRO, M. L., LOURENCETTI, C., POLESE, L., NAVICKIENE, S.; OLIVEIRA, L. C. **Pesticidas: usos e riscos para o meio ambiente.** *HOLOS Environment*, v.8 n.1, p. 53. 2008.

RODRIGUES, E. S. **Gestão ambiental nos terminais de armazenagem de produtos químicos líquidos a granel no Porto de Santos. Tese (Doutorado em Ciências - Patologia).** 72p. 2010. Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2010.

ROSAL, R., GONZALO, M. S., BOLTES, K., LETÓN, P., VAQUERO, J. J., GARCÍA-CALVO, E. **Identification of intermediates and assessment of ecotoxicity in the oxidation products generated during the ozonation of clofibric acid.** *Journal of Hazardous Materials*. v172. 1061 – 1068p. 2009.

SABIK, H.; JEANNOT, R.; RONDEAU, B. **Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters.** *Journal of Chromatography A*. v.885. 217-236p. 2000.

SANTA CATARINA. **Lei nº 14.675.** 2009.

SANTA CATARINA. **Resolução CONSEMA nº 001/2006 – FATMA.** 2006.

SANTA CATARINA. **Portaria nº 017/02.** FATMA. 2002.

SANTA CATARINA. **Portaria normativa nº 84. - IBAMA.** 1996.

SANTA CATARINA. **Portaria Intersectorial nº 01/92.** FATMA. 1992.

SANTA CATARINA. **Lei nº 7.802.** 1989.

SANTA CATARINA. **Portaria nº 10/SNVS.** 1.985.

SANTA CATARINA. **Decreto Estadual nº 14.250.** 1981

SANTA CATARINA. **Lei nº 5.793/80, da Política Estadual de Meio Ambiente.** 1980.

SAUER, T. P., CASARIL, L., OBERZINER, A. L. B., JOSÉ, H. J. MOREIRA, R. F. P. M. **Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38 – Elimination and degradation kinetics.** Journal of Hazardous Materials. B 135, 274-279p. 2006.

SAVOY, V. L. T. **Classificação dos agrotóxicos.** *Biológico*, v.73, n.1, 91-92. 2011.

SCHERER, E. M.; WANG, Q.-Q.; HAY, A. G.; LEMLEY, A. T. **The binary treatment of aqueous metribuzin using anodic fenton treatment and biodegradation.** Environmental contamination and toxicology. V. 47, p. 154-161. 2004.

SENA, R. F. **Tratamento de efluentes da indústria de processamento de carnes, utilizando flotação por ar dissolvido e processos de oxidação avançada.** Tese. (Doutorado em Engenharia Química), 141p. UFSC. Florianópolis. 2009.

SHANG, N.; YU, Y.; MA, H; CHANG, C.; LIOU, M. **Toxicity measurements in aqueous solution during ozonation of mono-chlorophenols.** Journal of Environmental Management. V. 78. P. 216-222. 2006.

SHEN, J.; CHEN, Z.; XU, Z.; LI, X.; XU, B.; QI, F. **Kinetic and mechanism of degradation of *p*- chloronitrobenzene in water by ozonation.** V. 152. P. 1325-1331. 2008.

SHEORAN, M. **Advanced oxidation processes for the degradation of pesticides.** Thesis (Degree of Master of Technology in Environmental Science and Technology). 95p. Thapar University. Patiala/ India. 2008.

SILVA, L. M.; SANTANA, M.H.P. , BOODTS, J.F.C. **Electrochemistry and green chemical processes: Electrochemical Ozone Production.** 2003

SINDAG. **Sindicato nacional de indústrias de produtos para defesa agrícola**, disponível em:  
<http://www.sindag.com.br/db/arqs/graficokgha.xls>. Acessado em:  
Agosto de 2012.

SONG, S., XIA M., HE Z., YING H., LU B., CHEN J **Degradation of p-nitrotoluene in aqueous solution by ozonation combined with sonolysis**. 2007.

