



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E
AMBIENTAL**

– MESTRADO –

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DOS PESTICIDAS CARBOFURANO,
2,4-D E METRIBUZIM EM SOLUÇÃO AQUOSA ATRAVÉS DO
PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA**

Por

Luana de Moraes e Silva

*Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da Paraíba
para obtenção do grau de Mestre*

João Pessoa – Paraíba

Setembro de 2015



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E
AMBIENTAL**

– MESTRADO –

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DOS PESTICIDAS CARBOFURANO,
2,4-D E METRIBUZIM EM SOLUÇÃO AQUOSA ATRAVÉS DO
PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre.

Área de Concentração: Saneamento Ambiental

Luana de Moraes e Silva

Orientador: Prof. Dr. Rennio Félix de Sena

João Pessoa – Paraíba

Setembro de 2015

S586e Silva, Luana de Moraes e.

Estudo da degradação dos pesticidas carbofurano, 2,4-D e metribuzim em solução aquosa através do processo de oxidação avançada / Luana de Moraes e Silva. - João Pessoa, 2015.

88 f. : il.

Orientação: Rennio Félix de Sena.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

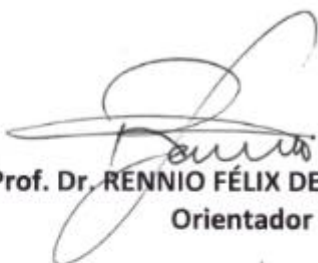
1. Engenharia civil e ambiental. 2. Pesticidas. I. Sena, Rennio Félix de. II. Título.

UFPB/BC

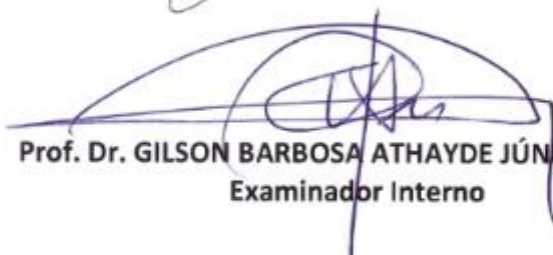
**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DOS PESTICIDAS CARBOFURANO,
2,4-D E METRIBUZIM EM SOLUÇÃO AQUOSA ATRAVÉS DO
PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA**

LUANA DE MORAIS E SILVA

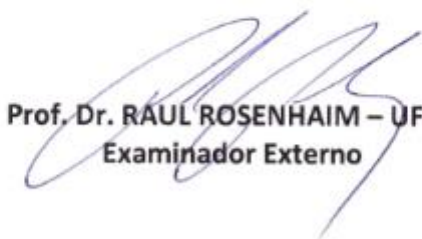
**Dissertação aprovada em 25 de setembro de 2015
Período Letivo: 2015.2**



Prof. Dr. RENNIO FÉLIX DE SENA – UFPB
Orientador



Prof. Dr. GILSON BARBOSA ATHAYDE JÚNIOR – UFPB
Examinador Interno



Prof. Dr. RAUL ROSENHAIM – UFPB
Examinador Externo



Prof. Dr. HÉLIO RODRIGUES DOS SANTOS – UFRN
Examinador Externo

JOÃO PESSOA/PB

2015

Dedico esta dissertação ao meu pai (em especial), à minha mãe e aos meus avós, Luiz e Nita, pela dedicação, companheirismo, amor, carinho e suporte nesta vida. As minhas irmãs, Diana e Luiza, à família e amigos por terem me apoiado em todos os instantes.

AGRADECIMENTOS

Após esses dois anos de desenvolvimento do presente trabalho muitas dúvidas, alguns problemas experimentais, inúmeras sugestões, inseguranças, aprendizados... Expresso meus sinceros agradecimentos àqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização e finalização da minha dissertação de mestrado:

Ao Professor Dr. Rennio Félix de Senna, pela oportunidade, orientação, pelo profissionalismo, paciência, além dos muitos ensinamentos transmitidos que com certeza contribuíram para minha formação.

Ao professor Dr. Raul Rosenhaim pelas sugestões, conselhos e auxílios importantes para a realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Marcus Scotti, pelos ensinamentos contínuos, desde a graduação, pelo profissionalismo e grande contribuição científica concedida para minha formação.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal da Paraíba, em especial àqueles da área de Saneamento Ambiental, por suas aulas, conhecimentos transmitidos, dedicação e profissionalismo, que muito contribuiu para o meu aprimoramento profissional.

Às amigas que pude construir durante esse período, especialmente Gabriela Soares, Romulo Andrade e Tatyane Mendonça pelo companheirismo no decorrer dessa caminhada, pelo carinho, amizade, incentivos e momentos de descontração.

Ao Laboratório de Carvão Ativado – LCA e todos os seus integrantes, que sempre se colocaram a disposição. Em especial aos alunos de Iniciação Científica, Gabriela Paupitz, Wendell Araújo e Ester Inocência.

A Coordenação da Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental e às secretárias Sara e Miriam.

Aos professores da banca examinadora pela disponibilidade, dedicação e contribuição na melhoria deste trabalho.

À CAPES pela bolsa de mestrado fornecida.

A todos que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para elaboração e conclusão deste trabalho.

EPIGRAFE

“Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; não fosse por elas, eu não teria saído do lugar. As facilidades nos impedem de caminhar. Mesmo as críticas nos auxiliam muito.”

Chico Xavier

RESUMO

O uso de pesticidas é necessário para proporcionar o aumento da produtividade e resiliência agrícola. Entretanto, o uso excessivo de pesticidas representa um risco permanente de poluição do ambiente, devido ao seu uso direto em sistemas naturais, os quais podem provocar diversos danos à saúde humana e ao meio ambiente. Os métodos convencionais baseados em processos físico-químicos ou de degradação biológica dos contaminantes não são efetivos para o tratamento de compostos orgânicos persistentes, por possuírem estruturas químicas complexas e baixas concentrações, sendo usualmente necessário um pós-tratamento. Os Processos de Oxidação Avançados (POAs) são processos baseados na geração de radical hidroxila (HO^*) espécies altamente reativas que degradam os poluentes orgânicos em compostos menos complexos podendo mineralizá-los completamente, convertendo-os em CO_2 e H_2O . Neste trabalho, avaliou os Processos de Oxidação Avançados do tipo UV, UV/ H_2O_2 e UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 na degradação de diferentes pesticidas, furandano, 2,4-D e metribuzim. A cinética de degradação dos pesticidas durante o tratamento por POA foi estudada. Os resultados da exposição após irradiação UV mostram que a fotólise UV exerce uma importante função na degradação destes pesticidas em função do tempo. O processo UV/ H_2O_2 proporcionou maior eficiência quando comparado com UV fotólise exclusivamente. Os resultados indicam que quando a concentração do oxidante H_2O_2 aumenta há um incremento na eficiência de degradação dos pesticidas e o aumento da concentração do oxidante influencia no tempo da degradação. Os resultados para o processo UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 não apresentou vantagens em comparação com o processo UV/ H_2O_2 para concentração de 40 mg/L. A cinética de degradação se comportou como de pseudo-primeira ordem apresentando melhores valores de coeficiente de determinação (R^2). Para os processos de UV/ H_2O_2 as constantes cinéticas apresentaram uma correlação positiva com a concentração do H_2O_2 . Os estudos utilizando LED-UV não contribuem para remoção dos pesticidas provavelmente por utilizar comprimento de onda maior que os reportados na literatura para a degradação dos pesticidas estudados (UV-C).

Palavras-chave: Processo oxidativo avançado, 2,4-D, Metribuzim, Carbofurano, UV, UV/ H_2O_2 , foto-Fenton.

ABSTRACT

The use of pesticides is necessary to provide the rapid increase in agricultural productivity and resilience. However, excessive use of these pesticides in the country and the world is a permanent risk of environmental pollution. The conventional physico-chemical or biological methods alone are not effective in the treatment of organic compounds dissolved in low concentrations, usually necessitating post-treatment. The Advanced Oxidation Processes (POAs) are based on the generation of hydroxyl radicals ($\text{HO}^{\bullet}$) highly reactive species that degrade organic pollutants in less complex compounds and can mineralize them completely, converting them to CO_2 and H_2O . In this work, the Advanced Oxidation Processes UV, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ were used to evaluate the degradation of 2,4-D pesticide, metribuzin and furadan in aqueous solution. UV / Fe^{2+} / H_2O_2 in the degradation of different pesticides, furanda, 2,4-D and metribuzim. The degradation kinetics of pesticides during POA treatment were studied. The results of exposure after UV irradiation show that UV photolysis plays an important role in the degradation of these pesticides. The process $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ process provided higher efficiency when compared to UV photolysis alone. The results indicate that when the concentration of oxidant H_2O_2 increases there is an increase in the degradation efficiency of the pesticides and the increase of the concentration of the oxidant influences the exposure time. From 10 mg/L of hydrogen peroxide was found to higher removal values of pesticides. Combination of Fe^{2+} and H_2O_2 for the studied concentrations does not display significantly better results compared to the process $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ with concentration of 40mg/L. The degradation kinetics behaved pseudo-first order. For processes $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ kinetic constants are positively correlated with the concentration of H_2O_2 . The studies using UV-LED does not contribute to removal of pesticides since use wavelength higher than those reported in literature for the degradation of pesticides studied (UV-C).

Keywords: Advanced oxidative process, 2,4-D, Metribuzim, Carbofuran, UV, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, photo-Fenton.

SUMÁRIO

RESUMO.....	9
ABSTRACT	10
LISTA DE FIGURAS.....	13
LISTA DE TABELAS.....	14
LISTA DE ABREVIATURAS SIGLAS E SÍMBOLOS.....	16
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	21
2.1. Objetivo Geral.....	21
2.2. Objetivos Específicos:	21
3. REFERENCIAL TEÓRICO	22
3.1 PESTICIDAS.....	22
3.1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	22
3.2 TIPOS DE PESTICIDAS	24
3.2.1 Classificação dos Agrotóxicos	25
3.2.2. Quanto à Finalidade	25
3.2.3 Classificação Quanto ao Grupo Químico.....	27
3.2.4 Classificação Toxicológica	29
3.2.5 Classificação quanto à Periculosidade Ambiental	30
3.3 DESCRIÇÕES DOS PESTICIDAS ESTUDADOS.....	31
3.3.1 Carbofurano.....	31
3.3.2 2,4D.....	32
3.2.3 Metribuzim.....	34
3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)	36
3.4.1 Fotólise direta.....	39
3.4.2 Sistema UV/H ₂ O ₂	40
3.2 Sistema Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂).....	41
3.4.4. Processo foto-Fenton (UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂).....	42
4. MATERIAL E MÉTODOS	44
4.1 Delineamento Experimental	44
4.1.1 Reagentes	44
4.1.2 Fotoreator	44
4.1.3 Tratamento com Peróxido de Hidrogênio	45

4.1.4 Tratamento com Fenton e processo foto-Fenton.....	45
4.1.5 Análise da degradação dos pesticidas	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1 Resultado experimental.....	48
5.1.1 Teste de estabilidade	48
5.1.2 Fotólise UV direta	48
5.1.3 Fotólise UV/ H ₂ O ₂	50
5.1.4 UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (foto-Fenton)	52
5.2 Estudo cinético.....	53
5.2.1 Cinética de degradação do metribuzim	53
5.2.2 Cinética de degradação do furadan	57
5.2.3 Estudo cinético de fotodegradação do 2,4-D	61
6. CONCLUSÕES.....	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
APÊNDICE	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Índice de produção agrícola – 2001-2011.....	23
Figura 2 - Representação esquemática de distribuição dos agrotóxicos no ambiente....	24
Figura 3 - Fórmula estrutural do DDT.....	27
Figura 4 - Fórmula química geral dos organofosforado.	28
Figura 5 - Fórmula química geral dos carbamatos.	29
Figura 6- Fórmula geral dos piretróides.	29
Figura 7 - Possíveis caminhos de degradação via fotólise.	39
Figura 8 - Imagem externa do fotoreator (a); imagem interna do fotoreator adaptado para teste UV/H ₂ O ₂ (b); imagem interna do reator adaptado para o teste UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (c); representação esquemática do reator com placa de Petri utilizado no teste UV/H ₂ O ₂ (d) e representação esquemática do reator com agitador magnético para teste Foto-Fenton (e).	46
Figura 9 - Percentual de degradação do pesticida furadan no processo de fotólise direta (UV), UV/H ₂ O ₂ e foto-Fenton versus tempo.	49
Figura 10 - Percentual de degradação do pesticida 2,4-D no processo de fotólise direta (UV), UV/H ₂ O ₂ e foto-Fenton versus tempo.	49
Figura 11 - Percentual de degradação do pesticida metribuzin no processo de fotólise direta (UV), UV/H ₂ O ₂ e foto-Fenton versus tempo.	50
Figura 12 - Ajuste linear de equação de primeira ordem para a cinética de degradação via fotólise UV de metribuzim (a), UV/H ₂ O ₂ 5 mg/L de H ₂ O ₂ (b), 10g/L de H ₂ O ₂ (c), 20 mg/L de H ₂ O ₂ (d), 40 mg/L de H ₂ O ₂ (e) e foto-Fenton [40mg/L de H ₂ O ₂ + 8 mg/L de Fe ²⁺] (f).	54
Figura 13 - Gráfico de valores das constantes cinéticas em função da concentração de H ₂ O ₂ baseado no processo de degradação do metribuzim via UV/H ₂ O ₂	56
Figura 14 - Ajuste linear de equação de pseudo-primeira ordem para a cinética de degradação via fotólise UV de furadan (a), UV/H ₂ O ₂ 5 mg/L de H ₂ O ₂ (b), 10 g/L de H ₂ O ₂ (c), 20 mg/L de H ₂ O ₂ (d), 40 mg/L de H ₂ O ₂ (e) e foto-Fenton [200 mg/L de H ₂ O ₂ + 40 mg/L de Fe ²⁺] (f).	58
Figura 15 - Gráfico de valores das constantes cinéticas em função da concentração de H ₂ O ₂ baseado no processo de degradação do furadan via UV/ H ₂ O ₂	60
Figura 16 - Ajuste linear de equação de primeira ordem para a cinética de degradação via fotólise UV de 2,4-D (a), UV/H ₂ O ₂ 5 mg/L de H ₂ O ₂ (b), 10g/L de H ₂ O ₂ (c), 20 mg/L de H ₂ O ₂ (d), 40 mg/L de H ₂ O ₂ (e) e foto-Fenton [200 mg/L de H ₂ O ₂ + 40 mg/L de Fe ²⁺] (f).	62
Figura 17 - Gráfico de valores das constantes cinéticas em função da concentração de H ₂ O ₂ baseado no processo de degradação do 2,4-D via UV/ H ₂ O ₂	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de agrotóxicos de acordo com o grupo de organismo alvo.	26
Tabela 2: Propriedades físicas e químicas do Carbofurano.....	32
Tabela 3: Propriedades físicas e químicas do 2,4-D.....	34
Tabela 4: Propriedades físicas e químicas do Metribuzim.	35
Tabela 5: Potencial redox de alguns agentes oxidantes.....	37
Tabela 6: Classificação de Processos Oxidativos Avançados.	38
Tabela 7: Constantes cinéticas de pseudo-ordem de fotodegradação do metribuzim (k) e respectivos coeficientes de determinação (R^2) obtidos a partir dos gráficos da figura 11.	55
Tabela 8: Constantes cinéticas de pseudo-ordem de fotodegradação do furadan (k) e respectivos coeficientes de determinação (R^2) obtidos a partir dos gráficos da figura 15.	59
Tabela 9: Constantes cinéticas de pseudo-ordem de fotodegradação do 2,4-D (k) e respectivos coeficientes de determinação (R^2) obtidos a partir dos gráficos da figura 11.	63

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Classificação dos pesticidas de acordo com a toxicidade.	30
Quadro 2: Potencial de periculosidade ambiental.	31

LISTA DE ABREVIATURAS SIGLAS E SÍMBOLOS

ANA – Agência Nacional das Águas

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

FAO – Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – Sulfato Férrico

Fe^{2+} – Íon Ferroso

Fe^{3+} – Íon Férrico

H_2O - Água

H_2O_2 – Peroxido de hidrogênio

Hg – Mercúrio

HO^* – Radical hidroxila

L – Litro

LED – Diodo Emissor de Luz

min – Minuto

nm – Nanômetro

O^* – Oxigênio Atômico

pH – Potencial Hidrogeniônico

POAs – Processos Oxidativos Avançados

R^2 – Constante de determinação

TiO_2 – Dióxido de titânio

UV – Radiação ultravioleta

Vis – Espectro visível

WHO – Organização Mundial de Saúde (OMS)

λ – Comprimento de onda (nm)

1. INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos naturais que mais apresenta influência decisiva para sobrevivência humana. Indispensável à saúde pública, ao consumo humano, segurança alimentar, bem como ao desenvolvimento econômico, ao abastecimento público e industrial, a irrigação agrícola, a produção de energia elétrica, as atividades de lazer, recreação e de forma mais ampla a preservação e manutenção do meio ambiente (ANA, 2011).

Devido o crescente aumento populacional, tem sido observado que diversos processos antropogênicos agravam diretamente a deterioração das qualidades da água (UNEP, 2012). Notadamente, a poluição química destaca-se como uma das principais preocupações públicas em quase todas as partes do mundo, contribuindo para o agravamento da indisponibilidade dos recursos hídricos existentes. Um grupo de produtos químicos de maior preocupação ambiental são os poluentes orgânicos, com destaque para aquelas cuja toxicidade afeta a saúde humana, bem como ao meio ambiente (YADAV *et al.*, 2015).

Com a expansão das atividades agrícolas em todo mundo, necessárias para atender a enorme demanda de alimentos, vários poluentes químicos, como os pesticidas, têm sido desenvolvidos e vastamente utilizados a fim de alterar a composição da flora e/ou da fauna, para combater os prejuízos causados nas culturas, preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos que cause danos à produção, ao processamento, armazenamento ou comercialização de alimentos (USEPA, 2015; ZHANG *et al.*, 2011; LONDRES, 2011). E atualmente o Brasil encontra-se entre os maiores consumidores de pesticida na agricultura do mundo. Tornando-se líder mundial na produção e exportação de vários produtos agropecuários.

A exposição dos contaminantes químicos no ambiente representa graves ameaças à preservação da qualidade ambiental, sendo reconhecido por especialistas de vários países como um grande problema mundial, devido ao elevado potencial poluidor dos ambientes aquáticos como rios, lagoas, águas subterrâneas e mares, bem como reservatórios destinados ao consumo da população (TEKLU *et al.*, 2015), contaminação do ar e do solo (YADAV *et al.*, 2015). Com potencial efeito tóxico, podendo direta ou indiretamente causar alterações e/ou danos aos ecossistemas e organismos não-alvos, bem como à saúde e subsistência humana (REMOUNDOU *et al.*, 2015; FARIA *et al.*, 2014; ROJAS-SQUELLA *et al.*, 2013; KLINCIC *et al.*, 2014; PARRÓN *et al.*, 2014). Devido a sua baixa degradabilidade, efeito

bioacumulativo e facilmente transportados, em virtude de lipofilicidade ou hidrofiliicidade (SCHWARZENBACH *et al.*, 2010; MMA, 2010; ANA, 2011; BAIRD, 2011).

Devido ao potencial risco desses compostos, as leis ambientais nos últimos anos têm se tornado mais exigente em todo mundo, tornando-se cada vez mais limitadas, principalmente devido ao aumento da conscientização em relação à saúde humana e aos riscos ecológicos associados à poluição ambiental. Por esse motivo, nos últimos 10 a 15 anos, muitas pesquisas foram realizadas visando o desenvolvimento e o aprimoramento de novas tecnologias aplicadas para degradação ou imobilização destes poluentes presentes na água, dando grande ênfase aqueles processos de menor custo econômico, fácil manuseio, de alta eficiência e ecologicamente amigáveis (SWAMINATHAN, 2013). Assim, a necessidade para o tratamento eficaz destes compostos orgânicos tem sido uma das tarefas fundamentais na sociedade científica atual.

