



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ESTER INOCENCIO DE QUEIROZ

**DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS PRESENTES EM ÁGUA POR PROCESSOS DE
OXIDAÇÃO AVANÇADA**

JOÃO PESSOA - PB

2018

ESTER INOCENCIO DE QUEIROZ

**DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS PRESENTES EM ÁGUA POR PROCESSOS DE
OXIDAÇÃO AVANÇADA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Engenharia Química da
Universidade Federal da Paraíba como requisito
parcial para obtenção do título de **Bacharel em
Química Industrial**

Orientador: Prof. Dr. Rennio Félix de Sena

JOÃO PESSOA - PB.

2018

ESTER INOCENCIO DE QUEIROZ

**DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS PRESENTES EM ÁGUA POR PROCESSOS DE
OXIDAÇÃO AVANÇADA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso Química Industrial da
Universidade Federal da Paraíba como requisito
parcial para obtenção do título de **Bacharel em
Química Industrial**

Aprovado em 15 de junho de 2018.

Prof. Dr. Rennio Félix de Sena - DEQ/CT/UFPB
(Orientador)

Prof. Dr. Raul Rosenhaim - DEQ/CT/UFPB
(Examinador)

Msc. Thiago Santos de Almeida Lopes
(Examinador)

Dedico este trabalho primeiramente, a Deus. A meus pais, que estiveram sempre ao meu lado, pelo apoio incondicional em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

A Deus e a meus pais por sempre estarem presentes na minha vida, por não medir esforços para me ajudar nessa minha trajetória, pela sua compreensão, dedicação, amor e incentivo que me deram ao longo da minha vida.

A meus irmãos que me apoiaram, principalmente meu irmão Samuel que me ajudou na correção deste trabalho.

Ao meu esposo Almir, pela compreensão, carinho, amor, apoio e incentivo durante essa etapa da minha vida.

Ao meu orientador Rennio Sena, por toda atenção, dedicação, ensinamentos, sugestões, e por, através de seus conhecimentos e experiências, ter me ajudado a concluir o TCC.

Ao doutor Raul Rosenhaim pelo auxílio fornecido no meu desempenho acadêmico e nesta tese, e por aceitar a participar da banca de qualificação da graduação.

A Thiago Santos por aceitar a participar da banca de qualificação da graduação, por todas as sugestões e melhorias que ajudaram na construção do TCC.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela ajuda financeira da bolsa de pibic e a Universidade Federal da Paraíba (UFPB) que me proporcionou o conhecimento e o ambiente de pesquisa.

Aos meus companheiros de pesquisa Wendell, Gabriel, Juliana, Diogo, Simone e Alexandre pela ajuda e conhecimento adquirido ao longo do tempo, pela companhia e amizade, a todos que fazem parte do Laboratório de Carvão Ativado que me acolheram e me ajudaram nas pesquisas.

RESUMO

O ácido 2,4-diclorofenóxiacético (2,4-D) é um herbicida seletivo com aplicação no controle de ervas daninhas, enquanto que o herbicida glifosato é classificado como não-seletivo, sistêmico e pós-emergente, e são comumente encontrados em efluentes industriais, o 2,4-D é considerado um poluente de elevada toxicidade e com moderada persistência no ambiente, enquanto que o glifosato é considerado poluente de baixa toxicidade aos que manipulam e ao meio ambiente. Este trabalho teve como objetivo estudar a remoção do 2,4-D e glifosato do efluente sintético, usando os métodos dos processos oxidativos avançados (POAs) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton, foto-Fenton, além de luz UV (fotólise) e adsorção em carvão ativado. A oxidação baseada no processo Fenton foi catalisada por íons ferrosos (Fe^{2+}), férricos (Fe^{3+}) e óxido de cobre (CuO) em meio ácido, foi utilizado como agente oxidante o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A foto-oxidação foi realizada combinando o processo Fenton a radiação ultravioleta (UV). Os resultados dos experimentos no processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e o adsorativo, apresentaram melhores resultados de remoção do herbicida 2,4-D quando comparado aos outros, já com o herbicida glifosato os melhores resultados foram com o processo foto-Fenton feito com o óxido de cobre em pH 5 alcançando 94,7% de remoção em 180 minutos na concentração de 200 mg L^{-1} de H_2O_2 . Nos experimentos com o herbicida glifosato na ausência de luz e no processo foto-Fenton com íons ferrosos não houve a degradação do herbicida.

Palavras-chave: Glifosato. 2,4-D. POAs.

ABSTRACT

2,4-Dichlorophenacetic acid (2,4-D) is a selective herbicide with application in weed control, whereas glyphosate herbicide is classified as non-selective, systemic and post-emergent, and are commonly found in effluents 2,4-D is considered a pollutant of high toxicity and with moderate persistence in the environment, while glyphosate is considered a pollutant of low toxicity to those who handle it and to the environment. The objective of this work was to study the removal of 2,4-D and glyphosate from the synthetic effluents using the advanced oxidative processes (POAS) H₂O₂/UV, Fenton, photo-Fenton, as well as UV light (photolysis) and adsorption activated charcoal. The Fenton process-based oxidation was catalyzed by ferrous (Fe²⁺), ferric (Fe³⁺) and copper (CuO) ions in acid medium, the hydrogen peroxide (H₂O₂) was used as the oxidizing agent. Photooxidation was performed by combining the Fenton process with ultraviolet (UV) radiation. The results of the experiments in the H₂O₂/UV and adsorption process showed better results on the removal of the 2,4-D herbicide when compared to the others, with the glyphosate herbicide the best results were with the photo-Fenton process made with the oxide of copper at pH 5 reaching 94.7% removal in 180 minutes at the concentration of 200 mg L⁻¹ of H₂O₂. In the experiments with the herbicide glyphosate in the absence of light and in the photo-Fenton process with ferrous ions there was no degradation of the herbicide.

Keywords: Glyphosate. 2,4-D. POAs.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química do herbicida glifosato.	16
Figura 2: Espectrofotômetro.	24
Figura 3: pHmetro.	24
Figura 4: Curva de degradação do herbicida 2,4-D mais peróxido.	28
Figura 5: Curvas de degradação do herbicida 2,4-D processo de adsorção.	29
Figura 6: Curva de degradação do herbicida 2,4-D no processo Fenton com Fe^{2+}	32
Figura 7: Curva de degradação do herbicida 2,4-D no processo foto-Fenton com Fe^{2+}	32
Figura 8: Curva de degradação do herbicida 2,4-D no processo Fenton com Fe^{3+}	32
Figura 9: Curva de degradação do herbicida 2,4-D no processo foto-Fenton com Fe^{3+}	33
Figura 10: Curva de degradação do herbicida glifosato no processo oxidativo em pH 5.	36
Figura 11: Curva de degradação do herbicida glifosato no processo oxidativo em pH 8.	36
Figura 12: Curva de degradação do herbicida Glifosato no processo oxidativo foto-Fenton e curva de degradação do branco.	37
Figura 13: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 2,4-D.	38
Figura 14: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para o processo Fenton (Fe^{2+} e Fe^{3+}) 2,4-D.	39
Figura 15: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para o processo foto-Fenton (Fe^{2+} e Fe^{3+}) 2,4-D.	39
Figura 16: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para o processo foto-Fenton (Fe^{2+} e Fe^{3+}) 2,4-D.	40
Figura 17: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para o processo adsorativo 2,4-D.	40
Figura 18: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para o processo adsorativo 2,4-D.	41
Figura 19: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para o processo foto-Fenton glifosato pH 5.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Carvão Ativado.....	25
Tabela 2. Condições dos experimentos do 2,4-D em solução aquosa por meio do processo com peróxido de hidrogênio irradiado pela lâmpada germicida.	28
Tabela 3. Condições dos experimentos do 2,4-D em solução aquosa com carvão ativado.	29
Tabela 4. Condições dos experimentos do 2,4-D em solução aquosa por meio do processo Fenton e foto-Fenton usando Fe^{2+} irradiado pela lâmpada germicida.....	31
Tabela 5. Condições dos experimentos do 2,4-D em solução aquosa por meio do processo Fenton e foto-Fenton usando Fe^{3+} irradiado pela lâmpada germicida.....	31
Tabela 6. Condições dos experimentos do 2,4-D em solução aquosa por meio do processo H_2O_2 e ultravioleta, Fenton e foto-Fenton usando $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e adsorativo com suas respectivas degradações.....	34
Tabela 7. Condições dos experimentos do Glifosato em solução aquosa com peróxido de hidrogênio, utilizando óxido de cobre (CuO) como catalisador e irradiado pela lâmpada germicida com pH 5.....	35
Tabela 8. Condições dos experimentos do Glifosato em solução aquosa com peróxido de hidrogênio, utilizando óxido de cobre (CuO) como catalisador e irradiado pela lâmpada germicida com pH 8.....	35
Tabela 9. Condições dos experimentos do Glifosato em solução aquosa por meio do processo Fenton e foto-Fenton usando CuO com suas respectivas degradações.	37
Tabela 10. Dados dos experimentos do 2,4-D do modelo cinético de primeira e segunda ordem.	42
Tabela 11. Dados dos experimentos do Glifosato do modelo cinético de primeira ordem.	43