SOTELO, J. L.; BELTRÁN, F. J.; BENITEZ, F. J.; BELTRÁN-HEREDITA, J. **Ozone decomposition in water: kinetic study**. Ind. Eng. Chem. Res. V. 26. P. 39-43. 1987.

STAEHELIN, J.; HOILGNÉ, J. **Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide**. *Environ. Sci. Technol.* V. 16, 676-681p. 1982.

STASINAKIS, A.S.. **Use of selected advanced oxidation processes (aops) for wastewater treatment – a mini review**. Global NEST Journal, v. 10, n<sup>o</sup> 3, 376-385p, 2008.

STOVER, E. L.; HAAS, C. N.; RAKNESS, K. L.; SCHEIBLE, O. K. **Design Manual municipal wastewater disinfection**. Cincinnati, Ohio:US Environmental Protection Agency. 1986.

STUART, M., LAPWORTH, D., CRANE, E., HART, A. **Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater**. Science of the Total Environment. 416, 1–21. 2012.

SCHULZ, R. **Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic nonpoint-source insecticide pollution: a review**. Journal of Environmental Quality, Madison, v.33, p-419-448, 2004.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. 2008. 141f. Tese (Doutorado em Desenvolvimento de Processos Químico e Biotecnológicos). Universidade Federal de Santa Catarina. – Florianópolis. 2008.

TAY, K. S., RAHMAN, N. A., ABAS M. R. B. **Degradation of DEET by ozonation in aqueous solution.** Chemosphere. V.76 1296–1302. 2009.

TEHRANI-BAGHA, A. R.; MAHMOODI, N. M.; MENGER, F. M. **Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation.** Desalination. V. 260. p.34-38. 2010.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos.** Caderno Temático. 2004. 83f. V.3. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas. 2004.

THOMAS, O.; BURGESS, C. **UV-visible spectrophotometry of water and wastewater.** Elsevier. ISSN: 0167-924. 2007.

THE FLAVOR AND FRAGRANCE HIGH PRODUCTION VOLUME CONSORTIA. **Revised Robust Summaries for C&I Aliphatic Aldehydes and Carboxylic Acids.** Washington, DC. 2004.

US EPA (United States Environmental Protection Agency) **Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual.** Disponível em: [http://www.epa.gov/ogwdw000/mdbp/alternative\\_disinfectants\\_guidance.pdf](http://www.epa.gov/ogwdw000/mdbp/alternative_disinfectants_guidance.pdf). 1999.

YAHIAOUI, O., AIZEL, L., LOUNICI, H., DROUCHE, N., GOOSEN, M.F.A., PAUSS, A., MAMERI N. **Evaluating removal of metribuzim pesticide from contaminated groundwater using an electrochemical reactor combined with ultraviolet oxidation.** Desalination. V. 270, 84–89. 2011

VARGAS, L.; ROMAN, E. S **Resistência de plantas daninhas a herbicidas: conceitos, origem e evolução.** Disponível em: [http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p\\_do58.pdf](http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do58.pdf). 2006. Acessado em: Setembro de 2011.

VEL LEITNER, N. K., ROSHANI, B. **Kinetic of benzotriazole oxidation by ozone and hydroxyl radical.** *Water Research*, v. 44, 2058 –2066p. 2010

**WHO. The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 2009.** Disponível em: [http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides\\_hazard/en/](http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard/en/). Acessado em: Novembro de 2011.

**ZAPATA, C. F. V. Modelo simplificado para a transferência de massa no processo de ozonização em uma coluna de borbulhamento.** 2012. 162f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. Campinas. 2012.