Dentre os métodos de tratamento, os Processos de Oxidação Avançados (POAs) têm recebido maiores atenções devido seu potencial de degradação de diversos poluentes presentes na água. Estes processos envolvem a geração *in situ* de radicais hidroxilas, HO•, um dos radicais livres altamente reativos de elevado potencial de oxidação ou redução, que reage com uma grande variedade de compostos orgânicos, incluindo os pesticidas (STOYTCHIEVA, 2011; POYATOS, 2010).

Os POAs são considerados tecnologias limpas para o tratamento de contaminantes orgânicos persistentes, com grande potencial de degradação e de mineralização, convertendo-os rapidamente em CO₂, H₂O e sais inorgânicos, não gerando resíduos secundários inofensivos. Ao contrário dos demais métodos convencionais, físico-químicos ou biológicos que não são efetivos no tratamento de compostos orgânicos dissolvidos em baixas concentrações, sendo usualmente necessário um pós-tratamento (BAIRD, 2011).

O efeito combinado entre fontes de radiação ultravioleta (UV) com adição de químicos oxidantes apresenta-se entre as atuais tecnologias de oxidação avançadas amplamente aplicadas para degradação fotocatalítica de diversos pesticidas (REDDY e KIM, 2015). Dentre as fontes de radiação UV, as lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa, média e alta pressão têm sido as principais fontes de radiação UV, mais utilizada. No entanto, estudos têm apontado que o vapor de mercúrio encontrado nas lâmpadas convencionais oferecem danos à saúde humana e ao meio ambiente (NANCE *et al.*, 2012), devido estes fatores, outras fontes de luz UV estão recebendo mais interesse.

As lâmpadas UV-LED (diodo emissor de luz ultravioleta – “Light Emitting Diode”) surgem como fonte de luz alternativa às lâmpadas ultravioletas convencionais, livres de substâncias tóxicas ou poluentes. Estudos preliminares utilizando UV-LEDs têm sido mais amplamente aplicados para processos de desinfecção de água, com poucos registros do uso de lâmpadas de UV-LED para degradação de compostos orgânicos, especificamente na remoção de pesticidas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo geral avaliar a eficiência e a cinética de degradação para diferentes pesticidas, 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético), carbofurano (2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofurano-7-ilmetilcarbamato) e metribuzim (4-amino-6-tert-butil-4,5-dihidro-3-metiltio-1, 2, 4-triazin-5-one) em solução aquosa, mediante o uso dos Processos Oxidativos Avançados.

2.2. Objetivos Específicos:

Mais especificamente:

- Avaliar a eficiência de degradação dos pesticidas através do uso de lâmpadas de radiação UV de vapor de mercúrio (Hg) e diodo emissor de luz (LED).
- Comparar a eficiência de diferentes tratamentos de oxidação avançada na degradação dos pesticidas:
 - UV;
 - H_2O_2 ;
 - UV/ H_2O_2 ;
 - UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 .
- Avaliar o efeito das concentrações dos agentes oxidantes;
- Avaliar a eliminação dos pesticidas estudados mediante o uso de técnicas analíticas de análise UV-Visível;
- Determinar a reação cinética envolvida para cada processo.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 PESTICIDAS

3.1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

“Pela primeira vez na história do mundo, cada um dos seres humanos está agora sujeito a entrar em contato com substâncias químicas perigosas, desde o momento em que é concebido, até ao instante em que a sua morte ocorre (CARSON, 1962).

A importância da agricultura é bastante evidente frente à demanda crescente por produtos alimentares, energéticas e de fibras de base biológica. A intensa expansão das atividades agrícolas globais tem sido acompanhada de um acentuado aumento do uso de vários produtos químicos como insumo, pesticidas e fertilizantes (GUTZLER *et al*, 2015; PAULINO, 2014; REBELO, 2010), necessários para proporcionar o aumento vertiginoso da produtividade e resiliência agrícola. Proporcionando um elevado rendimento da cultura e significando grandes benefícios econômicos, bem como no controle de inúmeras doenças transmitidas por vetores (USEPA, 2015).

Estima-se que aproximadamente 85 mil produtos químicos são produzidos e utilizados, anualmente, em todo o mundo, sendo mais de 2.200 produzidos em quantidades superiores a 450 toneladas cada, e que 2,5 mil toneladas de ingredientes ativos são utilizadas a cada ano predominantemente na agricultura (MCKNIGHT *et al.*, 2015).

O uso dos pesticidas na agricultura não é recente. Numerosas etapas marcaram a evolução pela busca de pesticidas. Segundo Zhang *et al.* (2011), o uso de pesticidas naturais para o controle de pragas ocorre desde a época da Grécia antiga. Posteriormente, entre 1870 a 1945, tem-se a geração dos pesticidas inorgânicos sintéticos e seguidamente a era dos pesticidas orgânicos sintéticos. Desde então a maioria dos pesticidas passaram a ser sintetizados e foram nomeados de pesticidas químicos (STOYTCHIEVA, 2011).

No Brasil a evolução da produtividade agrícola tem sido um dos campos de maior importância para o desenvolvimento econômico nacional. Nas últimas décadas a produção do país tem apresentado um acentuado aumento, destacando-se como um dos

produtores mais importantes em fornecimento de alimentos do mundo (Figura 1) (CONAB, 2015; WORLD BANK, 2015; FAO, 2011).

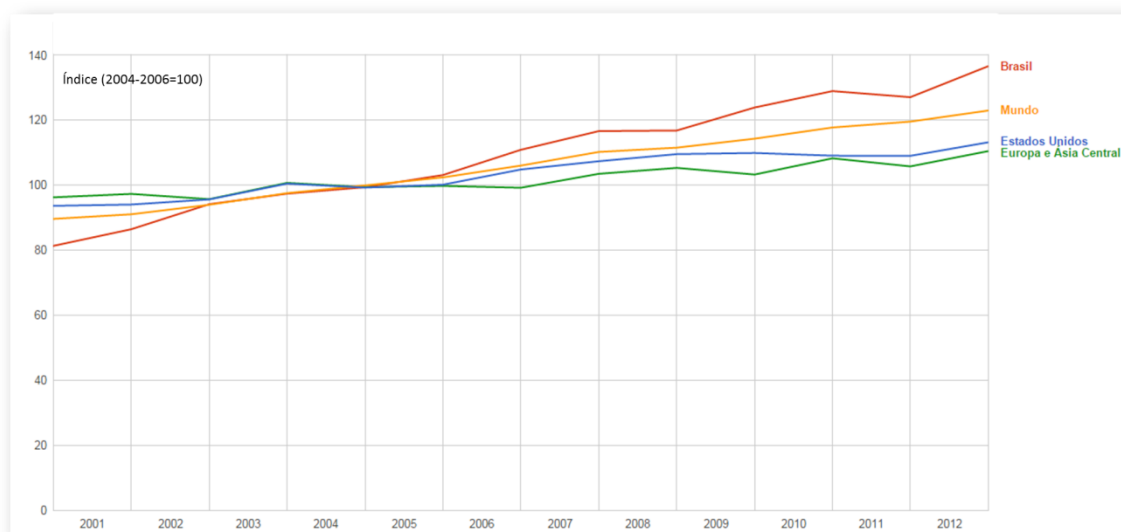


Figura 1 - Índice de produção agrícola – 2001-2011.

O índice é calculado a partir da média da produção entre 2004 e 2006.

Fonte: Banco de Dados Mundial (2015). Base de dados online acessada em 04/08/2015.

Entretanto, o aumento do uso dos pesticidas, no país e no mundo, representa um risco permanente de poluição do ambiente, notado pela perda da biodiversidade e da qualidade dos recursos hídricos. Dentre todos os contaminantes ambientais, os pesticidas têm sido amplamente o mais criticado devido ao seu uso direto em sistemas naturais (CONNELL, 2005).

Alguns destes compostos, os chamados recalcitrantes ou persistentes, são resistentes à degradação e podem ser carregados por longas distâncias, através da água de irrigação que transporta estes produtos nocivos acumulando-se nas águas superficiais e subterrâneas (Figura 2). Estes podem causar efeitos negativos sobre a saúde do homem, animais ou o ambiente não-alvo, bem como alterar a qualidade do ar, do solo e da biodiversidade em escala global, levando a um maior potencial de efeitos adversos (MCKNIGHT *et al.*, 2015; YADAV *et al.*, 2015; MAKOWSKI *et al.*, 2014, GERÓNIMO *et al.*, 2014; ANA, 2011).

Alguns estudos têm citado efeitos colaterais relacionados a problemas de contaminação ambiental por pesticidas. Mostafalou e Abdollahi (2013) relatam altas evidências na associação de pesticidas com desenvolvimentos de inúmeras doenças

crônicas, tais como, surgimento de câncer, diabetes, mal de Parkinson, Alzheimer, problemas respiratórios, cardiovasculares entre outras.

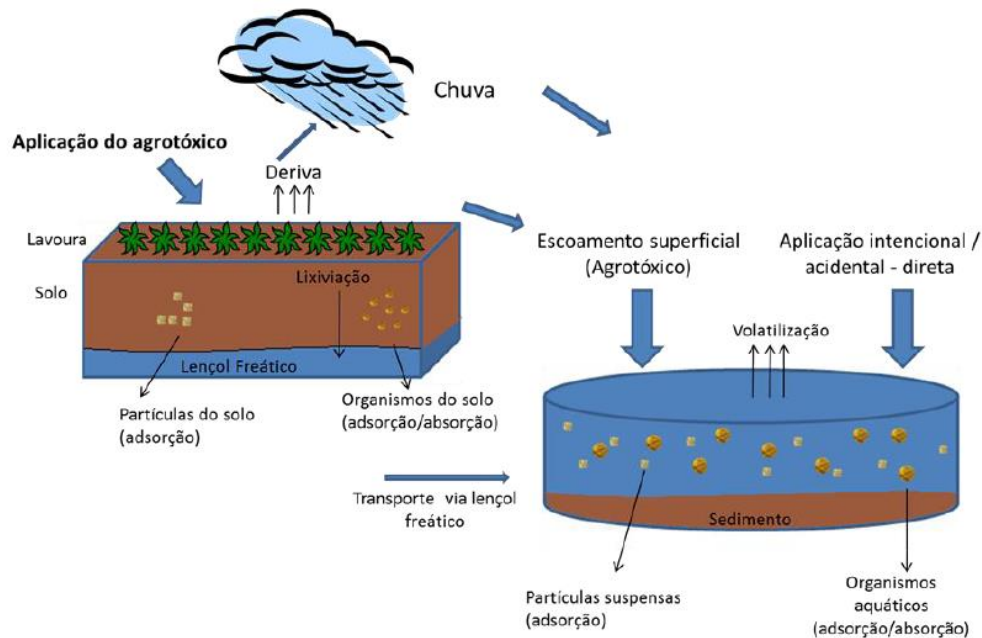


Figura 2 - Representação esquemática de distribuição dos agrotóxicos no ambiente.
Fonte: VASCONCELOS, 2014.

3.2 TIPOS DE PESTICIDAS

3.1.2.1 Definição

De acordo com definição do art. 2º da Lei Federal nº 7802 de 11 de Julho de 1989, inciso I (Brasil, 1989), os agrotóxicos e afins são definidos como sendo:

- a) 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,

- b) substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento

3.2.1 Classificação dos Agrotóxicos

Os pesticidas englobam uma vasta gama de substâncias químicas ou mistura de vários produtos químicos. Estes produtos químicos são chamados de ingredientes ativos que são os componentes responsáveis pela ação do pesticida, seja pela morte ou controle da atividade biológica do alvo a fim de alterar. No Brasil são mais de 2 mil formulações comerciais diferentes (ZACHARIA, 2011).

Diante da ampla diversidade de pesticidas e suas distintas propriedades (físicas, químicas e biológicas), é importante conhecer a classificação dos agrotóxicos. Esta classificação pode ser: com base na finalidade (organismo alvo que o pesticida pretende controlar), quanto a sua estrutura química, bem como o grau de toxicidade e periculosidade ambiental (ZACHARIA, 2011). Estes podem ser sintéticos orgânicos, sintéticos inorgânicos e mesmo agentes biológicos. As duas primeiras formas de classificação são as mais utilizadas.

3.2.2. Quanto à Finalidade

Os pesticidas químicos têm a propriedade comum de bloquear um processo metabólico vital nos organismos para quais são tóxicos (BAIRD, 2011). A tabela 1 lista os pesticidas químicos de acordo com a finalidade, ou seja, de acordo com o organismo alvo que se pretende controlar (Tabela 1).

Tabela 1: Classificação de agrotóxicos de acordo com o grupo de organismo alvo.

Tipos de pesticidas	Finalidade	Produtos comerciais
Algicida	Algas	Irgarol
Antimicrobiano	Bactérias e Vírus	Casugamicina
Acaricida	Ácaros	Dicofol
Desinfetante	Microorganismos	Ivermectina
Fungicida	Fungos	Benomyl
Herbicida	Plantas	2,4-D; Metribuzim
Inseticida	Insetos	Carbofurano
Moluscida	Caracóis, lesmas	Metaldeído
Nematicida	Nematóides	Fenamifós
Rodenticida	Roedores	Clorfacinona
Desfolhantes	Combate às folhas indesejadas	Ametrina
Dessecantes	Remoção de folhas	Glifosato
Reguladores de crescimento	Interromper processos de vida de insetos ou plantas	Ciclanilida

Fonte: USEPA (2015), ANVISA (2015).

3.2.3 Classificação Quanto ao Grupo Químico

Os pesticidas podem ser classificados de acordo com a natureza química dos ingredientes ativos que os compõe. Esta classificação é a mais utilizada, pois se tem o conhecimento das propriedades físico-químicas dos respectivos pesticidas, do modo de aplicação e eficiência. Com base na classificação de produtos químicos, os pesticidas são distribuídos em quatro grupos principais: organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretróides (AROUND, 2011; OGAH, 2011).

Os pesticidas organoclorados são compostos químicos formados basicamente por carbono, cloro e hidrogênio. Representa grupo de compostos que têm causado relevantes preocupações em todo o mundo como poluente ambiental tóxico devido riscos a saúde, efeitos ambientais e da sua persistência, como exemplo o DDT (Figura 3) (SYED *et al*, 2014). Na maioria dos países desenvolvidos a sua produção, utilização e eliminação foram regulamentados ou proibidos, no entanto os pesticidas organoclorados (OCP) ainda são usados atualmente em muitos países em desenvolvimento (ZHOU *et al.*, 2008). Devido a sua estabilidade química, os organoclorados em geral são relativamente resistentes à degradação, como resultado apresentam baixa decomposição, tendência a se acumular em tecido lipídico, toxicidade e persistência por longos períodos no ambiente, indicando riscos para a saúde, uma vez que estes grupos atuam sobre o sistema nervoso. Também diversos danos deste tipo de pesticida têm sido observados tanto em ecossistemas aquáticos como terrestres (BAIRD, 2011).

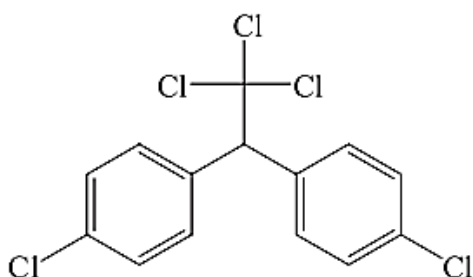


Figura 3 - Fórmula estrutural do DDT.

Os organofosfatos são compostos orgânicos que contêm um átomo de fósforo na sua estrutura principal (Figura 4). Estes foram introduzidos em 1950, usados amplamente como inseticidas. Inicialmente, estes compostos foram considerados completamente inadequados para utilização agrícola, por apresentarem elevada toxicidade em mamíferos. Mas nos últimos anos, uma variedade de inseticidas organofosforados tem sido desenvolvida e que são aceitáveis para utilização agrícola (YE *et al.*, 2010).

No entanto, a exposição a estes compostos quimicamente reativos representa grandes riscos à saúde, sendo tóxicos desde mamíferos aos insetos, com forte efeito sobre o sistema nervoso central, inibindo a ação de várias enzimas presentes nos organismos e particularmente agindo contra os inibidores da acetilcolinesterase (KING e AARON; 2015). Enzima responsável pela destruição da acetilcolina (ACh), um neurotransmissor que conduz os impulsos nervosos no sistema nervoso de vertebrados, bem como insetos. Esta inibição enzimática leva à paralisia, insuficiência respiratória e morte (USEPA, 2015; ZHANG *et al.*, 2014).

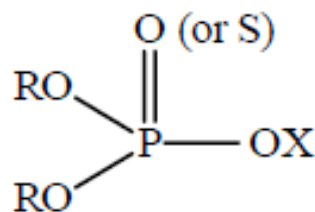


Figura 4 - Fórmula química geral dos organofosforado.

Os carbamatos são inseticidas orgânicos derivados do ácido carbâmico, amplamente utilizado nos últimos 50 anos, como inseticidas, fungicidas, herbicidas e nematicidas (TIEN *et al.*, 2013) (Figura 5). São compostos muito instáveis em condições neutras e alcalinas, à temperatura ambiente.

Os carbamatos são extremamente tóxicos embora eles não sejam tão persistentes como os organoclorados. Porém, sua toxicidade afeta o sistema nervoso central, agindo sobre a inibição da enzima acetilcolinesterase, já citada anteriormente. A presença de pesticidas carbamatos podem causar mudanças nas concentrações hormonais de animais e humanos mesmo em concentrações pequenas (YANG e SHIN; 2013).

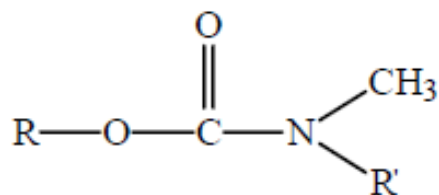


Figura 5 - Fórmula química geral dos carbamatos.

Os piretróides são uma classe de inseticidas sintéticos, derivados das piretrinas que são ésteres neurotóxicos que ocorrem naturalmente em algumas espécies de flores de *Chrysanthemum*. A sua estrutura química consiste de um ácido e um radical álcool com uma ligação éster (Figura 6). Os piretróides são os pesticidas mais frequentemente utilizados e são encontrados em muitas formulações utilizadas na agricultura para controlar pragas de insetos em lavouras, silvicultura, horticultura, e em jardins (SAILLENFAIT *et al*, 2015). No entanto alguns efeitos colaterais têm sido associados à exposição e o contato com este pesticida, com riscos a saúde humana. Segundo estudos encontrados na literatura, os piretróides apresentam potenciais danos ao sistema neurológico podendo provocar alterações no neuro desenvolvimento (SAILLENFAIT *et al*, 2015; RADWAN, 2015).

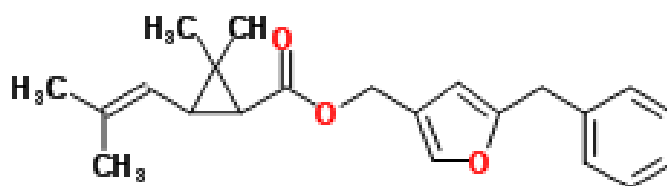


Figura 6- Fórmula geral dos piretróides.

3.2.4 Classificação Toxicológica

Esta classificação é fundamental para determinar níveis seguros de exposição à substâncias potencialmente tóxicas para os seres humanos e ao meio ambiente (TENNEKES, 2011, WHO, 2009).

A classificação baseia-se principalmente sobre a toxicidade oral e dérmica aguda ao rato (Quadro1), que objetivam estabelecer a dosagem letal 50% (DL₅₀), que é a quantidade de substância necessária em mg/kg para matar 50% dos animais testados nas condições experimentais utilizadas, uma vez que essas determinações são procedimentos padrão em toxicologia (WHO, 2009; ANVISA, 2015).

Quadro 1: Classificação dos pesticidas de acordo com a toxicidade.

Classe	Categoria	DL ₅₀ (mg/Kg)	
		Oral	Dérmica
Ia	Extremamente Tóxico	<5	<50
Ib	Altamente Tóxico	5-50	50-200
II	Medianamente Tóxico	50-2000	200-2000
III	Pouco Tóxico	>2000	>2000

Fonte: WHO, 2009.