EQUAÇÕES

(1) Reação Fenton.....	18
(2) Íons ferroso	18
(3) Aquo-complexo (Fe^{2+} e Fe^{3+})	18
(4) Aquo-complexo (Fe^{2+} e Fe^{3+})	18
(5) Aquo-complexo (Fe^{2+} e Fe^{3+})	18
(6) Aquo-complexo (Fe^{2+} e Fe^{3+})	18
(7) Aquo-complexo (Fe^{2+} e Fe^{3+})	18
(8) Reação foto-Fenton	19
(9) Reação foto-Fenton	20
(10) Reação foto-Fenton	20
(11) Reação foto-Fenton	20
(12) Equação da cinetica de degradação.....	21
(13) Equação da cinetica de degradação.....	21
(14) Equação da cinetica de degradação de primeira ordem	21
(15) Equação da cinetica de degradação de segunda ordem	22

Sumário

1. INTRODUÇÃO	13
1.1.Objetivo Geral	14
1.2.Objetivos Específicos	15
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1.PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO.....	17
2.1.1. Processo Fotólise	17
2.1.2. Processo H ₂ O ₂ /UV.....	18
2.1.3. Processo Fenton.....	18
2.1.4. Processo foto-Fenton	19
2.2.PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	20
2.3.CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO.....	21
3. MATERIAL E MÉTODOS	22
3.1.REAGENTES	22
3.2.SOLUÇÕES ESTOQUES	22
3.3.METODOLOGIA.....	23
3.3.1. Reator Fotoquímico	23
3.3.2. Espectrofotômetro UV-Visível.....	23
3.3.3. Medidor de pH.....	24
3.3.4. Adsorção.....	24
3.3.5. Carvão.....	25
3.3.6. Procedimento para realização dos experimentos.....	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27
4.1.EXPERIMENTO H ₂ O ₂ /UV	27
4.2.EXPERIMENTO ADSORÇÃO	28
4.3.EXPERIMENTO FENTON E FOTO-FENTON	29
4.3.1. Processo ferroso (Fe ²⁺) e ferrico (Fe ³⁺)	29
4.4.EXPERIMENTO FENTON E FOTO-FENTON USANDO COBRE	34

4.5. ESTUDO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO	36
4.5.1. Modelo cinético de primeira e segunda ordem	37
5. CONCLUSÃO.....	42
6. REFERÊNCIAS.....	44

1. INTRODUÇÃO

Apesar dos benefícios obtidos com a utilização dos agrotóxicos o inadequado manejo ou controle racional, destes pesticidas são apontados como poluentes do meio ambiente (RIBEIRO et al., 2008). Os recursos hídricos são os mais afetados devido à agricultura exigir um suprimento de água, o que conduz o desenvolvimento dessa atividade próximo a rios e lagos (CARVALHO et al., 2000; LOURENCETTI et al., 2005). O comprometimento destes recursos naturais gera graves prejuízos à saúde humana, principalmente quando estes são utilizados como fonte para abastecimento público (WORRAL et al., 2004; ALBERTO et al., 2010).

Dentre os pesticidas destaca-se o glifosato conhecido por ser um dos herbicidas mais vendidos no mundo. Seu elevado uso se deve à alta eficiência na eliminação de ervas daninhas, e sua baixa toxicidade aos manipuladores e ao meio ambiente. Mesmo sendo pouco tóxico, existe evidencia de efeitos deletérios em seres humanos, e resistência de algumas espécies de ervas que se adaptaram ao uso prolongado do mesmo (AMARANTE JÚNIOR et al., 2002; SANTIAGO, 2014).

Entre os diversos tipos de poluentes que causam grandes impactos, estão os clorofenóis, com importância ao herbicida ácido 2,4-diclorofenóxiacético conhecido como o 2,4-D, usado principalmente no controle de ervas daninhas dicotiledôneas, por ser um composto não biodegradável é preciso encontrar técnicas alternativas para a sua oxidação (RESENDE, 2011).

Novas técnicas de tratamento de efluentes têm surgido nas últimas décadas e entre os tratamentos inovadores, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) que incluem a fotólise, o H_2O_2/UV , Fenton e foto-Fenton, são entendidos como tecnologia promissora para tratar efluentes aquosos contendo clorofenóis, transformando-os em substâncias inofensivas (BAYARRI et al., 2007; RESENDE, 2011).

Dentre os Processos Oxidativos Avançados, a reação de Fenton, baseada na decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido por meio de espécies de ferro em solução aquosa, constitui um processo de grande potencial para o tratamento de efluentes. O poder oxidante da reação de Fenton é fortemente aumentado quando utilizado em combinação com radiação ultravioleta (UV) no chamado processo foto-Fenton (RESENDE, 2011).

No processo adsorptivo o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado, por apresentar alta área superficial e porosidade desenvolvida. Tendo como vantagem sobre outros materiais adsorventes o fato que sua superfície pode ser modificada de modo a fornecer um carvão ativado específico para um determinado tipo de aplicação (MONDAL et al., 2007).

No Brasil este assunto é objeto de estudos de vários grupos de pesquisa espalhado pelo país. Instituições como a USP (SILVA, 2017) e UNICAMP (COSTA, 2016) desenvolvem diversos trabalhos a nível de mestrado, doutorado e pós-doutorado nesta área.

Silva (2017) estudou o acoplamento entre processo biológico com o processo oxidativo avançado usando o método Fenton e foto-Fenton heterogêneo, concluíram que o processo biológico pode ser acoplado a um POA formando um sistema compacto e eficiente para a degradação de contaminantes emergentes. Enquanto que Costa (2016) estudou o POA no tratamento de chorume em escala laboratorial e conclui-se que dependendo do contaminante usado o processo tem uma boa eficiência.

Diante disto, se faz necessário o estudo sobre novas alternativas de oxidação de pesticidas para remoção dos componentes indesejáveis do efluente, adequando as características aos padrões exigidos para o consumo e/ou reuso da água. Aumentando a eficiência do tratamento dos efluentes gerados pelas indústrias, promovendo a sustentabilidade do setor, o consumo racional de água e a redução dos impactos ao meio ambiente.

Esse trabalho, tem por objetivo, a remoção do 2,4-D e glifosato do efluente, adequando as características aos padrões exigidos para o consumo e/ou reuso da água. Aumentando a eficiência do tratamento dos efluentes gerados pelas indústrias, promovendo a sustentabilidade do setor, o consumo racional de água e a redução dos impactos ao meio ambiente.