## **ANEXOS**



**ANEXO A - Mecanismo de decomposição do ozônio em água pura, de acordo com Staehelin, Hoigné e Buhler**

Reação	Constante da taxa
Reação de Iniciação	
$O_3 + OH^- \xrightarrow{k_{i1}} HO_2 + O_2^-$	$70 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Reações de Propagação	
$HO_2 \xrightarrow{k_1} O_2^- + H^+$	$7,9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
$O_2^- + H^+ \xrightarrow{k_{1'}} HO_2$	$5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$O_2^- \bullet + O_3 \xrightarrow{k_2} O_3^- \bullet + O_2$	$1,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$O_3^- \bullet + H^+ \xrightarrow{k_3} HO_3^- \bullet$	$5,2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$HO_3^- \xrightarrow{k_4} O_3^- + H^+$	$3,3 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$
$HO_3^- \xrightarrow{k_5} OH + O_2$	$1,1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
$O_3 + OH \xrightarrow{k_6} HO_4$	$2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$HO_4 \xrightarrow{k_7} HO_2 + O_2$	$2,8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$
Reações de Terminação	
$HO_4 + HO_4 \xrightarrow{k_{t1}} H_2O_2 + 2O_3$	$5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$HO_4 + HO_3 \xrightarrow{k_{t1}} H_2O_2 + O_2 + O_3$	$5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Fonte: BELTRÁN (2004); GOTTSCHALK, LIBRA e SAUPE, 2000; LOVATO, MARTÍN e CASSANO (2009).

**ANEXO B** - Mecanismo de decomposição do ozônio em água pura em condições alcalinas, de acordo com Tomiyasu, Fukutomi e Gordon

Reação	Constante da taxa
Reações de Iniciação	
$O_3 + OH^- \xrightarrow{k_{i1}} HO_2 + O_2^-*$	$40 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$O_3 + OH^- \xrightarrow{k_{i2}} HO_2 + O_3^-$	$2,2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Reações de Propagação	
$HO_2 \xrightarrow{k_9} O_2^- + H^+$	$7,9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
Reação	
$O_2^- + H^+ \xrightarrow{k_{1'}} HO_2$	$5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$O_2^- \bullet + O_3 \xrightarrow{k_2} O_3^- \bullet + O_2$	$1,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$O_3^- \bullet + H_2O \xrightarrow{k_{10}} OH \bullet + O_2 + OH^-$	$20\text{-}30 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$O_3 + OH \xrightarrow{k_{11}} HO_2 + O_2^-$	$6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$O_3 + OH \xrightarrow{k_6} HO_4$	$3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$HO_2^- \bullet \xrightarrow{k_{12}} H_2O_2$	$5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$H_2O_2 \xrightarrow{k_{12'}} HO_2^- + H^+$	$0,25 \text{ s}^{-1}$
Reações de Terminação	
$O_3 + OH \bullet \xrightarrow{k_{r3}} O_3 + OH^-$	$2,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$CO_3^{2-} + OH \bullet \xrightarrow{k_{C2}} CO_3^- + OH^-$	$4,2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$HCO_3^- + OH \bullet \xrightarrow{k_{C2}} HCO_3 + OH^-$	$1,5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

\*Assume-se que os carbonatos estão presentes em condições alcalinas.  
 Fonte: BELTRÁN (2004); GOTTSCHALK, LIBRA e SAUPE, 2000;  
 LOVATO, MARTÍN e CASSANO (2009).

**ANEXO C** - Exemplo de correlações para predição da solubilidade de ozônio em águas, apresentadas por Mochi e Cremasco (2010).

Correlação	Limites de aplicação
$H = 3,84 * 10^{-7} [OH^{-}]^{0,035} \exp\left(\frac{-2428}{T}\right)$	pH 0,65-10,2 Temperatura: 3,5 °C – 60°C
$H = \exp\left(18,1 - \frac{2846}{T}\right)$	pH 7 Temperatura: 20 °C -50°C
$H = \exp\left(18,1 - \frac{2846}{T}\right)$	pH não informado Temperatura: 0 °C -35°C

Fonte: MOCHI e CREMASCO (2010)

**ANEXO D** - Constantes de Henry, obtidas em função da temperatura para ozônio em água.

T (°C)	H (atm. mol <sup>-1</sup> )
15	2,880
20	3,760
25	4,570

Fonte: STOVER et. al. (1986) adaptada.