3.2.5 Classificação quanto à Periculosidade Ambiental

No Brasil de acordo com o Decreto **nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002**, art. 7º, inciso II, cabe ao Ministério do Meio Ambiente realizar a avaliação ambiental, dos agrotóxicos, seus componentes e afins, estabelecendo suas classificações quanto ao potencial de periculosidade ambiental (BRASIL, 2015). Tal atribuição tem sido delegada ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), através do Decreto nº 6.099/07 a competência para realizar a análise, registro e controle de agrotóxicos, seus componentes e afins.

Para Avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental, são necessários estudos de propriedades físico-químicas, toxicidade para os variados organismos presentes na natureza, potencial de bioacumulação, de persistência e deslocamento (solo, ar ou água). Bem como, a capacidade de causar efeitos sobre a saúde, como mutações, câncer, doenças congênitas e riscos sobre a reprodução da fauna (REBELO, 2010). A seguinte classificação é adotada de acordo com Avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental, (Quadro 2).

Quadro 2: Potencial de periculosidade ambiental.

Classe I	Produto Altamente Perigoso
Classe II	Produto Muito Perigoso
Classe III	Produto Perigoso
Classe IV	Produto Pouco Perigoso

3.3 DESCRIÇÕES DOS PESTICIDAS ESTUDADOS

3.3.1 Carbofurano

O carbofurano (Tabela 2), 2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofurano-7-ilmetilcarbamato (CAS 1563-66-2), nome comercial Furadan, é um pesticida carbamato de ampla utilização na agricultura, classificado como inseticida, cupinicida, acaricida e nematicida. Ele é aplicado no solo para controle de pragas em uma variedade de culturas de campo, frutas e vegetais, como: algodão, amendoim, arroz, banana, batata, café, cana-de-açúcar, cenoura, feijão, fumo, milho, repolho, tomate e trigo. E também aplicado em sementes de algodão, arroz, feijão, milho e trigo (ANVISA, 2015).

Embora a eficácia do carbofurano seja reconhecida para o controle das pragas alvo e outras pragas, os casos de morbidade e mortalidade acidental em espécies não alvo têm sido bastante relatados. Nos Estados Unidos e na Europa o uso do pesticida carbofurano foi banido devido seus efeitos tóxicos e baixa seletividade ecológica, representando ameaça à sobrevivência de organismos não alvos (MOREIRA *et al*, 2015; CAMPOS-GARCIA *et al*, 2015). No Brasil, embora o uso do carbofurano esteja sendo reavaliado pelos órgãos competentes, ainda é legalmente comercializado em todo país (PESSOA *et al.*, 2011). Aproximadamente 60 toneladas deste pesticida são consumidas anualmente (CAMPOS-GARCIA, 2015).

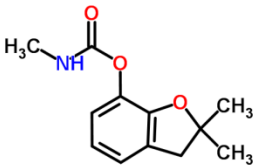
O carbofurano é moderadamente persistente no solo, seu tempo de meia-vida é geralmente de 30-117 dias, podendo variar de acordo com as condições ambientais, tipo solo, clima e outras condições. Este é altamente móvel em solos e tem alto potencial de contaminação das águas (WHO, 2004; FAO, 2000).

O principal mecanismo de ação do carbofurano, já conhecido, é a inibição da atividade enzima acetilcolinesterase (AChE), provocando o acúmulo da acetilcolina, um mediador químico necessário para transmissão dos impulsos nervosos, como já citado

anteriormente, a inibição desta enzima, presente em vertebrados e invertebrados, pode provocar danos ao sistema nervoso (COLOVIC *et al*, 2013).

A exposição aos carbofuranos representa diversos efeitos tóxicos indesejáveis à saúde humana, bem como ao ambiente. Numerosos estudos têm relatado toxicidade mais duradora para organismos aquáticos, como os peixes e invertebrados aquáticos. A alta toxicidade do carbofurano também foi registrada contra aves, abelhas e mamíferos (CAMPOS-GARCIA, 2015; NJOKU, 2015; PESSOA *et al*, 2011; HERNÁNDEZ-MORENO *et al*, 2011).

Tabela 2: Propriedades físicas e químicas do Carbofurano.

Características	Descrição
Nome comum	Carbofurano
IUPAC	2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-ylmethylcarbamate
Fórmula molecular	$C_{12}H_{15}NO_3$
Fórmula estrutural	
Peso molecular	221.252 g/mol
Grupo químico	Metilcabamato de benzofuranila
Classe	Inseticida, cupinicida, acaricida e nematicida
Classificação toxicológica	I – extremamente tóxico
Classificação de potencial de periculosidade ambiental	II – produto muito perigoso ao meio ambiente

Fonte: ANVISA, 2015; FMC, 2015; PUBCHEM, 2015.

3.3.2 2,4D

O pesticida 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético), CAS 94-75-7, é um herbicida do grupo químico ácido ariloxialcanóico (Tabela 3), amplamente utilizados para controlar o crescimento das plantas indesejáveis ou prejudiciais na produção agrícola, geralmente

chamados de ervas daninhas. Comparado com os demais pesticidas os herbicidas têm sido uma das substâncias químicas mais utilizadas no mundo (MARIN-MORALES *et al.*, 2013, GUZZELLA *et al.*, 2006).

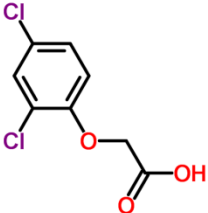
O 2,4-D tem sido amplamente comercializado desde 1940. No Brasil, o 2,4-D tem sido aplicado como herbicida, para controle de plantas infestantes nas culturas de arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagem, soja, sorgo e trigo, aplicado em plantio direto, pós-emergência da cultura e em plantas daninhas (MURCIA *et al.*, 2015; ANVISA, 2015).

O 2,4-D atua como regulador de crescimento do vegetal, em baixas concentrações funciona de modo semelhante ao hormônio natural das plantas, a auxina. No entanto, em altas concentrações o 2,4-D acumula-se em grande quantidade nos tecidos vegetais, provocando uma superestimulação do crescimento do vegetal o que resulta, conseqüentemente, na morte das plantas, sendo assim bastante utilizado como herbicida (AKSAKAL *et al.*, 2013; TAYEB, 2012).

A meia-vida do 2,4-D na água é geralmente entre 15 e 333 dias de acordo com as propriedades físico/químicas e condições ambientais (MURCIA *et al.*, 2015). Geralmente tem baixa solubilidade na água e mostrou-se ser um contaminante das águas subterrâneas no sul do Brasil (CATTANEO *et al.*, 2008). De um ponto de vista regulatório segundo as informações da Agencia Nacional de Vigilância Sanitária o 2,4-D apresenta-se como substância extremamente tóxica e perigosa ao meio ambiente (ANVISA, 2015).

Seu potencial efeito toxicológico sobre organismos não alvos tem sido um tema de extensa investigação. Vários estudos consideram o 2,4-D como um agrotóxico que apresenta riscos graves e irreversíveis para a saúde humana. A exposição pode provocar alterações metabólicas em peixes, redução significativa nas atividades de enzimas antioxidantes hepáticas, efeitos de desregulação endócrina os quais afetam seriamente a imunidade e o sistema endócrino, efeitos neurotóxicos, potencial efeito cancerígeno e mutagênico tem sido citado (KUBRAK *et al.*, 2013; LÓPEZ-GRANADA *et al.*, 2013; DENG, *et al.*, 2012; TAYEB *et al.*, 2010).

Tabela 3: Propriedades físicas e químicas do 2,4-D.

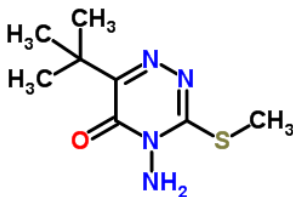
Características	Descrição
Nome comum	2,4-D (2,4-D)
IUPAC	(2,4-dichlorophenoxy) aceticacid
Fórmula molecular	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
Fórmula estrutural	
Peso molecular	221.037 g/mol
Grupo químico	Ácido ariloxialcanóico
Classe	Herbicida
Classificação toxicológica	I – extremamente tóxico
Classificação de potencial de periculosidade ambiental	III – produto perigoso ao meio ambiente

Fonte: NUFARM, 2015; CHEMSPIDER, 2015; ANVISA, 2015.

3.2.3 Metribuzim

O metribuzim, 4-amino-6-tert-butil-4,5-dihidro-3-metiltio-1,2,4-triazin-5-one (cas 21087-64-9), é um herbicida pertencente ao grupo químico das triazinonas (Tabela 4), comercializado pela Bayer como ingrediente ativo do produto SENCOR 480. Este é aplicado para o controle de ervas daninhas em pós e pré-emergência das plantações de aspargo, mandioca, soja, batata, café, cana de açúcar e tomate. E aplicado em pós-emergência das plantas infestantes na cultura de trigo. (ANVISA, 2015, BAYER, 2015).

Tabela 4: Propriedades físicas e químicas do Metribuzim.

Características	Descrição
Nome comum	Metribuzim
IUPAC	4-amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-one
Fórmula molecular	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS
Fórmula estrutural	
Peso molecular	214.29 g/mol
λ max. (nm)	294 ± 1,0 nm
Grupo químico	Triazinona
Classe	Herbicida
Classificação toxicológica	II – altamente tóxico
Classificação de potencial de periculosidade ambiental	II – produto muito perigoso ao meio ambiente

Fonte: BAYER, 2015; CHEMSPIDER, 2015; ANVISA, 2015.

O principal mecanismo de ação do herbicida metribuzim é a inibição da fotossíntese. Ele age especificamente bloqueando o transporte de elétrons, resultando na paralização de produção de NADPH (nicotinamida adenina dinucleótido fosfato) e ATP (adenosina trifosfato), moléculas responsáveis pela produção de energia química fundamental as reações fotossintéticas, provocando consequentemente um estresse oxidativo que leva a morte da planta (ANTONOPOULOU e KONSTANTINOU, 2014; LÓPEZ-PIÑEIRO *et al*, 2013).

O metribuzim pode contaminar as águas superficiais através da aplicação direta (aérea ou terrestre) e do escoamento superficial. Como outros pesticidas, o metribuzim pode contaminar sistemas aquáticos naturais devido ao seu potencial de escoamento da água de superfície ou de lixiviação de terra tratada ou de derrames acidentais (ANTONOPOULOU e KONSTANTINOU, 2014).

3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Novos métodos de tratamentos mais eficientes que visam minimizar ao máximo o impacto à natureza, baseando-se na degradação dos poluentes, mudando sua estrutura química para que se tornem substâncias mais facilmente degradáveis, inofensivas ou inertes, vem sendo desenvolvidos (BRITO, 2012).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são considerados tecnologias promissoras para reduzir uma gama de poluentes orgânicos encontrados nos corpos hídricos. Os quais são resistentes às tecnologias convencionais de tratamentos, como adsorção, coagulação, floculação e tratamento biológico, devido à alta estabilidade química e à baixa biodegradabilidade (CARRA *et al*; 2015; HEPONIEMI e LASSI, 2012).

Os POAs são processos físico-químicos caracterizados pela produção em grande quantidade de radicais livres hidroxilas ($\text{HO}^\bullet$), um dos oxidantes químicos mais reativos ($E^0 = 2,8\text{V}$), com reatividade menor apenas do que a do flúor ($E^0 = 3,03\text{V}$), Tabela 5. Devido ao seu elevado potencial de oxidação e baixa seletividade de reação, são capazes de promover a degradação de uma grande variedade de compostos químicos orgânicos encontrados em efluentes aquosos, capazes de levar à completa ou parcial oxidação destes transformando-os em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O), e sais inorgânicos, caracterizando-se, portanto, como um processo ambientalmente limpo (BAIRD, 2012; ANTONOPOULOU e KONSTANTINOU, 2014).

Tabela 5: Potencial redox de alguns agentes oxidantes.

Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila, HO [•]	2,8
Ozônio, O ₃	2,07
Peróxido de hidrogênio, H ₂ O ₂	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36

Estes radicais podem ser gerados através de vários processos, os quais devem ser escolhidos de acordo com a especificidade do tratamento requerido. Os principais processos de geração de radical hidroxila incluem reações com agentes oxidantes, tais como: peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (GAMAL EL DIN *et al.*, 2013), ozônio (O₃) (SUZUKI *et al.*, 2015), absorção de luz por um semicondutor, como dióxido de titânio (TiO₂) (ANTONOPOULOU, 2014) e Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) (BABA *et al.*, 2015). Estes processos podem ocorrer na presença ou na ausência de radiação ultravioleta (UV) para ativar os reagentes químicos (GOUVÊA *et al.*, 2014).

Os POAs, portanto, compreendem diversos métodos que podem ser convencionalmente classificados como processos homogêneos ou heterogêneos, dependendo se o catalisador encontra-se dissolvido na fase aquosa, representando uma única fase ou se fazem uso de metais fotoativos, a exemplo do dióxido de titânio (TiO₂), entre outros (Tabela 6). Estes processos podem ser utilizados isoladamente ou em combinação, resultando em diferentes tratamentos (RIBEIRO *et al.*, 2015; LOURES *et al.*, 2013).

Tabela 6: Classificação de Processos Oxidativos Avançados.

Processos	Sistema Homogêneo	Sistema Heterogêneo
Com Irradiação	H ₂ O ₂ /UV	Fotocatálise Heterogênea
	O ₃ /UV	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	TiO ₂ /UV
	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV (foto-Fenton)	
Sem Irradiação	O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /CATALISADOR
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	

Fonte: (POYATO *et al.*, 2010)

Os processos homogêneos são caracterizados pela interação entre o reagente químico e o composto alvo. O processo heterogêneo depende da adsorção do reagente e dessorção do produto que ocorre no sítio ativo da superfície do catalisador. De acordo com método utilizado para gerar radicais hidroxilas, o POA pode ser classificado em processo químico, eletroquímico, sono-químico e processo fotoquímico (BABUPONNUSAMI *et al.*, 2014).

Os POAs apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar os seguintes aspectos principais (LOURES *et al.*, 2013):

- Potencial capacidade de mineralização dos poluentes e/ou transformação química;
- Destruição de compostos resistentes a outros tratamentos, tais como processos biológicos;
- Pode ser utilizado em combinação com outros processos para pré ou pós-tratamento;
- Apresenta alto poder de oxidação;
- Ativação em situ;
- Usualmente não gera lodo, o que dispensa um processo de tratamento ou disposição.

No entanto, como outros processos, os POAs não podem ser aplicados de forma indiscriminada. Existem algumas condições que limitam sua funcionalidade, como (LOURES *et al.*, 2013):

- controle operacional de pH, concentração de contaminante e oxidante;
- nem todo processo é compatível com a necessidade comercial ou industrial;
- restrição para condições com alta concentração de contaminante.

3.4.1 Fotólise direta

A fotólise é a interação direta da irradiação ultravioleta (UV) com os contaminantes orgânicos. A reação é capaz de provocar a decomposição química da molécula quando um fóton de luz é absorvido. Para que esta reação ocorra é necessário que a energia do fóton absorvido seja maior que a energia de ligação a ser quebrada.

A partir da absorção de um fóton a energia interna da molécula é modificada, tais moléculas podem sofrer ruptura homolítica, heterólise ou fotoionização, como mostrado na Figura 7. Na maioria dos casos ocorre uma transição eletrônica dos elétrons de valência a níveis mais energéticos, podendo resultar na degradação dos compostos mais fotoreativos (REDDY e KIM, 2015; ORELLANA-GARCÍA *et al.*, 2014).

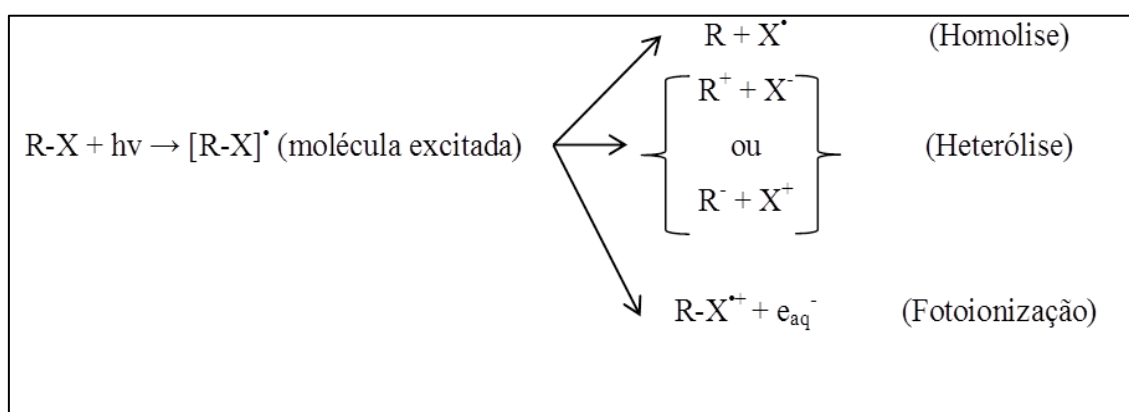


Figura 7 - Possíveis caminhos de degradação via fotólise.

Adaptado de REDDY and KIM, 2015.

A faixa espectral UV abrange de 1 até 380 nm, esta pode ser dividida em cinco regiões (ZOSCHKE, 2014): UV-A (380-315 nm); radiação UV-B (315-280 nm); radiação UV-C (280-200 nm); vácuo por meio de UV (VUV) (200-100 nm) e UV extremo (<100nm). A eficiência do processo de degradação fotoquímica depende da eficiência do foto-reator bem como de condições ambientais tais como medida de profundidade de coluna de água, turbidez, temperatura, pH, tempo de exposição, entre outros fatores podem afetar a eficiência do processo de degradação fotoquímica (FATTA-KASSINOS *et al.*, 2011).

3.4.2 Sistema UV/H₂O₂

O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é um oxidante químico bastante reativo. Em combinação com radiação ultravioleta, este processo apresenta grande potencial para a destruição de uma vasta gama de contaminantes orgânicos persistentes (SHARMA *et al*, 2015). Através da irradiação com a luz ultravioleta o H₂O₂ é ativado e sofre uma fotólise gerando dois radicais hidroxila (HO•) pela absorção de fótons, como mostrado na equação 1, (LEGRINI *et al*, 1993).



De acordo com Legrini *et al.* (1993), uma vez gerados os radicais hidroxilas, estes podem reagir com moléculas orgânicas através de reações de *abstração de hidrogênio* (Equação 2). Esta reação causa a remoção do átomo de hidrogênio e geram radicais orgânicos que, por *adição de oxigênio* rapidamente se ligam ao oxigênio molecular e geram radicais peróxidos (Equação 3). Outro mecanismo de degradação oxidativa é o de *transferência de elétrons* para radicais hidroxilas (Equação 4). A ocorrência de uma reação ou outra depende de vários fatores, entre os quais a concentração do contaminante orgânico, bem como a sua elevada resistência, pH e tempo de reação (LOURES *et al.*, 2013). Nas seguintes reações, R é usado para descrever compostos orgânicos.



Dois radicais também podem se recombinar voltando à formação da molécula de H₂O₂, Equação 5, (VILHUEM *et al*, 2009).



A concentração inicial do peróxido de hidrogênio está relacionada com a taxa de degradação, ou seja, um aumento na concentração do H₂O₂ leva à formação de mais

radicais hidroxilas, reagindo com a molécula alvo. No entanto, deve ser enfatizado que a taxa de degradação tem um limite, para concentrações de H₂O₂ muito altas e com altas concentrações de HO•, acontecem reações competitivas atuando como um sequestrador de radicais hidroxilas (HO•), consumindo a formação destes e reduzindo assim a eficiência do processo de oxidação (AUTIN, 2012; ALPERT, 2010; LINDEN, 2008).

O processo de fotólise com o H₂O₂ tem sido utilizado na degradação de diversos contaminantes, como carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno, cafeína, entre outros. GAMAL EL DIN *et al.* (2013), verificaram que as taxas de oxidação são significativamente otimizadas no tratamento com adição de H₂O₂, promovendo assim melhor degradação dos compostos. SHARMA *et al* (2015) verificaram que a presença do H₂O₂ contribuiu acelerando a reação de degradação do Bisfenol A, um desregulador endócrino, bastante utilizados na fabricação de tintas e policarbonatos.