1.1 Objetivo Geral

Avaliar os processos peroxidação, fotólise, Fenton, foto-Fenton e adsorptivo no tratamento de efluentes sintéticos, utilizando FeSO_4 (fonte de Fe^{2+}), FeCl_3 (fonte de Fe^{3+}), CuO (fonte de Cu^{2+}), carvão ativado e H_2O_2 como catalisadores, e a lâmpada germicida como fonte de irradiação ultravioleta.

1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a capacidade oxidativa dos processos peroxidação, fotólise, Fenton, foto-Fenton e adsorção na remoção de contaminantes presentes em águas.
- Estudar os POAs em sistemas de batelada e o tratamento terciário de efluentes através do processo Fenton e foto-Fenton em sistema de teste de jarros, avaliando a influência da irradiação UV no processo.
- Estudar a cinética de degradação nos processos e verificar a influência dos catalisadores utilizados na degradação dos herbicidas através da equação da reação cinética.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O glifosato [N-(fosfonometil) glicina] é um herbicida sistêmico, pós-emergente e não-seletivo, largamente utilizado na agricultura (COUTINHO et al., 2005; COUTINHO, 2007). O glifosato pertence ao grupo químico dos aminoácidos fosfonados e tal como seu precursor (a glicina) apresenta comportamento zwitteriônico, com separação de duas cargas em pH neutro, uma positiva no grupo amino e uma negativa no grupo fosfonato (COUTINHO e MAZO, 2005; AMARANTE JÚNIOR et al., 2002; COUTINHO, 2007). Em razão de suas propriedades únicas, como degradação a produtos atóxicos, o glifosato (figura 1) tem sido descrito como herbicida ideal (ARAÚJO, 2002; COUTINHO, 2007).

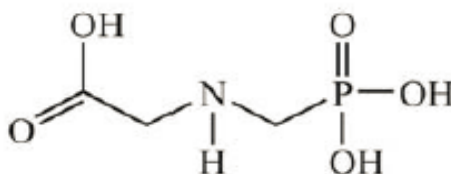


Figura 1: Estrutura química do herbicida glifosato.

O grupo fosfonato $R-PO(OH)_2$ do composto tem a habilidade de formar complexos fortes com metais. Todos os processos de adsorção, fotodegradação e biodegradação dos fosfonatos são modificados pela presença de íons metálicos devido à formação de complexos solúveis e não solúveis (COUTINHO e MAZO, 2005; AFONSO, HERSZAGE e AFONSO, 2001; COUTINHO, 2007).

O herbicida apresenta (além do grupo fosfonato) os grupos funcionais amino e carboxilato que podem se coordenar fortemente com íons metálicos, especialmente os de transição, como Ni(II), Co(III), Zn(II), Fe(III), Cd(II) e Cu(II) (GLASS, 1984; DANIELE et al., 1997; PRENESTI e GULMINI, 1998; HEINEKE, FRANKLLIN e RAYMOND, 1994). A habilidade para se coordenar como ligante tridentado coloca o glifosato numa posição privilegiada entre os herbicidas (SUBRAMANIAM e HOGGARD, 1988; COUTINHO e MAZO, 2005; COUTINHO, 2007).

O herbicida 2,4-D é um ácido orgânico, com pKa 2,6, e possui baixa solubilidade em água (SILVA e STETS, 2006; SBANO, 2013). Essa polaridade é

relacionada ao modo como se apresenta comercialmente, sendo que sua maior polaridade é obtida nas formas salinas (ANVISA, 2012; SBANO, 2013).

Pertencente à família dos organoclorados, o 2,4-D são compostos extremamente tóxicos e de longa persistência (HIGARASHI, 1999; SBANO, 2013). Por estas razões, o controle de produção e aplicação de tais espécies está entre as prioridades nas legislações ambientais em todo o mundo, sendo que as concentrações do mesmo meio ambiente são determinantes para o estabelecimento da forma de uso da área, seja para fim residencial, recreativo ou industrial (HIGARASHI, 1999; SBANO, 2013).

2.1 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

Os processos oxidativos avançados (POAs) são baseados na oxidação da matéria orgânica presente nas águas, através dos radicais hidroxil ($\text{HO}^\bullet$) formados pela decomposição de um agente oxidante resultando como produtos finais CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Esses radicais formam sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida, podendo estar ou não sob irradiação (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; FRANCISCO TERAN, 2014). São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independente da presença de outros (TEIXEIRA, 2002; FRANCISCO TERAN, 2014).

Entre os vários tipos de processos oxidativos, pode se destacar os processos fotólise, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton e foto-Fenton. Esses processos catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio e a oxidação de inúmeros compostos orgânicos (ácidos alifáticos e aromáticos, fenóis, hidrocarbonetos aromáticos, organoclorados).

2.1.1 Processo Fotólise

Onde a luz é a única fonte capaz de produzir a destruição do poluente. A fotólise direta, em comparação com processos envolvendo geração de radicais hidroxila, tem, geralmente, uma eficiência mais baixa. Assim, a maioria dos estudos é feita para quantificar a contribuição da fotólise da matéria orgânica em processos de oxidação em que ela atua de forma conjunta, por exemplo: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$. Além da aplicabilidade na degradação de poluentes, a irradiação pode ser utilizada para outros

fins. Por exemplo, estudos demonstram que irradiação em comprimentos de onda de 253,7 nm, embora não remova compostos orgânicos da água, é eficiente na desinfecção da mesma (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

2.1.2 Processo H₂O₂/UV

Esse processo combina o peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta e é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente. Isso ocorre pela grande produção de radicais hidroxila, que são altamente oxidantes (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

2.1.3 Processo Fenton

A reação de Fenton é aquela cuja geração de radicais hidroxilas é feita por decomposição de H₂O₂ catalisada por Fe²⁺ em meio ácido e pode ser vista na equação 1 (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).



Na ausência de substrato, o radical hidroxila vai oxidar uma segunda molécula de íon ferroso:



A reação de Fenton é fortemente dependente do pH da solução (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Somente em condições ácidas a espécie oxidante do sistema reativo predominante é o radical hidroxila (•OH). As espécies de ferro em solução aquosa (Fe²⁺, Fe³⁺) existem como aquo-complexos (NOGUEIRA et al, 2007).



De acordo com a equação 7, o H₂O₂ atua como sequestrador de radical hidroxila, formando como produto o radical hidroperoxil (HO₂•), que apresenta menor potencial de redução que o radical hidroxila diminuindo o processo de degradação. (E° HO₂ =

1,42 V) e ($E^{\circ} \text{OH} = 2,73 \text{ V}$). Isto ocorre quando há excesso de H_2O_2 , pois a concentração de Fe^{2+} no meio é baixa em relação à de Fe^{3+} (NOGUEIRA et al, 2007).

O reagente de Fenton tem sido utilizado com sucesso na degradação de diversos tipos de efluentes, como clorofenóis (KWON et al, 1999; TEIXEIRA e JARDIM, 2004), surfactantes (LIN et al., 1999; TEIXEIRA e JARDIM, 2004), na oxidação de resíduo de lixiviação de aterro (KANG e HWANG, 2000; TEIXEIRA e JARDIM, 2004) e na degradação de corantes, onde se mostrou mais vantajoso que o hipoclorito, ozônio e processo eletroquímico (SZPYRKOWICZ et al., 2001; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Além disso, ele também pode ser usado apenas para aumentar a biodegradabilidade do contaminante, visando um posterior tratamento biológico (KITIS et al., 1999; ZHU et al., 2001; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Embora o reagente de Fenton seja muito eficiente em alguns casos, sua utilização também depende da retirada dos sais de ferro formados. Isso ocorre porque, durante este processo de oxidação, é formada uma quantidade de flocos de vários tamanhos, compostos por complexos formados pela reação de hidrólise do ferro. Esta etapa pode ser beneficiada pelo uso de polímeros na coagulação química (LIN et al., 1999; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

2.1.4 Processo foto-Fenton

Dentre os processos oxidativos avançados (POAs), o foto-Fenton tem se destacado por ser uma poderosa fonte de radicais hidroxila, a partir da mistura de sais de ferro, peróxido de hidrogênio e luz UV (NOGUEIRA et al, 2007). A equação 8 é denominada reação de foto-Fenton:



A reação de Fenton é fortemente favorecida pela irradiação com radiação ultravioleta e uma fração do visível, assim chamada foto-Fenton (OPPENLÄNDER, 2003; RESENDE, 2011).