3.2 Sistema Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)

O processo de oxidação baseado em reagentes Fenton é um método bastante eficiente na degradação de poluentes orgânicos tóxicos e não-biodegradáveis (CHEN *et al.*, 2015). O processo é baseado na formação de radicais HO• produzidos a partir da reação da mistura de H₂O₂ e um catalisador de ferro. Para degradação de contaminantes orgânicos mais persistentes o processo Fenton é mais indicado.

De acordo com o mecanismo clássico, a geração do radical HO• no processo Fenton se dá através da reação de decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) pelos íons ferrosos (Fe²⁺) (OTURAN *et al.*, 2011), Equação 6:



A eficiência do processo de degradação do reagente de Fenton depende do pH, variável importante para que a decomposição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) seja eficaz e para que a produção de (HO•) seja máxima, para isso é necessário que o meio reacional seja ácido. O pH ótimo para um melhor rendimento oxidativo apresenta um valor em torno de 3 (três) (BENATTI *et al.*, 2012; HEPONIEMI *et al.*, 2012).

De acordo com Oturan (2011), a geração de HO• envolve uma sequência complexa de reação em meio aquoso, sendo que a reação de Fenton pode ser catalisada na presença

de excesso de H_2O_2 . O H_2O_2 é degradado através do Fe^{3+} e gera novamente radicais hidroxilas, de acordo com as reações, Equação 7-9:



No entanto a reação de redução, Equação 7, é mais lenta que a reação de oxidação (Equação 6), o que resulta numa diminuição da reação de Fenton após a conversão inicial de Fe^{2+} para Fe^{3+} , necessitando a adição de quantidades relativamente maiores de Fe^{2+} para degradar os poluentes de interesse (MACKULEK *et al*, 2012).

Uma das principais desvantagens do processo Fenton é que a geração de íons férricos (Fe^{3+}), Equação 6, resulta na formação (de resíduos) de sais de ferro, o que necessita ser separado e eliminado posteriormente, provocando consequente aumento nos custos de operação. Além disso, a presença de várias reações, Equação 10-12, consome o radical $\text{HO}^\bullet$ produzido pela reação de Fenton (Equação 6) (BENATTI *et al.*, 2012; OTURAN *et al.*, 2011):

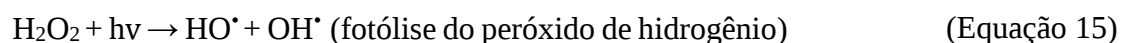
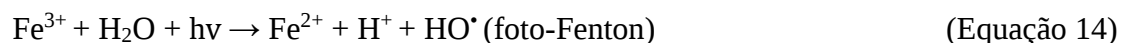


3.4.4. Processo foto-Fenton (UV/ Fe^{2+} / H_2O_2)

O processo que combina a aplicação de radiação ultravioleta (UV) a uma reação de Fenton é chamado Foto-Fenton. O processo foto-Fenton é basicamente a reação de Fenton com maior eficiência de oxidação, pois a fotólise contribui para aumentar a velocidade na produção de $\text{OH}^\bullet$, espécie responsável pela degradação dos poluentes orgânicos (ALALM *et al.*, 2015).

O sistema foto-Fenton surgiu com o objetivo de melhorar a eficiência dos processos Fenton, a fim de reduzir a adição de reagente químico utilizado, evitando a formação de resíduos do processo Fenton e reduzindo os custos operacionais do processo (ROCHA, 2013; OTURAN *et al.*, 2011).

O processo foto-Fenton é fotoativo no UV e perto do espectro visível até 560 nm. Sob essa faixa de irradiação, ocorre a fotoredução de Fe^{3+} a Fe^{2+} o qual reage posteriormente com peróxido de hidrogênio, produzindo adicionalmente radical $\text{HO}^\bullet$ (CARRA *et al.*, 2015), (Equação 13-14). A formação de radical $\text{HO}^\bullet$ também ocorre através da fotólise de peróxido de hidrogênio (Equação 15).



Diversas pesquisas envolvendo foto-Fenton no tratamento de muitos poluentes têm sido desenvolvidas, tais como pesticidas (CHEN *et al.*, 2015), contaminantes orgânicos (ROCHA, 2013), fenol (RAD *et al.*, 2015), fármacos (ALALM *et al.*, 2015), entre outros.

Uma das principais vantagens no final do processo foto-fenton é a compatibilidade ambiental dos reagentes, algum resíduo de peróxido de hidrogênio que não foi consumido no processo é espontaneamente decomposto em H_2O e O_2 . O Fe^{2+} restante pode ser eliminado através do aumento do pH da solução.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados no trabalho experimental e a metodologia empregada a fim de avaliar a eficiência da degradação fotoquímica dos pesticidas estudados, através das lâmpadas UV-germicida e lâmpadas de UV-LED.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Carvão Ativado (LCA) do Centro de Tecnologia (CT) e Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza (CCEN) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

4.1 Delineamento Experimental

4.1.1 Reagentes

Foram utilizados os diferentes pesticidas metribuzim, 2,4-D e carbofurano para os testes de fotodegradação. Peróxido de hidrogênio (30% m/m), sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), da marca Dinâmica, com massa molar de $278 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ e grau de pureza de 99 - 101,0%; ácido sulfúrico (H_2SO_4), hidróxido de sódio (NaOH). Todas as soluções foram preparadas com água deionizada.

4.1.2 Fotoreator

Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente. Os experimentos de degradação fotoquímica dos pesticidas 2,4-D, metribuzim e furadan foram realizados em um reator fotoquímico retangular constituído por aço inox, com dimensões de: 10 cm (altura) x 29 cm (largura) x 37 cm (comprimento). Na parte superior-central no lado interno do reator foram acopladas lâmpadas tubulares de radiação ultravioleta (UV) do tipo UV-germicida de vapor de mercúrio ($\approx 254 \text{ nm}$) e UV-LED ($\approx 395 \text{ nm}$), utilizadas de modo alternado nos experimentos. O sistema do reator foi fechado para evitar interferências externas do ambiente e o seu interior foi revestido com papel alumínio a fim de otimizar a eficiência da radiação interna. O reator operou em sistema de bancada. O esquema do fotoreator e o sistema experimental são apresentados

na Figura 8. Foram usados quatro sistemas de degradação: UV, H_2O_2 , UV/ H_2O_2 e foto-Fenton.

4.1.3 Tratamento com Peróxido de Hidrogênio

Os experimentos testaram diferentes dosagem do peróxido de hidrogênio na degradação dos pesticidas a fim de encontrar a melhor dose-resposta do oxidante. As concentrações utilizadas foram: 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L e 40 mg/L de H_2O_2 . A fim de verificar a oxidação direta do H_2O_2 sob os analitos estudados foi realizado um ensaio ao abrigo da luz, durante 30 e 60 dias. Os ensaios com irradiação UV foram realizados durante 180 minutos, coletadas em intervalos de tempo pré-estabelecidos, de 15 min. A solução foi mantida a temperatura ambiente. Todos os experimentos foram realizados em triplicata e os valores médios são apresentados.

4.1.4 Tratamento com Fenton e processo foto-Fenton

O tratamento com foto-fenton foi conduzido com base nos resultados dos experimentos de UV/ H_2O_2 . A definição da melhor relação entre os reagentes ($[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}_2^+]$) foi escolhida de acordo com a literatura (CASTRO *et al*, 2011), verificou-se a relação 5 e 1. A fim de evitar a precipitação de ferro, foi necessário à acidificação da solução, o pH da solução foi ajustado manualmente para aproximadamente 3,0 com adição do ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Para os ensaios fotocatalíticos com Fenton, a concentração do pesticida utilizada foi de 10 mg/L. Em seguida adicionou-se $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (correspondendo a uma concentração de 8 mg/L), a homogeneidade da solução foi mantida por meio de um agitador magnético, e logo após foi adicionado o peróxido de hidrogênio (correspondendo a uma concentração de 40 mg/L). As amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-estabelecidos, entre 0 e 180 minutos. A solução foi mantida a temperatura ambiente. Após os intervalos determinados, a fim de avaliar o processo de degradação, a reação foi interrompida pelo ajuste do pH para aproximadamente 10, com adição de hidróxido de sódio (NaOH). Todos os experimentos foram realizados em triplicata e os valores médios são apresentados.

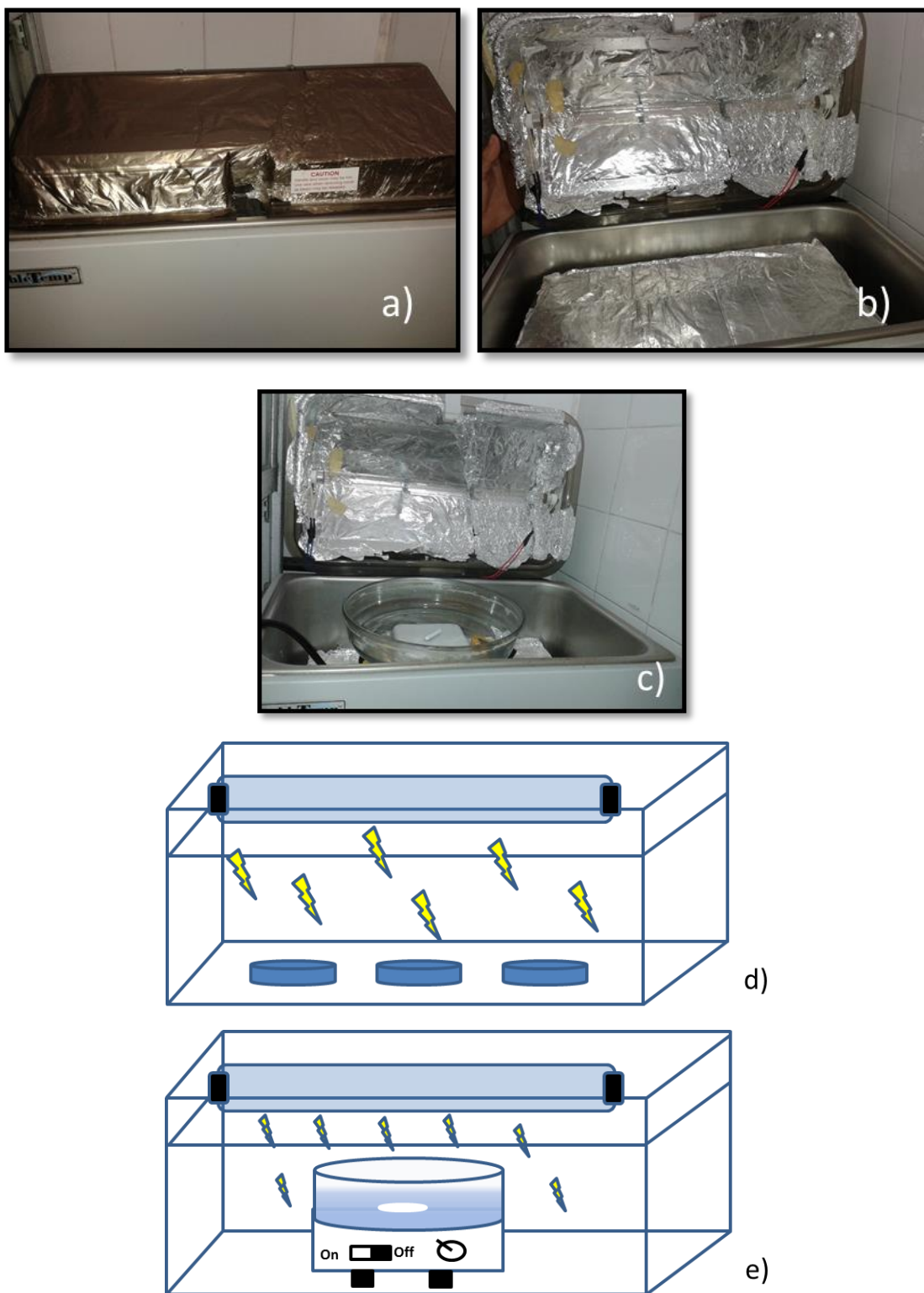


Figura 8 - Imagem externa do fotoreator (a); imagem interna do fotoreator adaptado para teste UV/H₂O₂ (b); imagem interna do reator adaptado para o teste UV/Fe²⁺/H₂O₂ (c); representação esquemática do reator com placa de Petri utilizado no teste UV/H₂O₂ (d) e representação esquemática do reator com agitador magnético para teste Foto-Fenton (e).

4.1.5 Análise da degradação dos pesticidas

Inicialmente os comprimentos de onda de máxima absorbância dos respectivos pesticidas foram determinados através do método espectrofométrico para varredura de comprimento de onda (λ), onde foi possível obter o espectro completo de cada pesticida na faixa de 190 nm a 1100 nm, o instrumento utilizado foi um espectrofotômetro UV-Visível (modelo UVmini-1240 Shimadzu).

O pico máximo de absorção foi determinado e assim todas as medidas de absorbância nos experimentos de atividade fotocatalítica foram determinadas nesse comprimento de onda.

Em seguida, as curvas de calibração foram construídas, usando uma solução com concentração conhecida dos pesticidas, para que os resultados de absorbância das amostras coletadas para vários tempos de irradiação pudessem ser convertidos diretamente em valores de concentrações correspondentes. A curva de calibração mostrou um bom ajuste entre absorção e concentração do pesticida.

A concentração remanescente dos pesticidas foi determinada através do método analítico de espectrofotometria de absorção. Usando este método, a porcentagem de remoção pode ser estimada a partir das absorbâncias medidas segundo a Equação 16:

$$Remoção (\%) = \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \times 100 \quad (\text{Equação 166})$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante os estudos sobre a degradação de diferentes pesticidas usando POAs. Foram avaliados a influência dos seguintes processos oxidativos UV, H_2O_2 , UV/ H_2O_2 e foto-Fenton, o tempo de reação e tipo de lâmpada. Também foi avaliada a influência da concentração de cada um fotocatalisador.

5.1 Resultado experimental

5.1.1 Teste de estabilidade

Com a finalidade de avaliar o potencial de degradação dos diferentes pesticidas na ausência de irradiação UV, com adição de H_2O_2 e sem adição, as amostras foram guardadas ao abrigo da luz durante o prazo de 30 até 60 dias. Foram realizados os experimentos com concentração inicial de 10 mg/L dos pesticidas e adição de diferentes concentrações de H_2O_2 (5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L e 40 mg/L).

A partir dos resultados obtidos por meio de análises espectroscópicas não foi possível detectar a diminuição da concentração inicial dos pesticidas guardado ao abrigo da luz. Os resultados também indicam que o uso de H_2O_2 isoladamente não proporcionou nenhum efeito degradativo, nas circunstâncias testadas.

Dessa forma, pode-se considerar desprezível a remoção dos pesticidas nos experimentos com ausência de radiação UV, frente adição do oxidante. Dados experimentais estão dispostos na Tabela A.1 e A.2 (Apêndice).

5.1.2 Fotólise UV direta

A fotólise UV direta dos pesticidas em solução aquosa foi realizada para avaliar a influência da fotólise na degradação temporal do pesticida. As figuras 9, 10 e 11 mostram os resultados obtidos a partir da aplicação de irradiação UV na degradação de cada pesticida utilizando-se concentração inicial de 10 mg/L dos pesticidas.

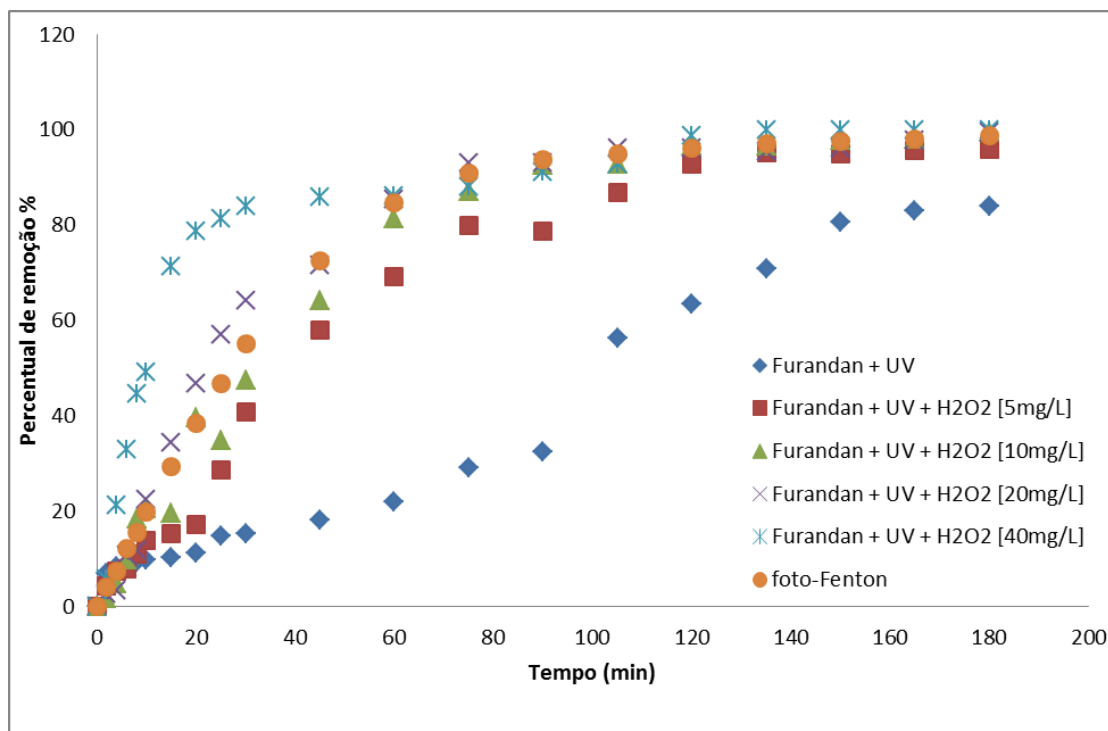


Figura 9 - Percentual de degradação do pesticida furandán no processo de fotólise direta (UV), UV/H₂O₂ e foto-Fenton versus tempo.

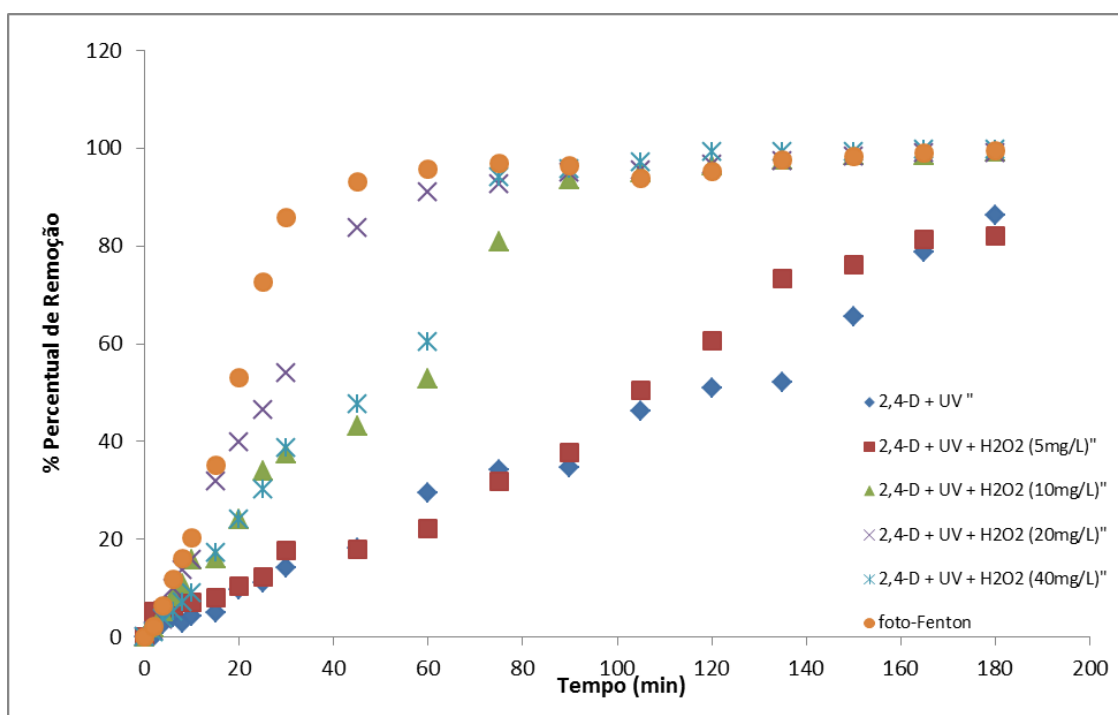


Figura 10 - Percentual de degradação do pesticida 2,4-D no processo de fotólise direta (UV), UV/H₂O₂ e foto-Fenton versus tempo.

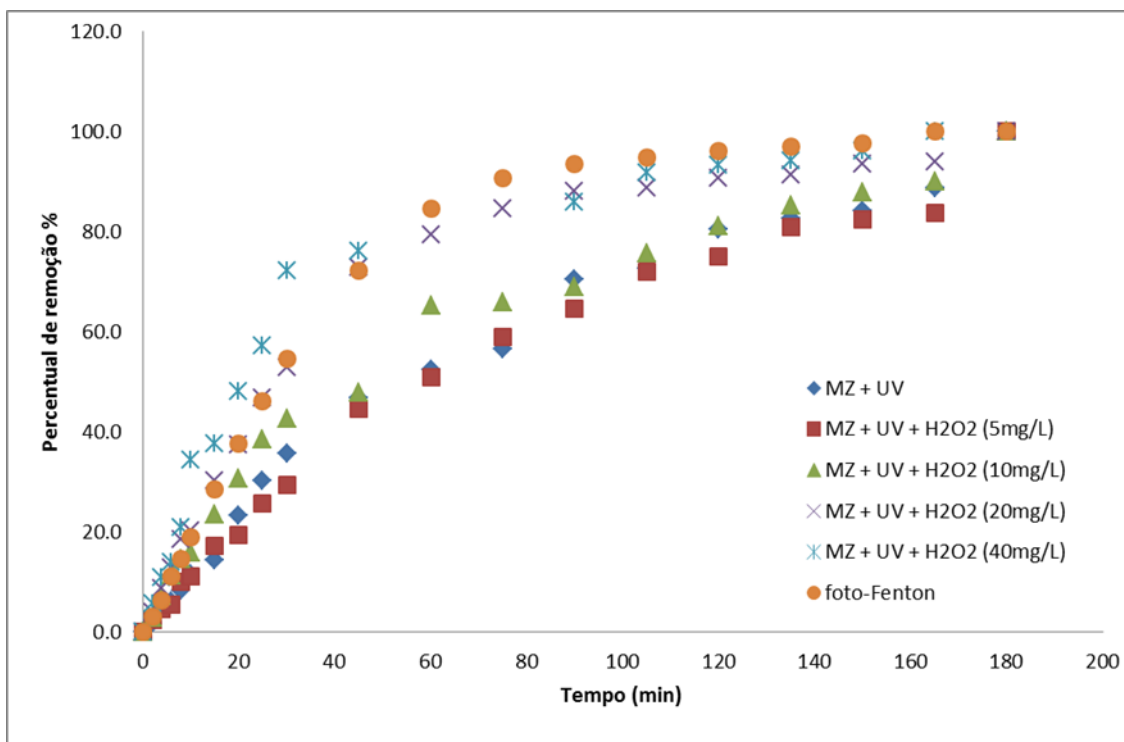


Figura 11 - Percentual de degradação do pesticida metribuzin no processo de fotólise direta (UV), UV/H₂O₂ e foto-Fenton versus tempo.

De acordo com as figuras 9, 10 e 11 observa-se que as concentrações (C/C_0) dos pesticidas diminuíram em função do tempo de irradiação. Os resultados da exposição após irradiação UV mostram que a fotólise UV exerce uma importante função na degradação destes pesticidas. Durante a evolução gradativa do tempo de irradiação, 60, 120 e 180 min, é crescente a redução. A remoção de mais de 80% pode ser alcançada para os diferentes pesticidas após 180 min de exposição.

5.1.3 Fotólise UV/ H₂O₂

Os efeitos de diferentes quantidades de peróxido de hidrogênio na degradação do 2,4-D em combinação com radiação ultravioleta foram testadas. Realizou-se um estudo sistemático onde variou as dosagens do H₂O₂, com o intuito de definir a melhor concentração de H₂O₂ para o processo UV/H₂O₂. Manteve-se constantes as concentrações dos pesticidas, 10 mg/L. As concentrações de H₂O₂ utilizadas foram as seguintes 5, 10, 20 e 40 mg/L. Nas figuras 9, 10 e 11 são apresentados os valores em percentuais de remoção dos pesticidas para cada dosagem estudada.

Como pode ser observado, os resultados indicam que quando a concentração do oxidante H_2O_2 aumenta há um incremento na eficiência de degradação dos pesticidas e o aumento da concentração do oxidante influencia no tempo da degradação. Isto é devido ao fato que mais radicais hidroxilas podem ser produzidos no sistema UV/ H_2O_2 para concentrações mais elevadas de H_2O_2 , a taxa de geração de radicais hidroxilas é maior pois mais UV é absorvido por H_2O_2 (GAMAL EL DIN *et al*, 2013; STOYTCHEVA, 2011). No entanto, altas concentrações de radicais hidroxilas reagem com o excesso de H_2O_2 para produzir radicais peroxil, atuando como um sequestrador de radicais hidroxilas ($\text{HO}^\bullet$), consumindo a formação destes, reduzindo assim a eficiência do processo de oxidação, de acordo com a Equação 17.



Na Fig. 8 e 10, correspondente a degradação do pesticida Furadan e Metribuzin, observa-se que foi alcançada uma degradação de mais de 50% depois de 20 min de reação utilizando-se uma concentração de 40 mg/L de H_2O_2 . Por outro lado, o pesticida 2,4-D foi menos reativo para a concentração de 40 mg/L de H_2O_2 , alcançando mais de 50% de remoção após 60 min de reação utilizando-se a concentração de 20 mg/L de H_2O_2 , Figura 10. Nota-se que os pontos referentes ao experimento UV/ H_2O_2 com 40 mg/L oscilam lentamente quando comparado com o sistema UV/ H_2O_2 com 20 mg/L de H_2O_2 . Uma explicação para este baixo desempenho inicial pode ser atribuída à alta concentração de peróxido de hidrogênio que provavelmente afetou o processo de maneira negativa, provocando um efeito inibidor que retarda a degradação, tornando assim o processo de degradação inicial do 2,4-D mais lento. No entanto, embora mais lento no início, após 120 min é possível observar um aumento acelerado para o sistema UV/ H_2O_2 [40 mg/L] (Tabela, D1). A partir de 180 min de reação os resultados indicam um percentual de remoção de 99,84%.

Pode-se verificar que o tratamento UV combinado com H_2O_2 proporcionou maior eficiência quando comparado com UV fotólise exclusivamente, para os mesmos intervalos de tempo 60, 120 e 180 min, Figura 9, 10 e 11.

5.1.4 UV/Fe²⁺/H₂O₂ (foto-Fenton)

O processo de foto-Fenton, UV/H₂O₂ combinado com Fe²⁺ também foi aplicado para investigar a degradação dos pesticidas, utilizou-se as concentrações de 50 mg/L de H₂O₂ e 10 mg/L de Fe²⁺. De acordo com Ribeiro *et al* (2015), é esperado que o processo de foto-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂) seja mais eficiente que UV fotólise e UV/H₂O₂. Este melhor desempenho pode ser atribuído à geração rápida de maior quantidade de radicais hidroxilas, promovendo assim uma maior degradação. Durante o experimento o pH foi ajustado para aproximadamente 3 para otimizar a atividade do processo foto-Fenton, de forma que o ferro não precipitasse.

A Figura 9 mostra o efeito do processo UV/Fe²⁺/H₂O₂ e indica que a presença do íon Fe²⁺ não apresentou contribuição significativa para a remoção do pesticida furadan. O processo apresentou percentuais de remoção de 78,2% para 60 min; 88,9% para 120 min e 98,3% para 180 min. Porém, é possível verificar que o efeito do processo UV/Fe²⁺/H₂O₂ na remoção do furadan não foi mais eficiente que o processo UV/H₂O₂. Ou seja, de acordo com os resultados atingidos, a adição do Fe²⁺ não apresentou vantagens.

Como pode ser observada na Figura 10, a presença do íon Fe²⁺ quando usado em combinação com UV/H₂O₂ contribuiu de forma significativa na degradação do 2,4-D. O processo UV/Fe²⁺/H₂O₂ apresentou o melhor desempenho na remoção do pesticida 2,4-D, apresentando 95% de remoção, a partir de uma concentração inicial de 50 mg/L, durante os primeiros 60 min de experimento.

Como pode ser observado na Figura 11 o procedimento de fotodegradação mediante o processo foto-Fenton não apresentou influência na degradação do pesticida metribuzim quando comparado ao processo de fotólise UV/H₂O₂ utilizando uma concentração de 40 mg/L de H₂O₂. O percentual de remoção em ambos os casos é bem semelhante, indicando que a adição do catalisador de ferro ao sistema não proporcionou melhoras na degradação.

5.2 Estudo cinético

O estudo da cinética foi realizado a fim de avaliar a velocidade de fotodegradação do metribuzim via UV, UV/H₂O₂ e foto-Fenton, foi assumido que a velocidade de degradação é diretamente proporcional à concentração do reagente e desse modo foram calculados as constantes de taxa cinética de ordem zero, pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, cujas equações estão apresentadas a seguir:

$$[C]_0 - [C] = k_0 \times t \quad (\text{Equação 18})$$

$$\ln \frac{[C]_t}{[C]_0} = k_0 \times t \quad (\text{Equação 19})$$

$$\frac{1}{[C]_t} - \frac{1}{[C]_0} = k_0 \times t \quad (\text{Equação 20})$$

onde C₀ (mg/L) e C (mg/L) representam a concentração inicial no tempo = 0 e no tempo t, respectivamente; k₀ é a constante da velocidade observada e t é o tempo de degradação.

5.2.1 Cinética de degradação do metribuzim

Os valores da constante de taxa cinética de degradação do metribuzim foram obtidos comparando-se os coeficientes de determinação (R²), através da regressão linear dos dados experimentais, gerado pelas representações gráficas. O modelo foi selecionado a partir dos melhores valores de coeficientes de determinação (R²). Neste modelo as taxas de formação dos subprodutos não foram analisadas, pois foi considerada apenas a degradação do pesticida, o metribuzim.

As constantes de velocidades cinéticas calculadas e os respectivos coeficientes de determinação são apresentados na Tabela 7. Os resultados mostram que em todos os casos a degradação do metribuzim seguiu uma tendência de pseudo-primeira ordem. Apresentando maiores valores de R² (0,95-0,99) quando comparado com a cinética de ordem zero R² (0,78-0,94) e de pseudo-segunda ordem (0,87-0,96), uma vez que a velocidade é dependente da concentração dos reagentes. A cinética de degradação foi avaliada através do acompanhamento da concentração de metribuzim em relação ao tempo de fotodegradação, Figura 12.

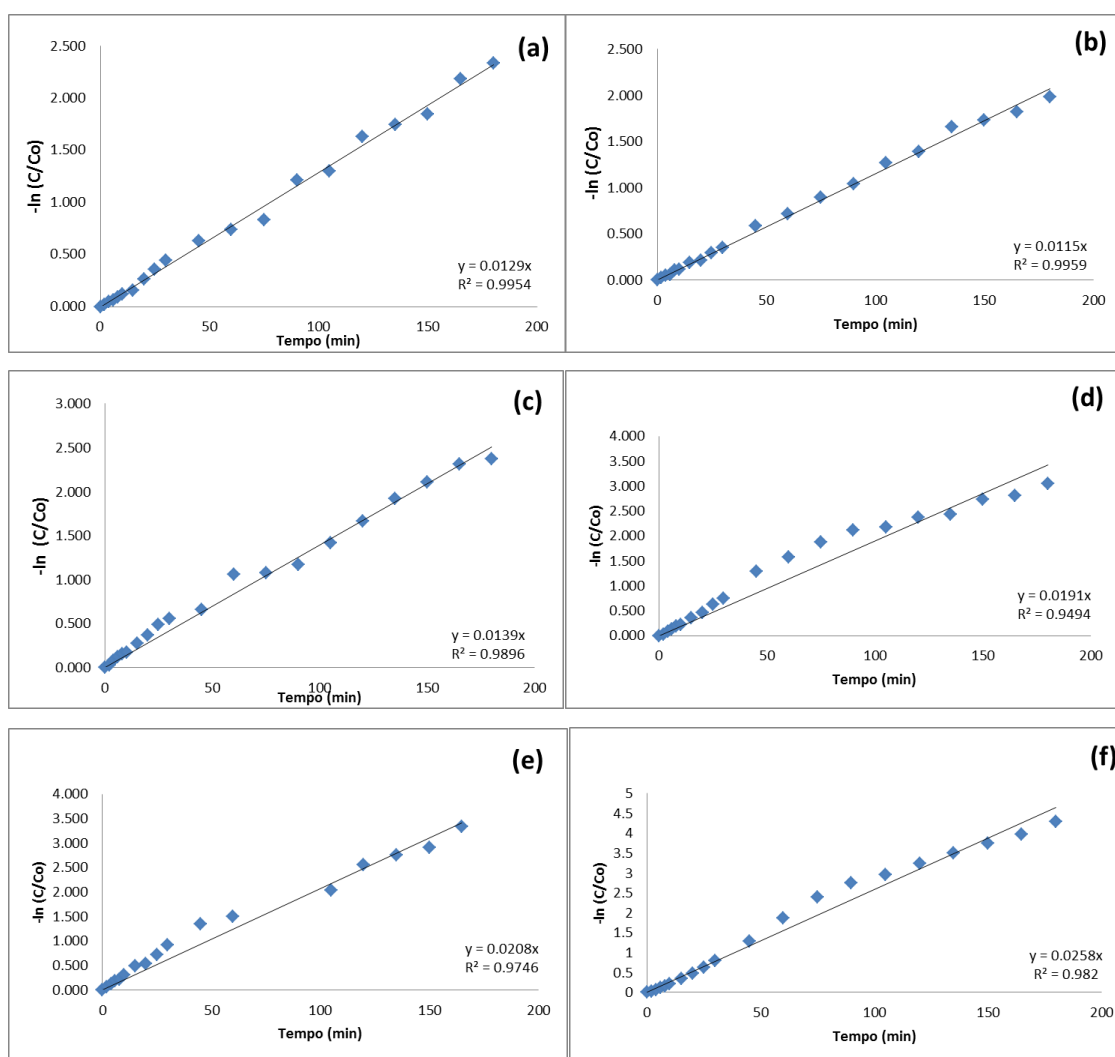


Figura 12 - Ajuste linear de equação de primeira ordem para a cinética de degradação via fotólise UV de metribuzim (a), UV/H₂O₂ 5 mg/L de H₂O₂ (b), 10 mg/L de H₂O₂ (c), 20 mg/L de H₂O₂ (d), 40 mg/L de H₂O₂ (e) e foto-Fenton [40 mg/L de H₂O₂ + 8 mg/L de Fe²⁺] (f).

A partir da Tabela 7 pode se observar que a constante cinética para o processo de fotólise UV obedece ao comportamento de pseudo-primeira ordem, com valor da constante cinética igual a $1,29 \times 10^{-2}$ e coeficiente de determinação estatisticamente significativo. A combinação UV e H₂O₂ resultou em maiores valores de constante de cinética a partir da adição de 10 mg/L de H₂O₂ com k igual $1,39 \times 10^{-2}$.

Tabela 7: Constantes cinéticas de pseudo-ordem de fotodegradação do metribuzim (k) e respectivos coeficientes de determinação (R^2) obtidos a partir dos gráficos da figura 12.

Processos	Ordem zero		Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem	
	k	R^2	k	R^2	K	R^2
UV	0,0529	0,93	0,0129	0,99	0,0044	0,91
UV/H ₂ O ₂ (5 mg/L)	0,0508	0,94	0,0115	0,99	0,0032	0,96
UV/H ₂ O ₂ (10 mg/L)	0,0514	0,90	0,0139	0,99	0,0049	0,96
UV/H ₂ O ₂ (20 mg/L)	0,053	0,80	0,0191	0,95	0,01	0,96
UV/H ₂ O ₂ (40 mg/L)	0,055	0,78	0,0208	0,97	0,0146	0,91
UV/ Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	0,295	0,80	0,0258	0,98	0,063	0,88

Analisando os resultados dos experimentos com UV/H₂O₂ na Tabela 7 e Figura 13 pode se verificar que a constante cinética (k) de degradação do metribuzim aumenta linearmente, de forma positiva, em conformidade com o aumento da concentração de H₂O₂ de $1,15 \times 10^{-2}$ para $2,08 \times 10^{-2}$. Estes resultados mostram que o aumento da concentração de H₂O₂ contribui para a degradação do metribuzim.

O efeito do processo UV/Fe²⁺/H₂O₂ na degradação do metribuzim também foi analisado. A constante cinética deste processo para degradação do metribuzim apresenta um coeficiente de determinação (R^2) alto de 0,98 (Tabela 7). Comparando a constante cinética deste processo e o UV/H₂O₂, na concentração de 40 mg/L de H₂O₂, a adição de Fe²⁺ contribui para o aumento da velocidade de degradação, k com valor de $2,08 \times 10^{-2}$ a $2,58 \times 10^{-2}$,

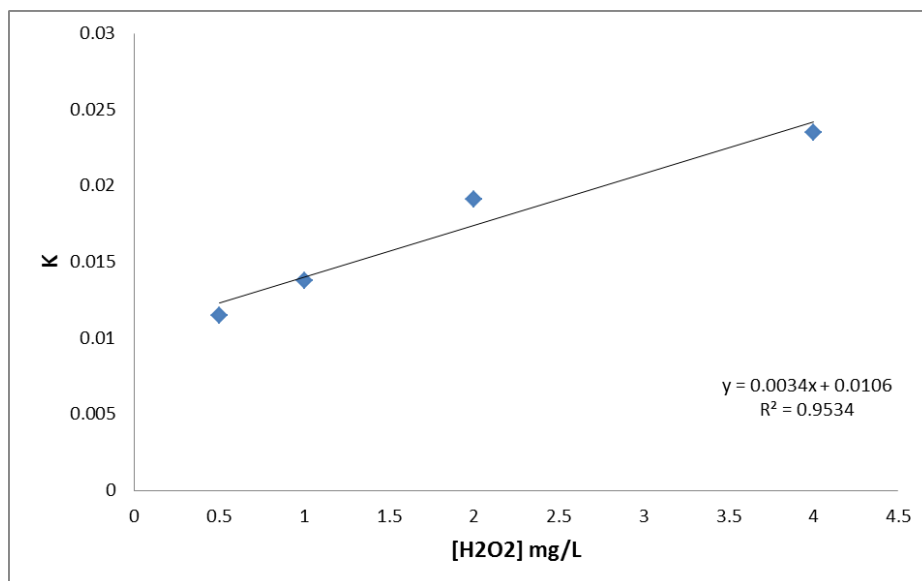


Figura 13 - Gráfico de valores das constantes cinéticas em função da concentração de H_2O_2 baseado no processo de degradação do metribuzim via UV/ H_2O_2 .

5.2.2 Cinética de degradação do furadan

As cinéticas de degradação do furadan foram obtidas através das equações 18, 19 e 20. Foram geradas as representações gráficas, obtidas através da regressão linear dos dados experimentais, juntamente com suas respectivas constantes cinéticas (k) e coeficientes de determinação (R^2).

Foi selecionada a melhor reta obtida com os maiores valores de coeficientes de determinação (R^2). Neste modelo as taxas de formação dos subprodutos não foram analisadas, pois foi considerada apenas a degradação do pesticida furadan em função do tempo.