A irradiação por uma fonte de radiação UV-visível de complexos de Fe^{3+} em solução aquosa permite a transferência de carga ligante-metal, que implica na redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} e na oxidação do ligante, conforme a equação abaixo, formando radicais hidroxila. Este efeito positivo da luz sobre a reação de degradação foi atribuído à

redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} que, por sua vez, reage com H_2O_2 dando prosseguimento à reação de Fenton (RESENDE, 2011).



Em muitas reações fotoquímicas podem ocorrer no sistema foto-Fenton dependendo do espectro e da absorbância da espécie presente, a fotólise de H_2O_2 que gera dois radicais hidroxila, que pode ocorrer simultaneamente ao processo foto-Fenton. Sabendo-se que sua baixa absorvância faz com que tenha um papel pouco importante neste processo, principalmente se considerar a absorção da luz pelo ferro e pelo composto orgânico (NOGUEIRA et al, 2007).



Cabe acrescentar que, em todos os casos em que se utiliza o peróxido de hidrogênio, seja sozinho ou combinado com UV ou sais de ferro, o oxidante deve ser usado em quantidade adequada para que não tenha residual, pois isso representaria um gasto desnecessário. Além disso, é importante lembrar que o peróxido de hidrogênio pode interferir em algumas análises, como DQO e, caso seu uso preceda um tratamento biológico, ele pode interferir na sua eficiência (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Sendo os processos Fenton e foto-Fenton catalisados por íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ considerando que estes íons são hidrolisados formando hidróxidos insolúveis, o pH tem um papel muito importante nas reações envolvidas, afetando a velocidade de degradação do composto orgânico. A influência do pH na eficiência de degradação do composto orgânico estudada em diversos trabalhos foi avaliado que na faixa de pH entre 2,5 e 3,0, proporciona uma máxima eficiência de degradação. Esta faixa limitada é decorrência da precipitação de $\text{Fe}(\text{III})$ em valores de pH acima de 3, diminuindo drasticamente sua interação com peróxido de hidrogênio e, consequentemente, a produção de $^\bullet\text{OH}$. Abaixo de pH 2,5, a velocidade de degradação também diminui apesar das espécies de Fe permanecerem solúveis, pois altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila de acordo com a equação 11 (NOGUEIRA et al, 2007).



2.2 PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno complexo que depende das características físicas e químicas dos adsorbatos e adsorventes. O carvão ativado é um dos materiais largamente

estudados e utilizados nesse processo. Quando se utiliza esse material, os principais fatores que afetam o processo de adsorção são área superficial, estrutura dos poros e as características químicas de superfície, presença de grupos funcionais (PEREIRA, 2010).

A adsorção é, geralmente, utilizada na remoção de compostos orgânicos, recalcitrantes (compostos tóxicos e orgânicos refratários) e compostos inorgânicos como por exemplo pesticidas, herbicidas, nitrogênio, metais pesados entre outros compostos encontrados em efluentes, cuja remoção se torna difícil de degradar em sistemas biológicos convencionais de tratamento (CAVALCANTI, 2016).

A capacidade de adsorção de um material pode ser avaliada quantitativamente por meio das isotermas, as quais mostram a relação de equilíbrio entre a concentração da fase fluida e a concentração de adsorbato acumulada nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (LOPES et al., 2002; PEREIRA, 2010).

2.3 CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO

A cinética da adsorção fornece informações sobre o mecanismo de adsorção, pois descreve a velocidade de adsorção do adsorbato sobre o adsorvente. O estudo cinético de adsorção é realizado através da aplicação de dois modelos o de pseudo primeira-ordem e o de pseudo segunda-ordem (EL-SIKAILY et al., 2007; MEDEIROS, 2008).

A análise da cinética das curvas de degradação do 2,4-D e Glifosato foram feitas para avaliar o desempenho dos processos e calcular o coeficiente de determinação, R^2 , e o seu desempenho. A equação 13 descreve de uma maneira geral a variação da concentração com o tempo para o processo em batelada.

$$\frac{dC}{dT} = -kC^n \quad (12)$$

$$\frac{dC}{C^n} = -kdt \quad (13)$$

em que k é a constante cinética e n é a ordem da reação.

Para $n = 1$, integrando a equação 13, tem-se:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_1t \quad (14)$$

Para $n = 2$, integrando a equação 13, tem-se:

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right) = k_2 t \quad (15)$$

Nestas equações “C” representa a concentração do 2,4-D e glifosato num tempo t qualquer, “t” o tempo em minutos e “C₀” é a concentração do 2,4-D e glifosato instante zero. Com base nessa relação foram construídos gráficos de primeira e segunda ordem versus tempo, onde o valor de k é obtido através do coeficiente angular da reta.

3. MATERIAIS E METODOS

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

3.1 REAGENTES

- Ácido clorídrico (HCl);
- Hidróxido de Sódio (NaOH);
- Glifosato (C₃H₈NO₅P);
- Água Destilada;
- Peróxido de Hidrogênio P.A 31% H₂O₂;
- Óxido de Cobre (CuO);
- Ácido Sulfúrico (H₂SO₄);
- Ácido 2,4-diclorofenóxiacético (2,4-D);
- Sulfato de Ferro II (OSO) P.A (FeSO₄. 7H₂O);
- Cloreto de Ferro III (ICO) P.A (FeCl₃. 6H₂O);

O ácido clorídrico (HCl) a 0,1M e o hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1M foi utilizado para o ajuste do pH da solução.

3.2 SOLUÇÕES ESTOQUES

A formulação comercial do herbicida glifosato foi adquirida no comércio de Ferreiros no Estado de Pernambuco no estado solido. Para a realização dos ensaios foi

preparada uma solução padrão estoque do herbicida glifosato com concentração igual a 10 g L^{-1} em meio aquoso.

Enquanto que a formulação comercial do herbicida 2,4-D (U46 BR) foi adquirida no comércio de João Pessoa no Estado da Paraíba. Segundo o rótulo do produto, ele contém uma concentração do herbicida igual a 806 g L^{-1} . Para a realização dos testes foi preparada uma diluição da solução padrão concentrada do estoque do herbicida 2,4-D com a concentração igual a 10 mg L^{-1} em meio aquoso.

3.3 METODOLOGIA

3.3.1 Reator Fotoquímico

Para o estudo das reações fotoquímica de degradação do ácido 2,4-diclorofenóxiacético (2,4D) e glifosato foi utilizado um reator fotoquímico adaptado com uma lâmpada germicida UV em seu interior. A lâmpada usada tem comprimento de onda em torno de 254 nm e potência em torno de 1,5W. Sabendo-se que a lâmpada germicida é um tipo especial, a mesma produz luz ultravioleta ao invés de luz branca tendo como diferencial o revestimento fosfórico, já que, nas lâmpadas fluorescentes comuns o fósforo absorve os raios ultravioleta e emite luz branca.

O interior do reator foi coberto por papel alumínio para tornar a superfície interna refletora para que não houvesse interferência ou perda de alguma emissão de fótons emitida pela lâmpada.

3.3.2 Espectrofotômetro UV-Visível

Durante os experimentos foi utilizado um espectrofotômetro (UV mini-1240 Shimadzu), para medida da absorbância nos instantes da amostragem. Os espectros são gerados em $(\text{mW m}^{-2} \text{ nm}^{-1})$ em função do comprimento de onda em (nm). O sensor (módulo integrador de radiação UV-visível) é incorporado ao próprio módulo de controle, que permitem medidas entre 190-1100 nm, além de componentes ópticos que otimizam a detecção na região do UV. O equipamento opera conjuntamente com um computador portátil por meio de um cabo USB.



Figura 2: Espectrofotômetro.

3.3.3 Medidor de pH

A medição do pH foi realizada por meio de um pHmetro deixando a solução do herbicida 2,4-D em torno de pH três para o processo Fenton ou foto-Fenton. Já na solução do herbicida glifosato foi utilizado para deixar o pH em torno de cinco no processo oxidativo, também foi utilizado o mesmo processo em solução com pH oito.



Figura 3: pHmetro.

3.3.4 Adsorção

Os experimentos para avaliar quantitativamente a adsorção do 2,4-D nos carvões ativados, foram feitos em batelada à temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e pH natural da solução.

Inicialmente construiu-se uma curva analítica com diluições da solução padrão do 2,4-D, empregando-se as concentrações a seguir: 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10 mg L^{-1} .

As leituras foram realizadas em um Espectrofotômetro de UV-Vis/Mini 1240 (Shimadzu) em um comprimento de onda de 283 nm. Esse mesmo aparelho foi usado para determinar as concentrações das amostras durante e após tratamento.

Para os experimentos de adsorção do 2,4-D foram pesados 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1 gramas de amostra de carvão e inseridas no erlenmeyer de 250 ml, adicionou um volume de 200ml da solução do herbicida na concentração de 10 mg L⁻¹ e depois foi colocado na incubadora shaker (SL221, SOLAB) com agitação de 190 rpm em um intervalo de tempo de: 0,5; 1; 2; 4; 24; 27 e 48 horas. Depois foi analisado as concentrações no espectrofotômetro.

Nos experimentos com o glifosato não foi possível realizar a adsorção pois não conseguimos dopar o carvão ativado com o metal cobre.

3.3.5 Carvão

O carvão ativado usado neste trabalho foi o CAF-24 (carvão ativado fisicamente) produzido no Laboratório de Carvão Ativado (CT-UFPB). Suas propriedades texturais são apresentadas na tabela abaixo.

Tabela 1. Carvão Ativado.

Amostra	BET (m²/g)	Área de Microporo (m²/g)	Volume de Microporo (cm³/g)	D (g/cm³)	Diâmetro médio dos poros (Å)
CAF-24	558	447	0,219611	0,6414	19,6046

Fonte: O autor.

3.3.6 Procedimento para realização dos experimentos

Em linhas gerais, a metodologia empregada nos experimentos compreendeu:

Ácido 2,4-diclorofenóxiacético (2,4-D) processo oxidativo:

- Solução padrão do herbicida 2,4-D a 10 mg L⁻¹;
- Adição do catalisador específico de cada reação a solução do herbicida;
- Ajuste do pH do sistema para 3, utilizando solução aquosa de H₂SO₄ para a

reação Fenton e foto-Fenton;

- Exposição da solução do herbicida a luz UV;
- Leitura da absorbância no espectrofotômetro.

Ácido 2,4-diclorofenóxiacético (2,4-D) processo adsorptivo:

- Solução padrão do herbicida 2,4-D a 10 mg L^{-1} ;
- Adição do carvão ativado para a adsorção do herbicida;
- Leitura da absorbância no espectrofotômetro.

Glifosato utilizando CuO processo oxidativo:

- Diluição da solução padrão do glifosato (10 g L^{-1}) para $50 \text{ (mg L}^{-1})$;
- Ajuste de pH da solução quando foi utilizado o pH 8;
- Adição de $161 \text{ }\mu\text{L}$ (50 mg L^{-1}), $322 \text{ }\mu\text{L}$ (100 mg L^{-1}) e $645 \text{ }\mu\text{L}$ (400 mg L^{-1}) de peróxido de hidrogênio na solução do glifosato
- Adição de 0,25 gramas de óxido de cobre na solução do glifosato mais o H_2O_2 para o volume de 200 mL, no volume de 10 mL foi adicionado 0,0125g de CuO;
- Exposição da solução do herbicida a luz UV
- Leitura da absorbância no espectrofotômetro.

Glifosato utilizando Fe^{2+} :

- Diluição da solução padrão do glifosato (10 g L^{-1}) para $50 \text{ (mg L}^{-1})$;
- Ajuste de pH da solução para 3;
- Adição de $161 \text{ }\mu\text{L}$ (50 mg L^{-1}) de peróxido de hidrogênio na solução do glifosato;
- Adição de 2,5 mL de sulfato de ferro (Fe^{2+}) na solução do glifosato mais o H_2O_2 para o volume de 200 mL;
- Exposição da solução do herbicida a luz UV
- Leitura da absorbância no espectrofotômetro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao longo dos experimentos feitos com os herbicidas 2,4-D e glifosato foi mantida a temperatura inicial média padrão de 25°C, com variação de catalisadores e pHs. No experimento com o glifosato foi usado altas concentrações devido a utilizar o equipamento do espectrofotômetro pois o mesmo não consegue detectar a molécula do glifosato em baixas concentrações.

Foi necessário realizar análises individuais das curvas de concentração em função do tempo para cada caso, e, eventualmente desconsiderar pontos anômalos, com base no seu comportamento e evolução dos resultados em função do tempo, ou em alguns casos a repetição completa do experimento. No início dos experimentos com o 2,4-D foram utilizados 500 mL de solução aquosa radiada pela lâmpada na fotólise e nos outros processos foram adicionados o peróxido de hidrogênio e os ferros. Já no glifosato utilizou-se 200 mL de solução aquosa do herbicida, peróxido de hidrogênio e 0,25 gramas de óxido de cobre radiada pela lâmpada germicida. Também foram feitos experimentos com ausência de luz, com massas distintas de óxido de cobre. Esses experimentos foram realizados com os pHs em torno de 3, 5 e 8. As condições experimentais realizadas e os resultados estão apresentados nos processos abaixo.

4.1 EXPERIMENTO H_2O_2 /UV

Todos os experimentos apresentados neste experimento tiveram duração de 180 min (3 horas) com exceção do experimento 1, que inicialmente mantém sua concentração constante, e que a partir de 120 min (2 horas) se inicia a degradação. Não se sabe o porquê deste evento, mais acredita-se que seja formado na solução algum tipo de dímero, e só após 120 min de exposição à radiação UV é que se inicia a degradação do composto formado.

Os resultados do percentual de degradação estão apresentados na tabela 6 com suas respectivas concentrações. Os melhores resultados de remoção do herbicida foram nas concentrações de $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10\text{mg/L}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20\text{mg/L}$ tendo como valores de 99,98% e 99,99% respectivamente. Isto ocorreu devido a esses experimentos possuírem as maiores concentrações do agente oxidante obtendo no final das reações um maior número de radicais hidroxilas.

No experimento sem o H_2O_2 sua taxa de degradação chega 86,23% após 375 minutos de teste. Os valores da taxa de degradação podem ser encontrados na tabela 6. Abaixo temos a tabela 2 que contém os dados dos experimentos realizados e os gráficos dos experimentos na figura 4.

Tabela 2. Condições dos experimentos do 2,4-D em solução aquosa por meio do processo com peróxido de hidrogênio irradiado pela lâmpada germicida.

Experimento	[2,4D] (mg L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	Luz UV
1	10	-	Presença
2	10	0,5	Presença
3	10	10	Presença
4	10	20	Presença

Fonte: O autor.