A Tabela 8 apresenta as constantes de velocidades cinéticas e os respectivos coeficientes de determinação. Nesta tabela pode se constatar que todos os experimentos de degradação de furadan seguiram uma tendência de pseudo-primeira ordem apresentando maiores valores de R^2 (0.82-0.98) quando comparado com a cinética de ordem zero R^2 (0.58-0.97) e de pseudo-segunda ordem (0.33-0.82). A cinética de degradação foi avaliada através do acompanhamento da concentração de furadan em relação ao tempo de fotodegradação Figura 14.

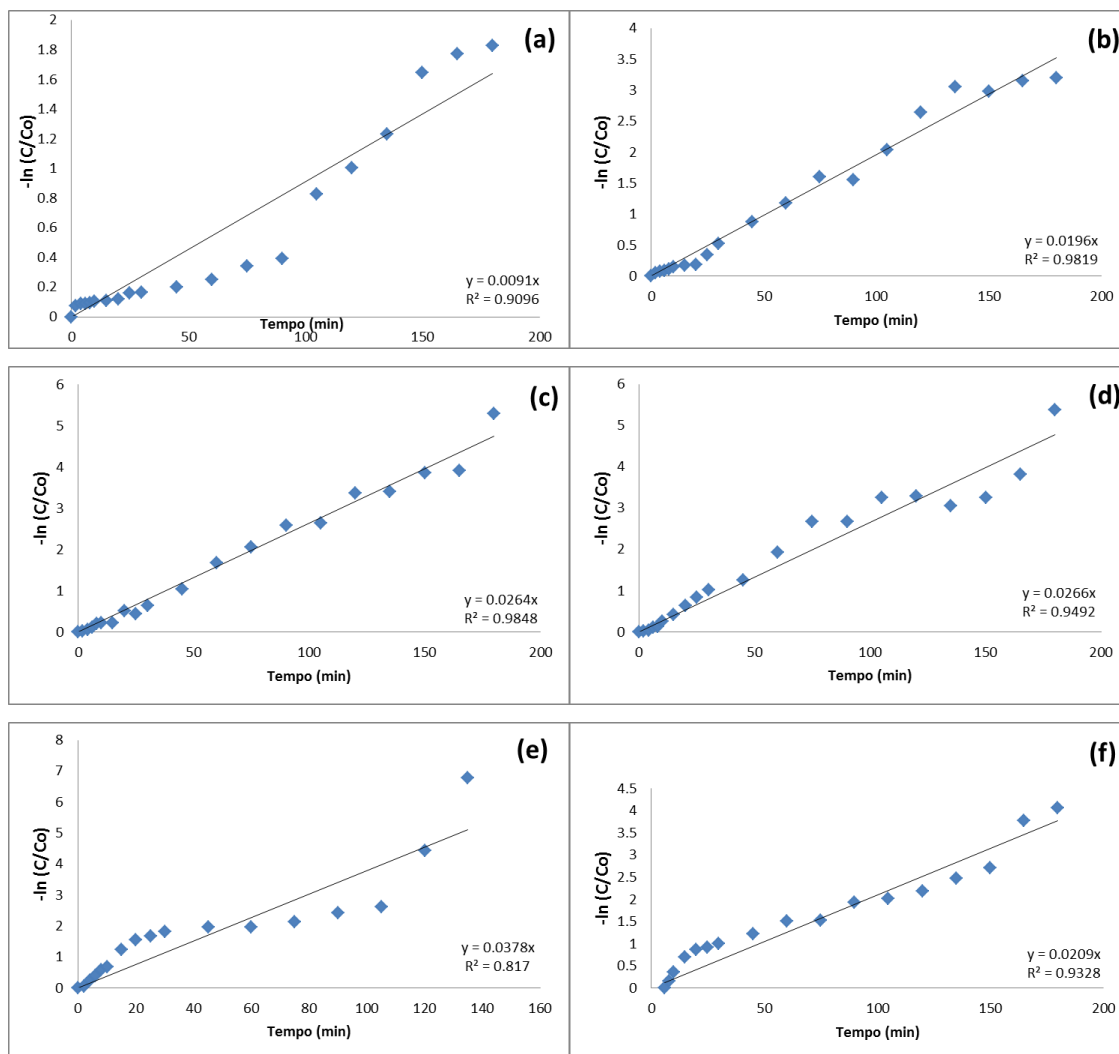


Figura 14 - Ajuste linear de equação de pseudo-primeira ordem para a cinética de degradação via fotólise UV de furadan (a), UV/ H_2O_2 5 mg/L de H_2O_2 (b), 10 mg/L de H_2O_2 (c), 20 mg/L de H_2O_2 (d), 40 mg/L de H_2O_2 (e) e foto-Fenton [200 mg/L de H_2O_2 + 40 mg/L de Fe^{2+}] (f).

Tabela 8: Constantes cinéticas de pseudo-ordem de fotodegradação do furadan (k) e respectivos coeficientes de determinação (R^2) obtidos a partir dos gráficos da figura 15.

Processos	Ordem zero		Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem	
	k	R^2	K	R^2	k	R^2
UV	0,0474	0,97	0,0091	0,91	0,0026	0,82
UV/H ₂ O ₂ (5 mg/L)	0,0581	0,88	0,0196	0,98	0,0134	0,90
UV/H ₂ O ₂ (10 mg/L)	0,0601	0,84	0,0264	0,98	0,0521	0,51
UV/H ₂ O ₂ (20 mg/L)	0,0557	0,75	0,0266	0,95	0,0534	0,44
UV/H ₂ O ₂ (40 mg/L)	0,0411	0,58	0,0378	0,82	0,2794	0,33
UV/ Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	0,028	0,72	0,0209	0,93	0,042	0,63

A partir da Tabela 8 pode se observar que a constante cinética para o processo de fotólise UV é igual a $0,91 \times 10^{-2}$ e coeficiente de determinação (R^2) 0,90. A combinação UV e H₂O₂ resultou em maiores valores de constante de cinética a partir da adição de 10 mg/L de H₂O₂ com k igual $1,38 \times 10^{-2}$.

Analizando os resultados dos experimentos com UV/H₂O₂ na Tabela 8 e Figura 15 pode se verificar que a constante cinética (k) de degradação do furadan aumenta linearmente, de forma positiva, em conformidade com o da concentração de H₂O₂ de $1,96 \times 10^{-2}$ para $3,78 \times 10^{-2}$. Estes resultados mostram que o aumento das concentrações de H₂O₂ estudadas favorece a degradação do furadan.

O efeito do processo UV/Fe²⁺/H₂O₂ na degradação do furadan também foi analisada. A influência da constante cinética deste processo para degradação do furadan apresenta um coeficiente de determinação (R^2) de 0,93 (Tabela 8). Considerando a constante cinética deste processo e comparando com o UV/H₂O₂, a adição de Fe²⁺ não apresentou contribuição para o aumento da velocidade de degradação, com valor de k igual $3,78 \times 10^{-2}$ a $2,09 \times 10^{-2}$, respectivamente.

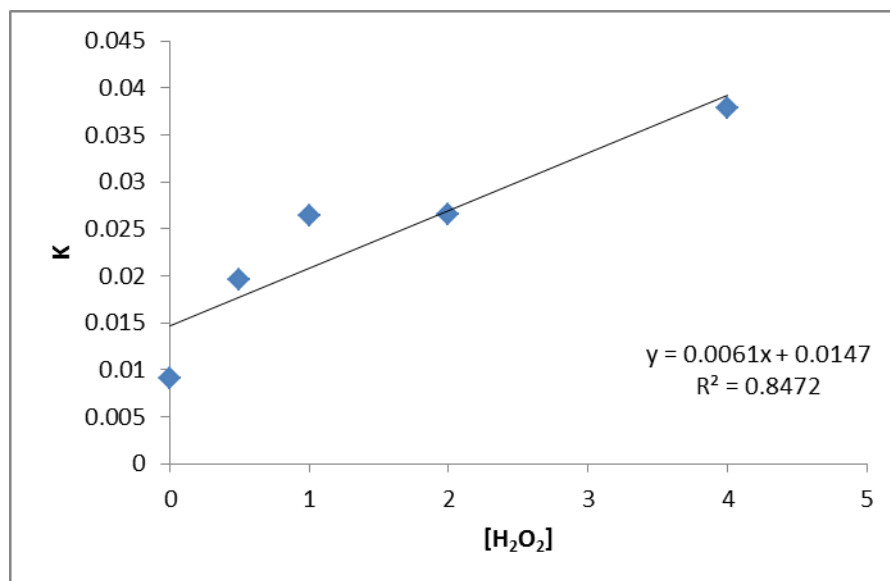


Figura 15 - Gráfico de valores das constantes cinéticas em função da concentração de H_2O_2 baseado no processo de degradação do furadan via UV/ H_2O_2 .

5.2.3 Estudo cinético de fotodegradação do 2,4-D

Os resultados da Figura 16 mostram as cinéticas de degradação do pesticida 2,4-D, para os diferentes processos de fotodegradação estudados. Os valores da constante de cinética de degradação do 2,4-D foram obtidos comparando-se os coeficientes de determinação (R^2), através da regressão linear dos dados experimentais, gerado pelas representações gráficas. Foi selecionada a melhor reta obtida com os melhores valores de coeficientes de determinação (R^2). Neste modelo as taxas de formação dos subprodutos não foram analisadas, pois foi considerada apenas a degradação do pesticida, o 2,4-D.

A Tabela 9 apresenta as constantes de velocidades cinéticas (k) calculadas e os respectivos coeficientes de determinação (R^2). Nesta tabela pode se constatar que em todos os casos a degradação de 2,4-D seguiu uma tendência de pseudo-primeira ordem apresentando maiores valores de R^2 (0,86-0,97) quando comparado com a cinética de ordem zero R^2 (0,64-0,98) e de pseudo-segunda ordem (0,65-0,84). A cinética de degradação foi avaliada através do acompanhamento da concentração de 2,4-D em relação ao tempo de fotodegradação Figura 16.

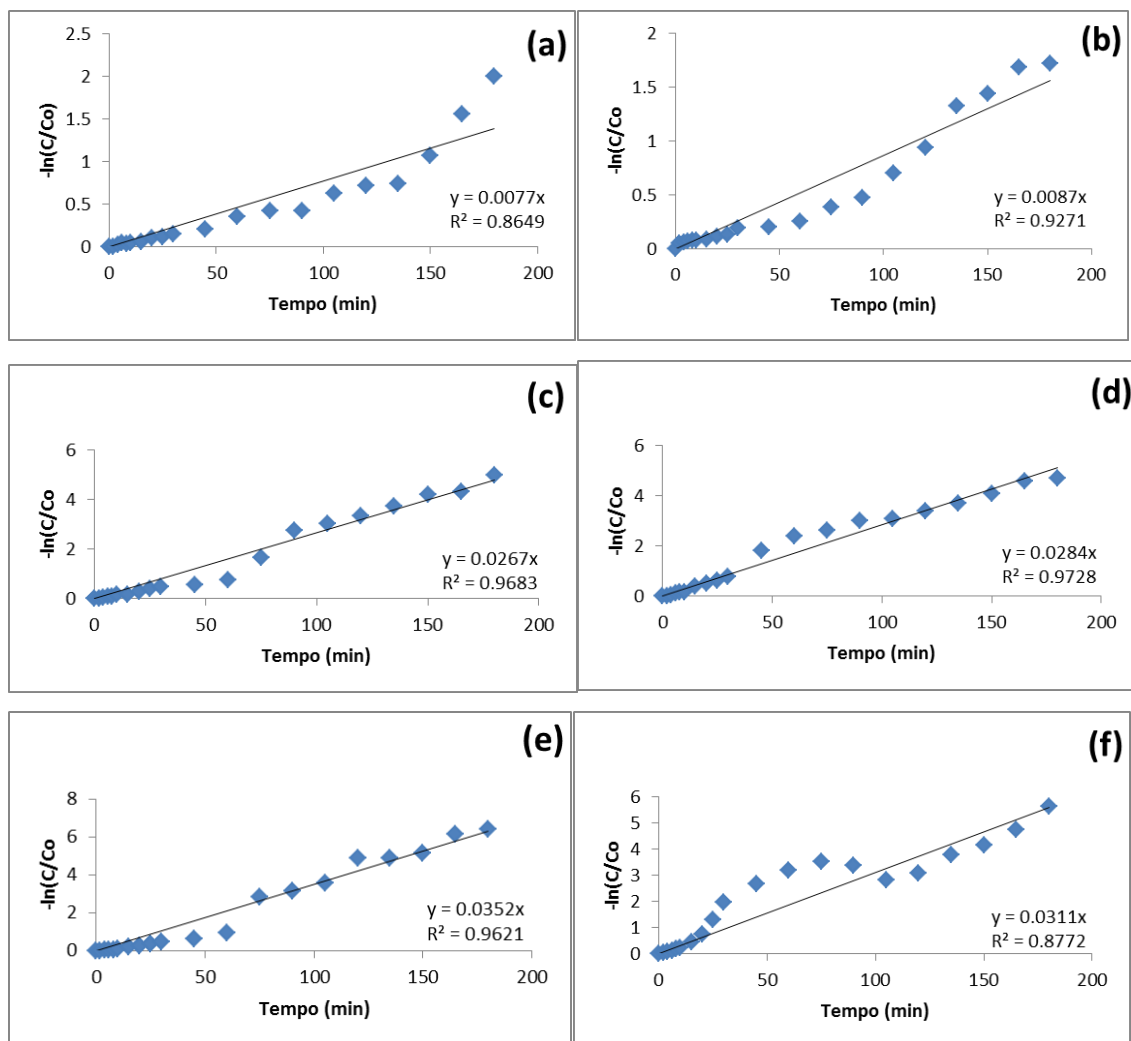


Figura 16 - Ajuste linear de equação de primeira ordem para a cinética de degradação via fotólise UV de 2,4-D (a), UV/H₂O₂ 5 mg/L de H₂O₂ (b), 10 mg/L de H₂O₂ (c), 20 mg/L de H₂O₂ (d), 40 mg/L de H₂O₂ (e) e foto-Fenton [200 mg/L de H₂O₂ + 40 mg/L de Fe²⁺] (f).

A partir da Tabela 9 pode se observar que a constante cinética para o processo de fotólise UV obedece ao comportamento de pseudo-primeira ordem, com valor da constante cinética igual a $0,77 \times 10^{-2}$ e coeficiente de determinação estatisticamente significativo. A combinação UV e H₂O₂ resultou em maiores valores de constante de cinética com k igual $0,87 \times 10^{-2}$; $2,67 \times 10^{-2}$; $2,84 \times 10^{-2}$ e $3,52 \times 10^{-2}$.

Tabela 9: Constantes cinéticas de pseudo-ordem de fotodegradação do 2,4-D (k) e respectivos coeficientes de determinação (R^2) obtidos a partir dos gráficos da figura 16.

Processos	Ordem zero		Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem	
	k	R^2	k	R^2	k	R^2
UV	0,0448	0,98	0,0077	0,86	0,021	0,65
UV/H ₂ O ₂ (5 mg/L)	0,0475	0,98	0,0087	0,93	0,0023	0,84
UV/H ₂ O ₂ (10 mg/L)	0,0616	0,89	0,0267	0,97	0,517	0,72
UV/H ₂ O ₂ (20 mg/L)	0,057	0,76	0,0284	0,97	0,2245	0,64
UV/H ₂ O ₂ (40 mg/L)	0,0637	0,87	0,0352	0,96	0,0485	0,82
UV/ Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	0,2653	0,64	0,0311	0,88	0,009	0,75

Analisando os resultados dos experimentos com UV/H₂O₂ na Tabela 9 e Figura 17 pode se verificar que a constante cinética (k) de degradação do 2,4-D aumenta linearmente, de forma positiva, em conformidade com o aumento da concentração de H₂O₂ de $0,87 \times 10^{-2}$ para $3,52 \times 10^{-2}$. Estes resultados mostram que o aumento das concentrações de H₂O₂ estudadas foi importante para o aumento da degradação do 2,4-D.

O efeito do processo UV/Fe²⁺/H₂O₂ na degradação do 2,4-D também foi analisada. A influência da constante cinética deste processo para degradação do 2,4-D apresenta um coeficiente de determinação (R^2) de 0,88 (Tabela 9). Considerando a constante cinética deste processo e comparando com o UV/H₂O₂, a adição de Fe²⁺ não apresentou contribuição para o aumento da velocidade de degradação, k com valor de $3,52 \times 10^{-2}$ a $3,11 \times 10^{-2}$, respectivamente.

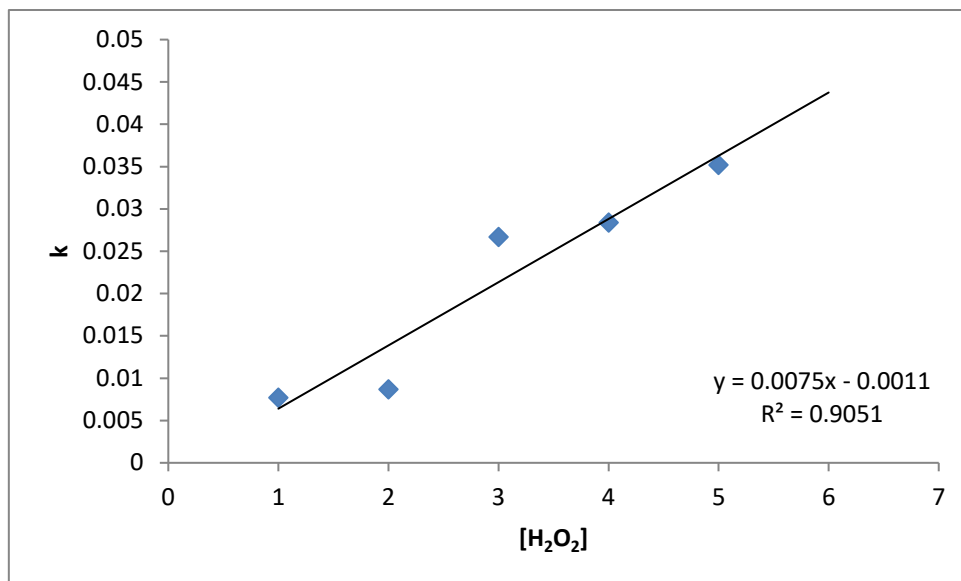


Figura 17 - Gráfico de valores das constantes cinéticas em função da concentração de H_2O_2 baseado no processo de degradação do 2,4-D via UV/ H_2O_2 .

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudada a degradação dos pesticidas 2,4D, carbofurano e metribuzim dissolvidos em água, mediante o uso dos Processos Oxidativos Avançados, utilizando as fontes de UV convencional (vapor de Hg) e LED-UV, objetivando-se: a) Avaliar a contribuição de cada processo de oxidação na degradação dos pesticidas estudados, b) Desenvolver a cinética de degradação das reações de oxidação e Aplicar o uso de lâmpadas de LED-UV. Para tal, foram realizados estudos em quatro tipos de processos:

- UV;
- H_2O_2 ;
- UV/ H_2O_2 ;
- UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 .

Os estudos realizados sobre a degradação dos pesticidas estudados levaram as seguintes conclusões:

- Os testes realizados na ausência de radiação UV, com diferentes concentrações de H_2O_2 indicam que não houve degradação direta dos pesticidas durante o intervalo de tempo estudado de 30 e 60 dias;
- O processo usando apenas a radiação UV mostra que há fotólise, deste modo deve ser considerado como um processo importante para o processo de degradação dos pesticidas. Os dados mostram que o percentual de remoção de cada pesticida via fotólise UV aumenta em função do tempo e ao final do processo de reação de degradação atingiu 80% de remoção da concentração inicial para 2,4-D, metribuzim e furadan.