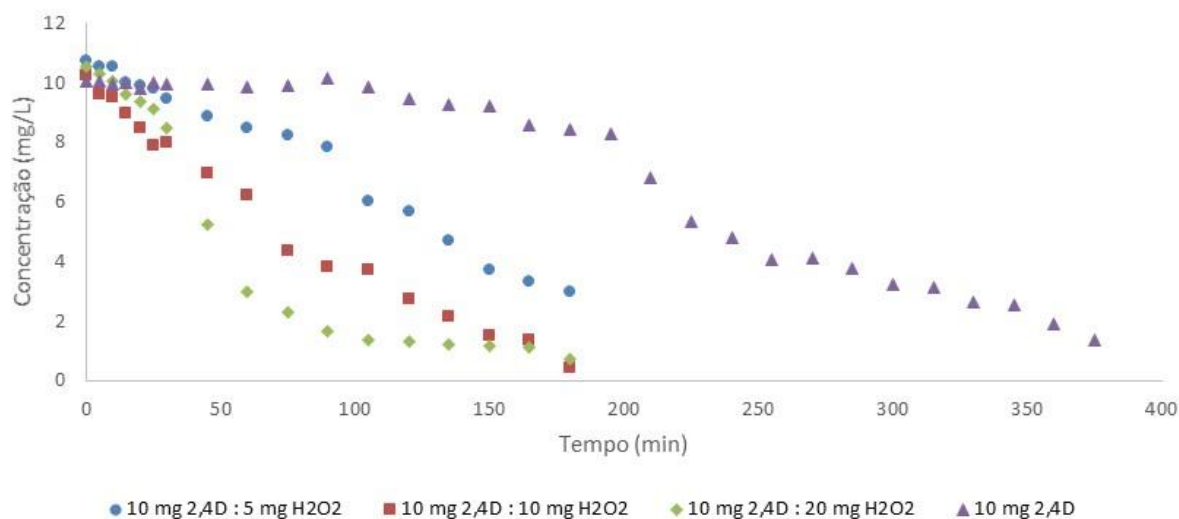


Figura 4: Curva de degradação do herbicida 2,4-D mais peróxido.

4.2 EXPERIMENTO ADSORÇÃO

Nos experimentos de adsorção variou-se a quantidade da massa do carvão CAF-24 e manteve constante a concentração do herbicida o 2,4-D. O teste foi realizado na incubadora com rotação de 190 rpm e teve duração de 4 horas. O carvão utilizado nos

experimentos foi adquirido no Laboratório de Carvão Ativado (LCA) e os dados dos experimentos estão apresentados na tabela abaixo.

Tabela 3. Condições dos experimentos do 2,4-D em solução aquosa com carvão ativado.

Experimento	[2,4-D] (mg L ⁻¹)	Carvão (g)
5	10	0,2
6	10	0,4
7	10	0,6
8	10	0,8
9	10	1

Fonte: O autor.

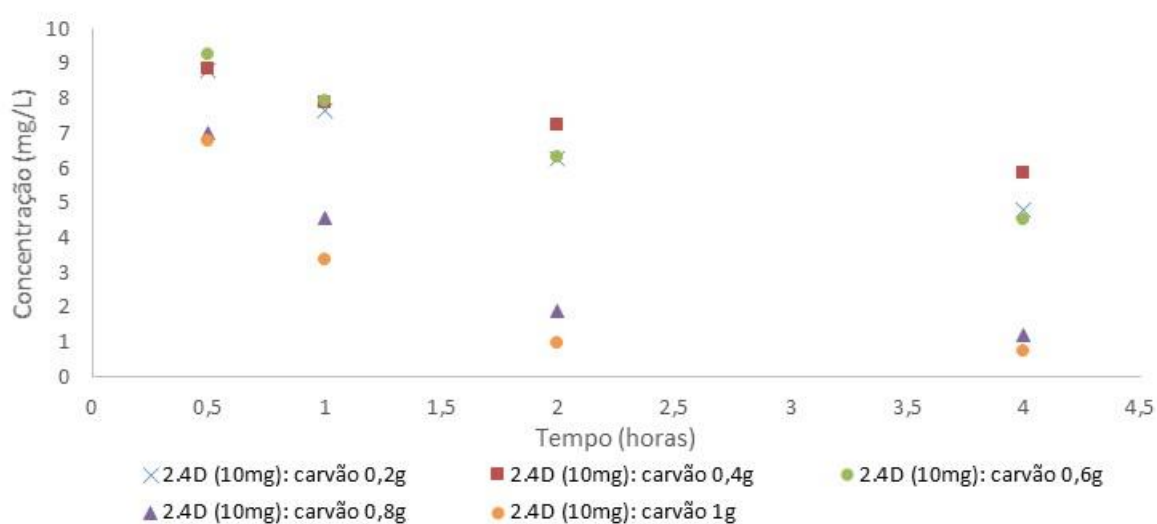


Figura 5: Curvas de adsorção do herbicida 2,4-D processo de adsorção.

Observando a figura 5 concluiu-se que quanto maior a quantidade de carvão maior será a velocidade de retenção do herbicida. Também é possível observar uma excelente taxa de adsorção do herbicida em todos os experimentos, porém os experimentos com 0,8 e 1 gramas de carvão teve o melhor percentual de adsorção (tabela 6).

4.3 EXPERIMENTO FENTON E FOTO-FENTON

4.3.1 Processo ferroso (Fe^{2+}) e férrico (Fe^{3+})

Foram realizados dois experimentos baseado na reação Fenton (sem irradiação UV) nas concentrações de $[H_2O_2] = 20\text{mg/L}$ e $[Fe^{2+}] = 5\text{mg/L}$ e $[H_2O_2] = 10\text{mg/L}$ e $[Fe^{2+}] = 8\text{mg/L}$, no qual a remoção percentual após 120 min foi aproximadamente de 38,20% e 25,20% respectivamente valores muito inferiores se comparado ao processo foto-Fenton (com irradiação UV), na qual as percentagens obtidas são equivalentes a 83,82% e 76,06% no mesmo intervalo de tempo. Esse comportamento é previsto pois o processo foto-Fenton é mais eficiente que o processo Fenton (figura 6 e 7). Os valores de degradação encontrados na tabela 6, o processo Fenton teve duração de 120 min enquanto que no processo foto-Fenton foi até 180 minutos.

Nos testes realizados com o Fe^{3+} sem irradiação UV nas concentrações de $[H_2O_2] = 20\text{mg/L}$ e $[Fe^{3+}] = 5\text{mg/L}$, $[H_2O_2] = 10\text{mg/L}$ e $[Fe^{3+}] = 8\text{mg/L}$, $[H_2O_2] = 20\text{mg/L}$ e $[Fe^{3+}] = 10\text{mg/L}$ e $[H_2O_2] = 20\text{mg/L}$ e $[Fe^{3+}] = 15\text{mg/L}$ houve maior taxa de remoção percentual da solução aquosa após 225 min de 36,14% e 38,39% para os dois primeiros resultados enquanto que na concentração de $[H_2O_2] = 20\text{mg/L}$ e $[Fe^{3+}] = 10\text{mg/L}$ foi após 150 min com 33,49% e na concentração de $[H_2O_2] = 20\text{mg/L}$ e $[Fe^{3+}] = 15\text{mg/L}$ foi após 90 min com 28,41%. Sendo que os dois últimos resultados após certo tempo de degradação apresentaram um aumento da sua concentração em solução aquosa. Concluindo que quanto maior a concentração de ferro na solução maior será a quantidade de precipitado, havendo um aumento dos valores da absorbância e da concentração.

Enquanto que no processo foto-Fenton método mais eficiente, há uma maior taxa de remoção percentual comparado ao Fenton, as porcentagens de remoção total após 180 min são de 85,19%, 75,73%, 73,11% e 58,26% respectivamente. Esses valores são encontrados na tabela 6 com seus gráficos nas figuras 8 e 9.

Os experimentos com ausência de luz foram realizados no Jar Test em constante agitação com o volume de 500 mL de solução aquosa em cada béquer. Já no restante dos experimentos com a incidência de luz, foram colocados dentro do reator um agitador magnético para que a solução aquosa do herbicida em um recipiente, ficasse em constante agitação, com a mesma quantidade do volume do processo anterior.

Antes da adição do recipiente no reator fotoquímico ajustou-se o pH da solução aquosa em meio ácido em torno de três e depois foram inseridos os íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} e logo em seguida adicionou-se o agente oxidante o H_2O_2 . As tabelas 4 e 5 contêm todas

as informações sobre os experimentos no processo Fento e foto-Fenton utilizando os íons (Fe^{2+}) e (Fe^{3+}) respectivamente.

Tabela 4. Condições dos experimentos do 2,4-D em solução aquosa por meio do processo Fenton e foto-Fenton usando Fe^{2+} irradiado pela lâmpada germicida.

Experimento	[2,4D] (mg L⁻¹)	[H₂O₂] (mg L⁻¹)	[Fe²⁺] (mg L⁻¹)	Luz UV
10	10	20	5	Ausência
11	10	10	8	Ausência
12	10	20	5	Presença
13	10	10	8	Presença

Fonte: O autor.

Tabela 5. Condições dos experimentos do 2,4-D em solução aquosa por meio do processo Fenton e foto-Fenton usando Fe^{3+} irradiado pela lâmpada germicida.

Experimento	[2,4D] (mg L⁻¹)	[H₂O₂] (mg L⁻¹)	[Fe³⁺] (mg L⁻¹)	Luz UV
14	10	20	5	Ausência
15	10	10	8	Ausência
16	10	20	10	Ausência
17	10	20	15	Ausência
18	10	20	5	Presença
19	10	10	8	Presença
20	10	20	10	Presença
21	10	20	15	Presença

Fonte: O autor.

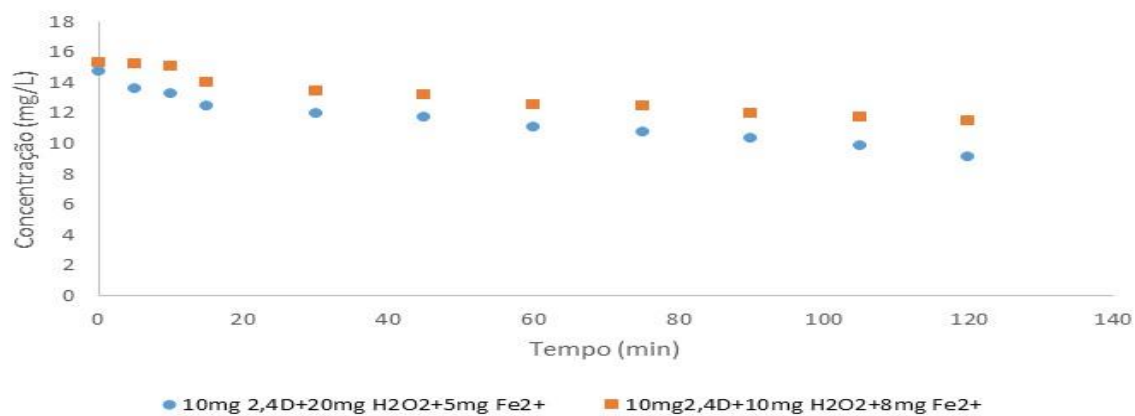


Figura 6: Curva de degradação do herbicida 2,4-D no processo Fenton com Fe^{2+} .

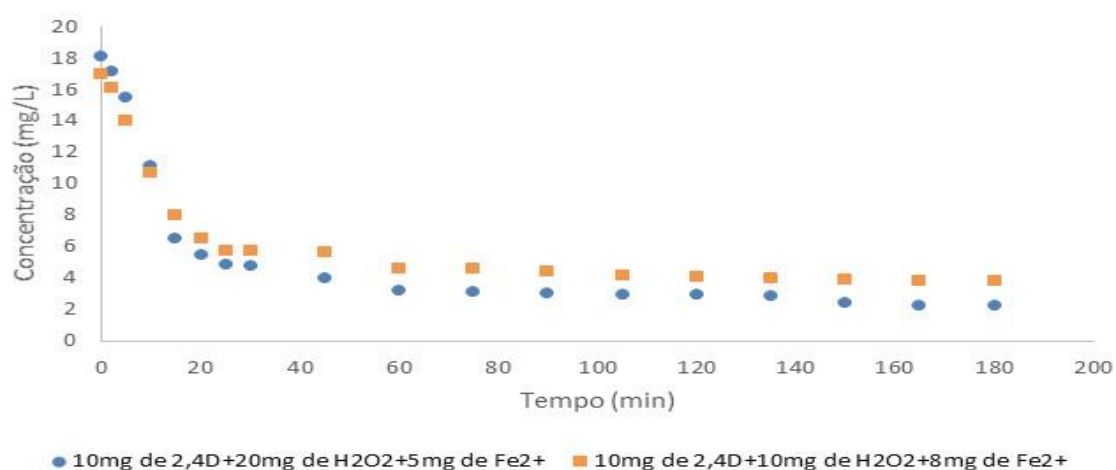


Figura 7: Curva de degradação do herbicida 2,4-D no processo foto-Fenton com Fe^{2+} .

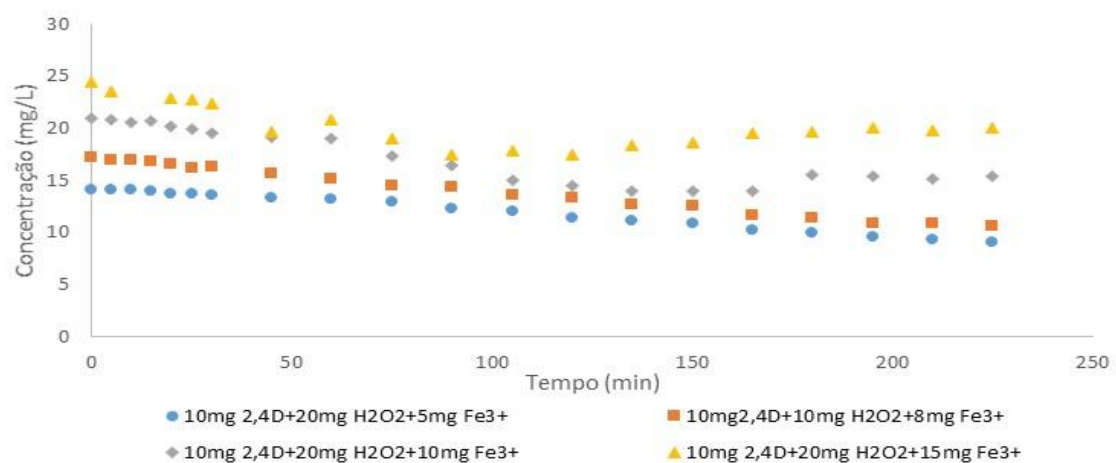


Figura 8: Curva de degradação do herbicida 2,4-D no processo Fenton com Fe^{3+} .