- Os resultados de degradação dos pesticidas indicam que o processo oxidativo avançado baseado em UV/H₂O₂ é muito mais eficiente que o uso de cada um deles separadamente para degradação do metribuzim, 2,4-D e furadan, permitindo mais de 90% de oxidação ao final do processo de reação, 180min. Os resultados mostraram também que um melhor desempenho é notado utilizando a concentração inicial de H₂O₂ a partir de 10 mg/L. O aumento da concentração de H₂O₂ resultou em melhor eficiência fotocatalítica em menor intervalo de tempo, o aumento de 10-40 mg/L auxiliou a remoção dos pesticidas metribuzim e furadan. Entretanto, para a degradação do pesticida 2,4-D foi verificado que o aumento de H₂O₂ para 40 mg/L retardou o processo de degradação inicialmente, durante os primeiros 60 min. Este baixo desempenho inicial pode ser atribuído à alta concentração de peróxido de hidrogênio que provavelmente provoca um efeito de sequestros de radicais hidroxilas, tornando assim o processo de degradação inicial do 2,4-D mais lento. No entanto aos 180 min foi verificado um melhor desempenho, alcançando 99,8% de remoção.
- O processo com UV/Fe²⁺/H₂O₂ mostrou-se eficiente na degradação do metribuzim e furadan, com valores de taxas de remoção maiores considerando o processo UV/H₂O₂. No entanto não apresentou contribuição significativa para a remoção do 2,4-D. Os resultados mostram menor desempenho considerando o processo UV/H₂O₂.
- A cinética de degradação ocorreu com comportamento de pseudo-primeira ordem, variando em função da concentração dos reagentes. Os maiores valores de constante cinética corresponde aos processos UV/H₂O₂ com concentração de 40 mg/L de peróxido de hidrogênio e UV/Fe²⁺/H₂O₂.
- Nas mesmas condições, o uso do LED-UV não apresentou remoção dos pesticidas em decorrência do comprimento de onda ser maior que o a faixa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA (Brasil). **Cuidando das águas: soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos**. Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. Brasília: ANA, 2011.

AKSAKAL, O.; ERTURK, F. A.; SUNAR, S.; BOZARI, S.; AGAR, G. **Assessment of genotoxic effects of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on maize by using RAPD analysis**. *Industrial Crops and Products* 42, pp. 552– 557, 2013.

ALALM, M. G.; TAWFIK, A.; OOKAWARA, S. **Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: Kinetics and costs estimation**. *Journal of Environmental Chemical Engineering* v. 3, pp. 46–51, 2015.

ALPERT, S. M.; KNAPPE, D. R. U.; DUCOSTE, J. J. **Modeling the UV/hydrogen peroxide advanced oxidation process using computational fluid dynamics**. *Water Research* 44, pp. 1797-1808, 2010.

ALVES, C. *Navio negreiro*. Pará de Minas, MG: Virtual Books, 2000. Disponível em: <www.virtualbooks.com.br/v2/ebooks/pdf/00065.zip>. Acesso em: 29 jul. 2014.

ANAM ASGHAR, ABDUL AZIZ ABDUL RAMAN*, WAN MOHD ASHRI WAN DAUD. **Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review**. *Journal of Cleaner Production* 87, pp. 826-838, 2015.

ANTONOPOULOU, M.; KONSTANTINOU, I. **Photocatalytic treatment of metribuzin herbicide over TiO₂ aqueous suspensions: Removal efficiency, identification of transformation products, reaction pathways and ecotoxicity evaluation**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 294, pp. 110–120, 2014.

ANTONOPOULOU, M.; KONSTANTINOU, I. **Photocatalytic treatment of metribuzin herbicide over TiO₂ aqueous suspensions: Removal efficiency,**

identification of transformation products, reaction pathways and ecotoxicity evaluation. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 294, pp. 110–120, 2014.

ANVISA & UFPR. **Seminário de mercado de agrotóxico e regulação.** ANVISA, Brasília, 2012.

ANVISA- AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITARIA. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos/Monografias>. Acesso em: 19/02/2015.

AROUND, M. **Biological Markers of Human Exposure to Pesticides.** In: STOYTICHEVA, M. **Pesticides in the Modern World - Trends in Pesticides Analysis.** Índia: Editora InTech, cap. 01, 2011.

AUTIN, O.; ROMELLOT, C.; RUST, L.; HART, J.; JARVIS, P.; MACADAM, J.; PARSONS, S. A.; JEFFERSON, B. **Evaluation of a UV-light emitting diodes unit for the removal of micropollutants in water for low energy advanced oxidation processes.** Chemosphere v.92, p.745–751, 2013.

AUTIN, OLIVIER. **Micropollutant removal by advanced oxidation processes.** 2012. 231 f. Tese. School of Applied Sciences - Cranfield University, Bedfordshire, Reino Unido.

BABA, Y.; YATAGAI, T.; HARADA, T.; KAWASE, Y. **Hydroxyl radical generation in the photo-Fenton process: Effects of carboxylic acids on iron redox cycling.** Chemical Engineering Journal 277, pp. 229–241, 2015.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. **A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment.** J. Environ. Chem. Eng. 2, pp. 557–572, 2014.

BAIRD, C. **Química Ambiental.** 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BANCO DE DADOS MUNDIAL. Disponível em:
http://www.google.com/publicdata/explore?ds=d5bncppjof8f9_#!ctype=l&strail=false&bcs=d&nselm=h&met_y=agricultural_production_index&fdim_y=production_index_category:2&scale_y=lin&ind_y=false&rdim=region&idim=region:NAC:LCN:ECS&ifdim=region&tdim=true&tstart=1017025200000&tend=1332644400000&hl=pt_BR&dl=pt_BR&ind=false. Acesso em: 25 Mar. 2015.

BAYER – CROPSCIENCE. Disponível em:
<http://www.bayercropscience.com.br/site/nossosprodutos/protecaodecultivosebiotecnologia/DetalheDoProduto.fss?Produto=92> Acesso em: 29/02/15.

BENATTI, C. T.; TAVARES, C. R. G. **Fenton's Process for the Treatment of Mixed Waste Chemicals**. In: PUZYN, T. **Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update**. Editora: InTech. 2012, cap. 10.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. **Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes**. Journal of Hazardous Materials, v. 275, pp. 121–135, 2014.

BRASIL. Decreto nº 4.074, de 4 de Janeiro de 2002. Disponível em:
http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm. Acesso em 01/04/2015.

BRASIL. Lei nº 7802, de 11 de Julho de 1989. Disponível em:
http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l7802.htm. Acesso em: 26/03/2015.

BRITO, N. N.; BORGES, V. M. S. **Processo Oxidativo Avançado e Sua Aplicação Ambiental**. Revista Eletrônica de Engenharia Civil, 2012.

CAMPOS-GARCIA, J.; MARTINEZ, D. S. T.; ALVES, O. L.; GERVÁSIO, A. F. L.; BARBIERI, E. **Ecotoxicological effects of carbofuran and oxidised multiwalled carbon nanotubes on the freshwater fish Nile tilapia: nanotubes enhance pesticide ecotoxicity**. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 111, p.131–137, 2015.

CARNEIRO, F F; PIGNATI, W; RIGOTTO, R M; AUGUSTO, L G S. RIZOLLO, A; MULLER, N M; ALEXANDRE, V P. FRIEDRICH, K; MELLO, M S C. Dossiê ABRASCO – **Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. ABRASCO, Rio de Janeiro, abril de 2012. 1ª Parte. 98p.

CARSON, R. Primavera Silenciosa. 2ªed. São Paulo: Portico, 1969.

CASTRO, P. J.; FARIA, P. Oxidação Química com Reagente de Fenton. Universidade de Engenharia da Universidade do Porto. 2011.

CATTANEO, R.; LORO, V. L.; SPANEVELLO, R.; SILVEIRA, F. A.; LUZ, L.; MIRON, D. S.; FONSECA, M. B.; MORAES, B. S.; CLASEN, B. **Metabolic and histological parameters of silver catfish (Rhamdia quelen) exposed to commercial formulation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) herbicide** Pesticide Biochemistry and Physiology 92, pp.133–137, 2008.

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 45, pp. 2517-2526, 2011.

CHEMSPIDER- SEARCH AND SHARE CHEMISTRY. Disponível em: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.28287.html>. Acesso em: 29/02/15.

CHEN, H.; ZHANG, Z.; YANG, Z.; YANG, Q.; LI, B.; BAI, Z. **Heterogeneous fenton-like catalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water with FeS**. Chemical Engineering Journal 273, pp. 481–489, 2015.

CHEVREMONT, A. C.; FARNET, A. M.; COULOMB, B.; BOUDENNE, J. L. **Effect of coupled UV-A and UV-C LEDs on both microbiological and chemical pollution of urban wastewaters**. Science of the Total Environment v.426, p.304–310, 2012.

COLOVIC, M. B.; KRSTIC, D. Z.; LAZAREVIC-PASTI, T. D.; BONDZIC, A. M.; VASIC, V. M. **Acetylcholinesterase Inhibitors: Pharmacology and Toxicology**. Current Neuropharmacology, 11, pp. 315-335, 2013.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Indicadores da Agropecuária. Brasília, Ano XXIV, n. 2, p. 01-98, 2015.

CONNELL, DES W. Basic Concepts of Environmental Chemistry. **Taylor & Francis Group,** **2005.** **Disponível em:** https://books.google.com.br/books?id=Cs7KBQAAQBAJ&pg=PP1&lpg=PP1&dq=CONNELL,+DES+W.+Basic+Concepts+of+Environmental+Chemistry&source=bl&ots=E2HgisuatZ&sig=2b73KKGWtslzgI3xIZ-_gTbKINA&hl=pt-BR&sa=X&ved=0CEcQ6AEwBGoVChMIw5rF3aq4xwIVSw6QCh338gCr#v=onepage&q=CONNELL%2C%20DES%20W.%20Basic%20Concepts%20of%20Environmental%20Chemistry&f=false>. **Acesso em 20 ago2015.**

DENG, H. P.; DING, L.; LU, X.; ZHANG, X. **Adsorptive Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) from Aqueous Solutions Using MIEX Resin.** Industrial & Engineering Chemistry Research 51, pp. 11226-11235, 2012.

DHANASEKARA, S. A. K. M.; ATTANAYAKE, A. N. B.; HERATH, A. C.; NANAYAKKARA, N.; SENARATNE, A.; INDRARATHNE S. P.; WEERASOORIYA, R. **Partial degradation of carbofuran by natural pyrite.** Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, v. 4, pp. 51–57, 2015.

FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. The State of Food and Agriculture. Rome, 2011. Disponível em: <https://www.fao.org.br/download/i2050e.pdf>. Acesso em: 25/03/2015.

FARIA, N.M.X.; FASSA, A.G.; MEUCCI, R.D. **Association between pesticide exposure and suicide rates in Brazil.** Neuro Toxicology v. 45, p. 355–362, 2014.

FATTA-KASSINOS, D.; VASQUEZ, M. I.; KÜMMERER, K. **Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes – Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency.** Chemosphere 85, pp. 693–709, 2011.

FMC – FMC AGRICULTURAL SOLUTIONS LATIN AMERICA INNOVATION CENTER. Disponível em:

https://www.fmcagricola.com.br/bula_geraPDF.aspx?cod=38. Acesso em: 22/03/2015.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO international code of conduct on the distribution and use of pesticides. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations; 2003.

GAMAL EL DIN, M.; SHU, Z.; BOLTON, J. R.; BELOSEVIC, M. **Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process**. Water Research 47, pp. 2881-2889, 2013. S

GERONIMO, E. D; APARICIO, V. C.; BARBARO, S.; PORTOCARRERO, R.; JAIME, S.; COSTA, J. L. **Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina**. Chemosphere 107, pp. 423–431, 2014.

GOUVÊA, M. M.; LIMA, G. S.; SILVA NETO, A. A.; PEREIRA NETO, A. D.; MARQUES, F. F. C. **Aplicação da radiação ultravioleta como forma de contribuição para a química verde e construção de um reator fotoquímico alternativo e de baixo custo, para pré-tratamento de amostras**. Química Nova, vol. 37, pp. 337-343, 2014.

GUTZLER, C.; HELMING, K.; BALLA, D.; DANNOWSKI, R.; DEUMLICH, D.; GLEMNITZ, M.; KNIERIM, A. ; MIRSCHEL, W.; NENDEL, C.; PAUL, C.; SIEBER, S.; STACHOW, U.; STARICK, A.; WIELAND, R.; WURBS, A.; ZANDER, P. **Agricultural land use changes – a scenario-based sustainability impact assessment for Brandenburg, Germany**. Ecological Indicators v. 48, pp.505–517, 2015.

GUZZELLA, L.; POZZONI, F.; GIULIANO, G. **Herbicide contamination of surficial groundwater in Northern Italy**. Environmental Pollution 142, pp. 344-353, 2006.

HEPONIEMI, A.; LASSI, U. **Advanced Oxidation Processes in Food Industry Wastewater Treatment – A Review**. In: VALDEZ, B. **Food Industrial Processes - Methods and Equipment**. Editora InTech, cap 17, 2012.

HERNÁNDEZ-MORENO, D.; PÉREZ-LÓPEZ, M.; SOLER, F.; GRAVATO, C.; GUILHERMINO, L. **Effects of carbofuran on the sea bass (*Dicentrarchus labrax* L.): Study of biomarkers and behavior alterations.** *Ecotoxicology and Environmental Safety* 74, pp. 1905–1912, 2011.

JAMALI A.; VANRAESB, R.; HANSELAERB, P.; GERVEN, T. V. **A batch LED reactor for the photocatalytic degradation of phenol.** *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2013.

JARVIS, P. **Application of high intensity UVC-LED for the removal of acetamiprid with the photo-Fenton process.** *Chemical Engineering Journal* 264, pp. 690–696, 2015.

JUNG, B. K.; HASAN, Z.; JHUNG, S. H. **Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from water with a metal–organic framework.** *Chemical Engineering Journal*, v. 234, pp. 99–105, 2013.

KING, A. M.; AARON, C. K. **Organophosphate and Carbamate Poisoning.** *Emergency Medicine Clinics of North America*, vol. 33, pp. 133-151, 2015.

KLINCIC, D.; ROMANIC, S. H.; SARIC, M. M.; GRZUNOV, J.; DUKIC, B. **Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in human milk samples from two regions in Croatia.** *Environmental Toxicology and Pharmacology* v.37, p.543-552, 2014.

KUBRAK, O. I.; ATAMANIUK, T. M.; HUSAK, V. V.; LUSHCHAK, V. I. **Transient effects of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) exposure on some metabolic and free radical processes in goldfish white muscle.** *Food and Chemical Toxicology* 59, pp. 356–361, 2013.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. **Photochemical Processes for Water Treatment.** *Chem. Rev.* 93, pp.671-698, 1993.

LINDEN, K. G.; WU, C. **Degradation and byproduct formation of parathion in aqueous solutions by UV and UV/H₂O₂ treatment.** Water Research 42, pp. 4780-4790, 2008.

LONDRES, F. **AGROTÓXICOS NO BRASIL - um guia para ação em defesa da vida.** 1. ed. Rio de Janeiro: AS-PTA – Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, 2011.

LOPEZ-GRANADA, G.; BARCEINAS-SANCHEZ, J. D. O.; LOPEZ, R.; GOMEZ, R. **High temperature stability of anatase in titania–alumina semiconductors with enhanced photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid.** Journal of Hazardous Materials 263, pp. 84– 92, 2013.

LOPEZ-PINEIRO, A.; PENA, D.; ALBARRAN, A.; BECERRA, D.; SANCHEZ-LLERENA, J. **Sorption, leaching and persistence of metribuzin in Mediterranean soils amended with olive mill waste of different degrees of organic matter maturity.** Journal of Environmental Management, v. 122, pp. 76-84, 2013.

LOURES, C. C. A.; ALCANTARA, M. A. K.; IZÁRIO, H. J. F.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; SILVA, F. T.; PAIVA, T. C. B.; SAMANAMUD, G. R. L. **Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications.** International Review of Chemical Engineering vol. 5, 2013.

LUTTERBECK, C. A.; MACHADO, E. L.; KÜMMERER, K. **Photodegradation of the antineoplastic cyclophosphamide: A comparative study of the efficiencies of UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂ and UV/TiO₂ processes.** Chemosphere, v. 120, pp. 538–546, 2015.

MACHULEK, J., A.; F. H. QUINA; F. GOZZI; V. O. SILVA; FRIEDRICH L. C.; MORAES, J. E. F. **Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants.** In: PUZYN, T. **Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update.** Editora: InTech. 2012. cap. 11.

MAKOWSKI, D.; NESME, T.; PAPY, F.; DORÉ, T. **Global agronomy, a new field of research. A review.** Agron. Sustain. Dev. 34, pp. 293–307, 2014.

MARIN-MORALES, M. A.; VENTURA-CAMARGO, B. C.; HOSHINA, M. M. **Toxicity of Herbicides: Impact on Aquatic and Soil Biota and Human Health.** In: PRICE, A. J.; KELTON, J. A. **Herbicides - Current Research and Case Studies in Use.** Agricultural and Biological Sciences, 2013, cap. 16.

MCKNIGHT, U. S.; RASMUSSEN, J. J.; KRONVANG, B.; BINNING, P. J.; BJERG, P.L. **Sources, occurrence and predicted aquatic impact of legacy and contemporary pesticides in streams.** Environmental Pollution 200, pp. 64-76, 2015.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA. **Registros de Emissão e Transferências de Poluentes – RETP.** Manual descritivo.v.7, p. 1-72, 2010.

MOREIRA, R. A.; MANSANO, A. S.; ROCHA, O. **The toxicity of carbofuran to the freshwater rotifer, *Philodina roseola*.** Ecotoxicology 24, pp. 604-615, 2015.

MOSTAFALOU, S.; ABDOLLAHI, M.; **Pesticides and human chronic diseases: Evidences, mechanisms, and perspectives.** Toxicology and Applied Pharmacology, 268, 157–177, 2013.

MURCIA, M. D.; VERSHININ, N. O.; BRIANTCEVA, N.; GOMEZ, E.; CASCALES, E.; HIDALGO, A. M. **Development of a kinetic model for the UV/H₂O₂ photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid.** Chemical Engineering Journal 266, pp. 356–367, 2015.

MURCIA, M.D.; VERSHININ, N. O.; BRIANTCEVA, N.; GOMEZ, M.; GOMES, E.; CASCALES, E.; HIDALGO, A. M. **Development of a kinetic model for the UV/H₂O₂ photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid.** Chemical Engineering Journal 266, pp.356–367, 2015.

NAGEL-HASSEMER, M. E.; CORAL, L. A.; LAPOLLI, F. R.; AMORIM, M. T. S. P. **Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis.** Quim.Nova, vol. 35, pp.900-904, 2012.

NJOKU, V.O.; AZHARUL, M. I.; ASIF, M.; HAMEED, B.H. **Preparation of mesoporous activated carbon from coconut frond for the adsorption of carbofuran insecticide.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 110, pp. 172–180, 2014.

NUFARM – Disponível em: http://www.nufarm.com/assets/29138/1/30050234-045-04_U46BR-Bula5L.pdf. Acesso em: 17/07/2015.

OGAH, C. O.; COKER, H. B.; ADEPOJU-BELLO, A. A. **Organophosphate and Carbamate Pesticide Residues in Beans from Markets in Lagos State, Nigeria.** Journal of Innovative Research in Engineering and Science, v. 2, p. 50-61, 2011.

ORELLANA-GARCÍA, F.; ÁLVAREZ, M. A.; LÓPEZ-RAMÓN, V.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; MOTA, A. J. **Photodegradation of herbicides with different chemical natures in aqueous solution by ultraviolet radiation. Effects of operational variables and solution chemistry.** Chemical Engineering Journal 255, pp. 307–315, 2014.

OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; EDELAHI, M. C.; PODVORICA, F. I.; EL KACEMI, K. **Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes** Chemical Engineering Journal 171, pp. 127–135, 2011.

PARRÓN, T.; REQUENA, M.; HERNÁNDEZ, A.F.; ALARCÓN, R. **Environmental exposure to pesticides and cancer risk in multiple human organ systems.** Toxicology Letters v.230, p.157–165, 2014.

PAULINO, E.T. **The agricultural, environmental and socio-political repercussions of Brazil's land governance system.** Land Use Policy v. 36, pp. 134– 144, 2014.

PESSOA, P. C.; LUCHMANN, K. H.; RIBEIRO, A. B.; VERAS, M. M.; CORREA, J. R. M. B.; NOGUEIRA, A. J.; BAINY, A. C. D.; CARVALHO, P. S. M. **Cholinesterase inhibition and behavioral toxicity of carbofuran on Oreochromis niloticus early life stages.** Aquatic Toxicology 105, pp. 312– 320, 2011.

POYATO, J. M.; MUNIO, M. M.; ALMECIJA, M. C.; TORRES, J. C.; HONTORIA, E.; OSORIO, F. **Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art.** Water Air Soil Pollut 205, pp.187–204, 2010.

PROGRAMA DE PESQUISA EM SANEAMENTO BÁSICO - PROSAB. Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. Coord de Valter Lúcio de Pádua. Rio de Janeiro, 2009.

QUIROZ, M. A.; BANDALA, E. R.; MARTÍNES-HUITLE, A. **Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media.** In: STOYTCHIEVA, M. **Pesticides - Formulations, Effects, Fate.** Índia: Editora InTech, cap. 34, pp. 685-744, 2011.

RAD, L. R.; IRANI, M.; DIVSAR, F.; POURAHMAD, H.; SAYYAFAN, M. S.; HARIRIN, I. **Simultaneous degradation of phenol and paracetamol during photo-Fenton process: Design and optimization.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 47, pp. 190–196, 2015.

RADWAN, M.; JUREWICZ, J.; WIELGOMAS, B.; PISKUNOWICZ, M.; SOBALA, W.; RADWAN, P.; JAKUBOWSKI, L.; HAWUŁA, W.; HANKE, W. **The association between environmental exposure to pyrethroids and sperm aneuploidy.** Chemosphere 128 (2015) 42–48.

RASOULIFARD M. H.; MARANDI R.; MAJIDZADEH H.; BAGHERI I. Ultraviolet Light-Emitting Diodes and Peroxydisulfate for Degradation of Basic Red 46 from Contaminated Water. Environmental Engineering Science. v. 28, n. 2, 2011

REBELO, R. M.; BUYS, B. D. C.; REZENDE, J. A.; MOARES, K. O. C.; OLIVEIRA, R. P. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma**

abordagem ambiental. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA, 2010, 84p.

REDDY, P. V. L.; KIM, K.-H. **A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides.** Journal of Hazardous Materials v. 285, p. 325–335, 2015.

REMOUNDOU, K.; BRENNAN, M.; SACCHETTINI, G.; PANZONE, L.; BUTLER-ELLIS, M.C.; CAPRI, E.; CHARISTOU, A.; CHAIDEFTOU, E.; GERRITSEN-EBBEN, M.G.; MACHERA, K.; SPANOGHE, P.; GLASS, R.; MARCHIS, A.; DOANNGOC, K.; HART, A.; FREWER, L.J. **Perceptions of pesticides exposure risks by operators, workers, residents and bystanders in Greece, Italy and the UK.** Science of the Total Environment, v. 505, p. 1082–1092, 2015.

RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. **An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU.** Environment International, v. 75, pp. 33–51, 2015.

ROCHA, E. M. R.; MOTA, F. S.; VILAR, V. J. P. BOAVENTURA, R. A. R. **Comparative analysis of trace contaminants in leachates before and after a pre-oxidation using a solar photo-Fenton reaction.** Environmental Science and Pollution Research International 20, pp. 5994–6006, 2013.

ROJAS-SQUELLA, X.; SANTOS, L.; BAUMANN, W.; LANDAETA, D.; JAIMES, A.; CORREA, J.C.; SARMIENTO, O.L.; RAMOS-BONILLA, J.P. **Presence of organochlorine pesticides in breast milk samples from Colombian women.** Chemosphere v. 91, p. 733–739, 2013.

SAILLENFAIT, A.-M.; NDIAYE, D.; SABATÉ, J.-P. **Pyrethroids: Exposure and health effects – An update.** International Journal of Hygiene and Environmental Health 218, pp. 281–292, 2015.

SAVOLAINEN, K. **Understanding the Toxic Actions of Organophosphates.** In: **Handbook of Pesticide Toxicology.** 2. ed., vol. 2, pp.1013-1041, 2001.

SCHWARZENBACH, R. P.; EGLI, T.; HOFSTETTER, T. B.; GUNTEN, U. V.; WEHRLI, B. **Global Water Pollution and Human Health. Annu. Rev. Environ. Resour.** v. 35, p.109–136, 2010.

SHARMA, J.; MISHRA, I. M.; KUMAR, V. **Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ oxidation systems.** Journal of Environmental Management 156, pp. 266-275, 2015.

STOYTICHEVA, M. **PESTICIDES - FORMULATIONS, EFFECTS, FATE** SWAMINATHAN, M.; MURUGANANDHAM, M.; SILLANPAA, M. **Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment.** International Journal of Photoenergy, p. 3, 2013.

SYED, J. H.; MALIK, R. N.; JUN LI, CHAEMFA, C.; ZHANG, G.; JONES, K. C. **Status, distribution and ecological risk of organochlorines (OCs) in the surface sediments from the Ravi River, Pakistan.** Science of the Total Environment 472, pp. 204–211, 2014.

TAYEB, W.; NAKBI, A.; IKBAL, C.; HAMMAMI, M. **Oxidative Stress Induced by the 2,4-Dichlorophenoxyacetic Herbicide.** In: LUSHCHAK, V. **Oxidative Stress - Environmental Induction and Dietary Antioxidants.** 2012.

TAYEB, W.; NAKBI, A.; TRABELSI, M.; ATTIA, N.; MILED, A.; HAMMAMI, M. **Hepatotoxicity induced by sub-acute exposure of rats to 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid based herbicide “Désormone lourde”.** Journal of Hazardous Materials 180, pp. 225–233, 2010.

TEKLU, B.M.; ADRIAANSE, P.I.; TER HORST, M.M.S.; DENEER, J.W.; VAN DEN BRINK, P.J. **Surface water risk assessment of pesticides in Ethiopia.** Science of the Total Environment v. 508, p. 566–574, 2015.

TENNEKES, H. A.; SÁNCHEZ-BAYO, F. **Time-Dependent Toxicity of Neonicotinoids and Other Toxicants: Implications for a New Approach to Risk Assessment.** Journal of Environmental & Analytical Toxicology, 2011.

TIEN, C. J.; LIN, M.C.; CHIU, W. H.; CHEN, C. S. **Biodegradation of carbamate pesticides by natural river biofilms in different seasons and their effects on biofilm community structure.** Environmental Pollution 179, pp. 95-104, 2013.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME - UNEP. **Global Environment Outlook-5: Environment for the future we want.** United Nations Environment Programme, Nairobi, 2012.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Disponível em: <http://www.epa.gov/pesticides/about/types.htm>. Acesso em: 15/04/2015.

UZUKI, H.; ARAKI, S.; YAMAMOTO, H. **Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water.** Journal of Water Process Engineering 7, 54–60, 2015.

VASCONCELOS, A., M. **Avaliação dos efeitos do agrotóxico Vertimec® 18CE sobre girinos de *Lithobates catesbeianus* (Amphibia, Anura, Ranidae).** 2014. 149 f. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo.

VILHUNEN, S. H.; ROKHINA, E. V.; VIRKUTYTE, J. **Evaluation of UV LEDs Performance in Photochemical Oxidation of Phenol in the Presence of H₂O₂.** Journal of Environmental Engineering, v.136, p.274-280, 2010.

WAN-KUEN JO AND TAYADE, R. J. **Recent developments in photo catalytic dye degradation upon irradiation with energy-efficient light emitting diodes.** Chinese Journal of Catalysis, v. 35, p. 1781–1792, 2014.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Carbofuran in Drinking - water. Background document for development of WHO *Guidelines for Drinking-water Quality*.** Canada, 2004.

WHO - World Health Organization. **The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification: 2009.**

WORLDBANK - Brazil aims to lower carbon emissions using new agriculture technologies in the Cerrado Biome. **Disponível em:** <http://www.worldbank.org/en/news/feature/2014/08/04/brazil-low-carbon-agriculture-cerrado> **Acesso em: 20/03/2015.**

YADAV, I.C.; DEVI, N.L.; SYED, J.H.; CHENG, Z.; LI, J.; ZHANG, G.; JONES, K.C. **Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: A comprehensive review of India.** Science of the Total Environment, v. 511, p. 123–137, 2015.

YANG, E.-Y.; SHIN, H. S. **Trace level determinations of carbamate pesticides in surface water by gas chromatography–mass spectrometry after derivatization with 9-xanthidrol.** Journal of Chromatography A, 1305 (2013) 328– 332.

YE, J.; ZHAO, M.; LIU, J.; LIU, W. Enantioselectivity in environmental risk assessment of modern chiral pesticides. **Environmental Pollution 158, pp. 2371-2383, 2010.**

ZACHARIA, J. T. **Identity, Physical and Chemical Properties of Pesticides.** In: STOYTCHIEVA, M. **Pesticides in the Modern World - Trends in Pesticides Analysis.** Índia: Editora InTech, cap. 01, 2011.

ZHANG, W.; ASIRI, A. M.; LIU, D.; DU, D.; LIN, H. **Nanomaterial-based biosensors for environmental and biological monitoring of organophosphorus pesticides and nerve agents.** Trends in Analytical Chemistry v. 54, pp. 1–10, 2014.

ZHANG, W.; JIANG, F.; OU, J. **Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus.** Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences, v. 1(2), p. 125-144, 2011.

ZHOU, R.; ZHU, L.; CHEN, Y.; KONG, Q. **Concentrations and characteristics of organochlorine pesticides in aquatic biota from Qiantang River in China.** Environmental Pollution 151, pp.190-199, 2008.

ZOSCHKE, K.; BORNICK, H.; WORCH, E. **Vacuum-UV radiation at 185 nm in water treatment - A review.** Water Research, v.52, pp. 131-145, 2014.

APÊNDICE

Tabela A.1: Dados experimentais provenientes dos testes de estabilidade do metribuzim puro e via H₂O₂ durante 30 dias

Tempo (30 dias)	PURO	H₂O₂ 5 mg/L	H₂O₂ 10 mg/L	H₂O₂ 20 mg/L
MZ	14,252	14,255	14,175	14,166
FD	11,223	11,002	11,617	12,075
2,4-D	12,956	12,929	12,903	13,793

^a Concentração inicial do metribuzin a 10 mg/L.

Tabela A.2. Dados experimentais provenientes dos testes de estabilidade do MZ puro e via H₂O₂ durante 60 dias

Tempo (60 dias)	PURO	H₂O₂ 5 mg/L	H₂O₂ 10 mg/L	H₂O₂ 20 mg/L
MZ	14,14	13,91	13,82	14,17
FD	12,53	12,79	12,58	12,86
2,4-D	13,23	14,30	13,60	13,70

^a Concentração inicial do metribuzin a 10 mg/L.

Tabela A.3: Dados experimentais provenientes dos processos de fotodegradação de metribuzim via UV-germicida de vapor de mercúrio, UV/H₂O₂, UV/Fe/ H₂O₂ versus tempo.

Tempo (min)	UV FOTOLISE a	UV/ H₂O₂^a 5 mg/L	UV/ H₂O₂^a 10 mg/L	UV/ H₂O₂^a 20 mg/L	UV/ H₂O₂^a 40 mg/L	foto- Fenton^b
0	10,02	9,98	10,14	10,06	9,31	50,74
2	9,85	9,75	9,85	9,67	8,80	48,66
4	9,55	9,53	9,41	9,18	8,31	47,02
6	9,42	9,46	9,00	8,77	8,02	44,61
8	9,19	8,98	8,67	8,20	7,38	42,84
10	8,87	8,88	8,53	8,03	6,12	40,74
15	8,59	8,27	7,75	7,02	5,81	35,87
20	7,69	8,05	7,03	6,29	4,84	31,25
25	7,00	7,42	6,25	5,35	3,98	27,06
30	6,46	7,06	5,83	4,73	2,58	22,80
45	5,33	5,54	5,28	2,73	2,21	13,95
60	4,78	4,90	3,53	2,07	—	7,72
75	4,36	4,09	3,45	1,54	—	4,62
90	2,97	3,53	3,14	1,21	1,31	3,23
105	2,74	2,80	2,46	1,13	0,77	2,63
120	1,96	2,48	1,92	0,94	0,63	1,98
135	1,75	1,90	1,48	0,87	0,54	1,52
150	1,58	1,76	1,23	0,65	0,35	1,20
165	1,12	1,62	1,01	0,60	—	0,95
180	0,97	1,38	0,95	0,47	—	0,69

^a Concentração inicial do metribuzin a 10 mg/L;

^b Concentração inicial do metribuzin a 50 mg/L;

Tabela A.4: Percentual de degradação dos dados experimentais provenientes dos processos de fotodegradação de metribuzim via UV-germicida de vapor de mercúrio, UV/H₂O₂, UV/Fe/ H₂O₂ versus tempo.

Tempo (min)	UV FOTOLISE a	UV/ H₂O₂^a 5 mg/L	UV/ H₂O₂^a 10 mg/L	UV/ H₂O₂^a 20 mg/L	UV/ H₂O₂^a 40 mg/L	foto- Fenton^b
0	0	0	0	0	0	0
2	1,70	2,30	2,82	3,85	5,52	3,01
4	4,70	4,57	7,20	8,73	10,79	6,28
6	6,03	5,29	11,18	12,83	13,84	11,10
8	8,31	10,05	14,52	18,47	20,77	14,61
10	11,48	11,06	15,83	20,20	34,29	18,79
15	14,34	17,18	23,52	30,21	37,62	28,51
20	23,31	19,37	30,68	37,41	48,07	37,71
25	30,19	25,68	38,39	46,77	57,22	46,07
30	35,60	29,29	42,52	52,92	72,30	54,56
45	46,80	44,50	47,92	72,81	76,22	72,21
60	52,33	50,95	65,18	79,46	85,97	84,61
75	56,52	59,04	66,00	84,68	85,97	90,79
90	70,39	64,63	69,02	88,00	85,97	93,56
105	72,67	71,95	75,77	88,80	99,99	94,77
120	80,49	75,13	81,08	99,99	99,99	96,06
135	82,58	80,98	85,36	99,99	99,99	96,97
150	84,22	82,37	87,84	99,99	100,00	97,61
165	88,80	83,76	90,08	99,99	100,00	100,00
180	99,99	86,20	99,99	100,00	100,00	100,00

^a Concentração inicial do metribuzin a 10 mg/L;

^b Concentração inicial do metribuzin a 50 mg/L;

Tabela A5: Dados experimentais provenientes do processo de fotodegradação do metribuzim via UV-LED/H₂O₂ versus tempo.

Tempo (min)	UV-LED/ H ₂ O ₂ ^a	UV-LED/ H ₂ O ₂ ^a	UV-LED/ H ₂ O ₂ ^a
	10 mg/L	40 mg/L	100 mg/L
0	10,06	10,06	10,08
2	9,96	10,17	10,22
4	10,05	10,10	10,22
6	10,03	10,10	10,17
8	10,02	10,14	10,16
10	10,06	10,08	10,21
15	9,99	10,12	10,18
20	10,00	10,13	10,16
25	10,00	10,13	10,16
30	10,05	10,15	10,18
45	10,06	10,16	10,22
60	10,14	10,23	10,25
75	10,17	10,30	10,38
90	10,06	10,55	10,43
105	10,33	10,57	10,51
120	10,41	10,68	10,66
135	10,38	10,62	10,33
150	10,56	10,68	10,70
165	10,70	10,62	10,77
180	10,68	10,90	11,17

^a Concentração inicial do metribuzin a 10 mg/L;

Tabela A.6: Dados experimentais provenientes do processo de fotodegradação de metribuzim via UV-LED/ Fe^{2+} / H_2O_2 versus tempo.

Tempo (min)	UV/Fe/ H_2O_2 ^a	UV/Fe/ H_2O_2 ^a	UV/Fe/ H_2O_2 ^a
	FENTON (25 mg/L)	FENTON (50 mg/L)	FENTON (200 mg/L)
0	50,01	49,74	50,62
2	49,73	46,70	50,01
4	49,85	47,14	50,79
6	49,71	47,15	50,84
8	49,80	47,27	50,61
10	49,60	47,11	50,68
15	49,78	47,21	50,57
20	49,74	47,21	50,52
25	49,42	47,13	50,66
30	49,55	47,13	50,39
45	49,35	47,23	50,48
60	49,71	47,34	50,66
75	49,70	47,20	50,79
90	49,76	46,96	50,52
105	49,86	47,40	50,70
120	49,71	47,25	50,72
135	49,86	47,35	50,88
150	49,97	46,66	51,04
165	50,10	47,25	51,13
180	50,14	47,64	51,45

^a Concentração inicial do metribuzin a 50 mg/L.

Tabela A.7: Dados experimentais provenientes dos processos de fotodegradação de furadan via UV-germicida de vapor de mercúrio, UV/H₂O₂, UV/Fe/ H₂O₂ versus tempo.

Tempo (min)	UV FOTOLISE^a	UV/ H₂O₂^a 5 mg/L	UV/ H₂O₂^a 10 mg/L	UV/ H₂O₂^a 20 mg/L	UV/ H₂O₂^a 40 mg/L	foto- Fenton^b
0	9.976	9.8595	9.998	9.739	9.74	50.742
2	9.282	9.4255	9.82	9.479	9.184	49.896
4	9.139	9.1375	9.512	9.425	7.682	48.664
6	9.133	9.0745	9.01	8.699	6.528	50.091
8	9.059	8.781	8.174	8.594	5.391	43.101
10	8.995	8.503	7.952	7.564	4.957	34.819
15	8.948	8.3485	8.055	6.399	2.799	24.894
20	8.852	8.174	6.031	5.184	2.079	21.147
25	8.513	7.04	6.506	4.178	1.815	20.008
30	8.444	5.8275	5.249	3.499	1.571	18.321
45	8.169	4.137	3.576	2.763	1.376	14.815
60	7.777	3.0315	1.876	1.426	1.36	11.046
75	7.066	1.981	1.287	0.677	1.159	10.959
90	6.743	2.095	0.753	0.673	0.862	7.321
105	4.353	1.288	0.721	0.376	0.704	6.708
120	3.643	0.7005	0.348	0.366	0.116	5.612
135	2.912	0.469	0.337	0.457	0.011	4.232
150	1.926	0.4995	0.213	0.379	0	3.334
165	1.693	0.421	0.203	0.214	0	1.143
180	1.603	0.401	0.051	0.045	0	0.858

^a Concentração inicial do furadan a 10 mg/L;

^b Concentração inicial do furadan a 50 mg/L;

Tabela A.8: Percentual de degradação dos dados experimentais provenientes dos processos de fotodegradação do furadan via UV-germicida de vapor de mercúrio, UV/H₂O₂, UV/Fe/ H₂O₂ versus tempo.

Tempo (min)	UV FOTOLISE a	UV/ H₂O₂^a 5 mg/L	UV/ H₂O₂^a 10 mg/L	UV/ H₂O₂^a 20 mg/L	UV/ H₂O₂^a 40 mg/L	foto- Fenton^b
0	0	0	0	0	0	0
2	6.96	4.40	1.78	2.67	5.71	4.10
4	8.39	7.32	4.86	3.22	21.13	7.33
6	8.45	7.96	9.88	10.68	32.98	12.09
8	9.19	10.94	18.24	11.76	44.65	15.57
10	9.83	13.76	20.46	22.33	49.11	19.71
15	10.30	15.33	19.43	34.30	71.26	29.31
20	11.27	17.10	39.68	46.77	78.66	38.41
25	14.67	28.60	34.93	57.10	81.37	46.68
30	15.36	40.89	47.50	64.07	83.87	55.07
45	18.11	58.04	64.23	71.63	85.87	72.52
60	22.04	69.25	81.24	85.36	86.04	84.78
75	29.17	79.91	87.13	93.05	88.10	90.90
90	32.41	78.75	92.47	93.09	91.15	93.63
105	56.37	86.94	92.79	96.14	92.77	94.83
120	63.48	92.90	96.52	96.24	98.81	96.11
135	70.81	95.24	96.63	95.31	99.89	97.00
150	80.69	94.93	97.87	96.11	100.00	97.64
165	83.03	95.73	97.97	97.80	100.00	98.12
180	83.93	95.93	99.49	99.54	100.00	98.64