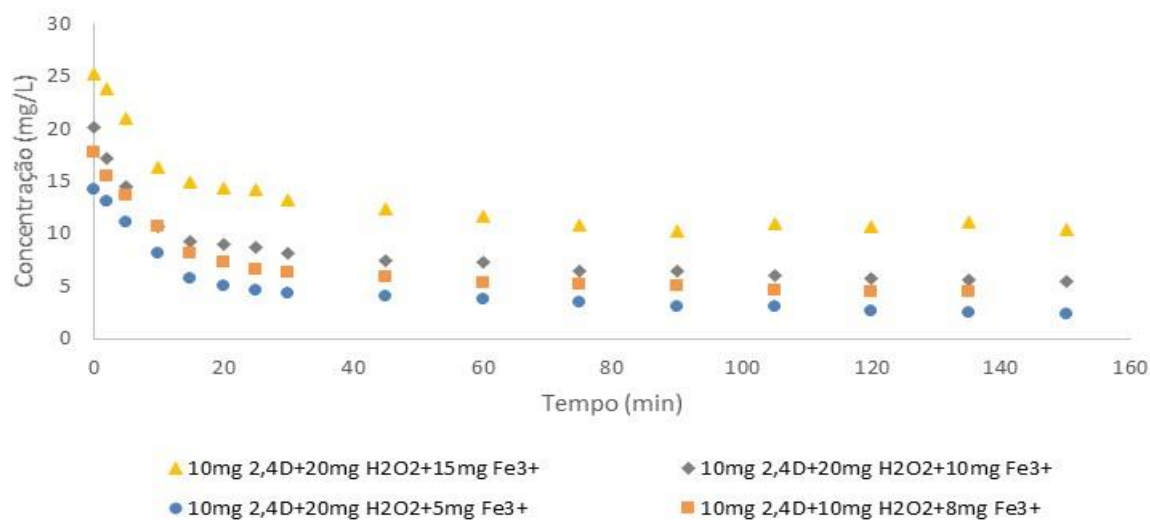


Figura 9: Curva de degradação do herbicida 2,4-D no processo foto-Fenton com Fe^{3+} .

A Tabela 6 que está na próxima página contém os valores respectivos das concentrações e os valores percentuais de degradação dos experimentos, os processos utilizados respectivamente foram $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton, foto-Fenton e adsorção. Nos resultados obtidos tem-se uma conclusão dos melhores processos utilizados neste trabalho pela verificação do percentual de remoção do herbicida.

Tabela 6. Condições dos experimentos do 2,4-D em solução aquosa por meio do processo H_2O_2 e ultravioleta, Fenton e foto-Fenton usando Fe^{2+}/Fe^{3+} e adsorativo com suas respectivas degradações.

Experi- Mentos	[2,4D] (mg L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	[Fe ³⁺] (mg L ⁻¹)	Carvão (g)	Luz UV	Degradação (%)
<i>H₂O₂/UV</i>							
1	10	-	-	-	-	Presença	86,23
2	10	0,5	-	-	-	Presença	72,16
3	10	10	-	-	-	Presença	99,98
4	10	20	-	-	-	Presença	99,99
<i>Adsorção Carvão Ativado</i>							
5	10	-	-	-	0,2	-	45,57
6	10	-	-	-	0,4	-	33,87
7	10	-	-	-	0,6	-	51,19
8	10	-	-	-	0,8	-	82,72
9	10	-	-	-	1	-	88,59
<i>Fenton e foto-Fenton com Fe²⁺</i>							
10	10	20	5	-	-	Ausência	38,20
11	10	10	8	-	-	Ausência	25,20
12	10	20	5	-	-	Presença	87,82
13	10	10	8	-	-	Presença	77,53
<i>Fenton e foto-Fenton com Fe³⁺</i>							
14	10	20	-	5	-	Ausência	36,14
15	10	10	-	8	-	Ausência	38,39
16	10	20	-	10	-	Ausência	33,49
17	10	20	-	15	-	Ausência	28,41
18	10	20	-	5	-	Presença	85,19
19	10	10	-	8	-	Presença	75,73
20	10	20	-	10	-	Presença	73,11
21	10	20	-	15	-	Presença	58,26

Fonte: O autor.

4.4 EXPERIMENTO FENTON E FOTO-FENTON USANDO COBRE

No experimento com ausência de luz realizado em pH 5, foram feitos na incubadora em constante agitação, com o volume de 200 mL de solução aquosa em cada Erlenmeyer junto com o peróxido de hidrogênio e o óxido de cobre. Já nos experimentos com a incidência de luz UV, foram colocados dentro do reator um agitador magnético com a solução herbicida em um recipiente, para que ficasse em constante agitação, as quantidades de volume utilizado nos dois processos foram iguais.

Tabela 7. Condições dos experimentos do Glifosato em solução aquosa com peróxido de hidrogênio, utilizando óxido de cobre (CuO) como catalisador e irradiado pela lâmpada germicida com pH 5.

Experimento	[Glifosato] (mg L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	[CuO] (mg L ⁻¹)	Luz UV
1	50	-	50	Presença
2	50	50	50	Presença
3	50	100	50	Presença
4	50	200	50	Presença
5	50	50	25	Ausência
6	50	50	50	Ausência

Fonte: O autor.

Tabela 8. Condições dos experimentos do Glifosato em solução aquosa com peróxido de hidrogênio, utilizando óxido de cobre (CuO) como catalisador e irradiado pela lâmpada germicida com pH 8.

Experimento	[Glifosato] (mg L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	[CuO] (mg L ⁻¹)	Luz UV
7	50	-	50	Presença
8	50	50	50	Presença
9	50	100	50	Presença
10	50	200	50	Presença

Fonte: O autor.

Logo abaixo estão os gráficos dos resultados dos experimentos, nas figuras 10 e 11 com a presença de luz e na tabela 7 e 8 todos os experimentos realizados com o glifosato em diferentes concentrações e pHs. Pelo gráfico se observa que os resultados não são eficazes em pH 8 com a presença de luz, por causa desse resultado não foi

realizado o experimento com ausência de luz. Já no pH 5 temos resultados consideráveis quando comparado ao anterior. A maior taxa de degradação é na concentração de 200 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio tendo como valor de 99,40%. Já os experimentos na ausência de luz UV que tiveram duração de 24 horas, não houve a degradação do herbicida. Os dados do percentual de degradação junto com os experimentos estão apresentados na tabela 9.

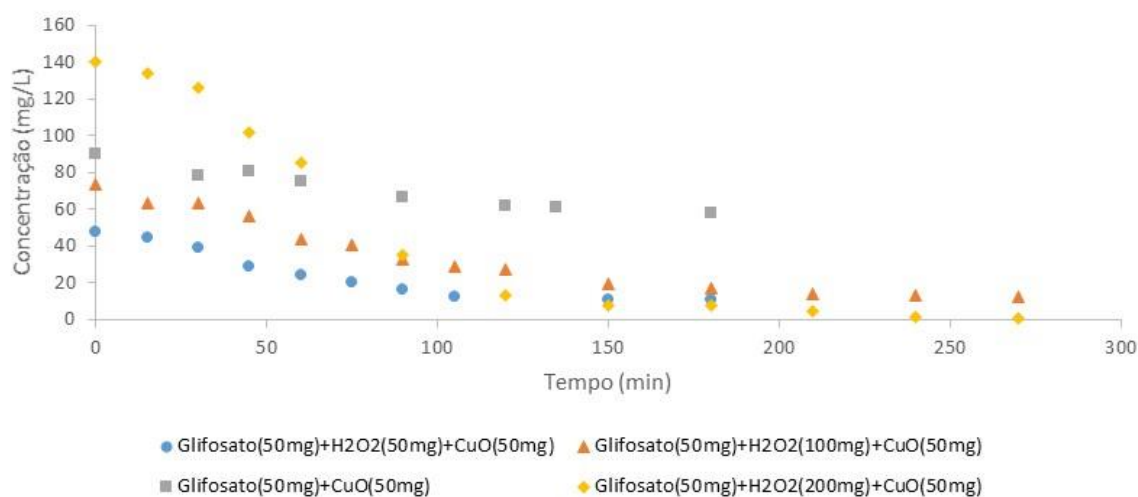


Figura 10: Curva de degradação do herbicida glifosato no processo oxidativo em pH 5.

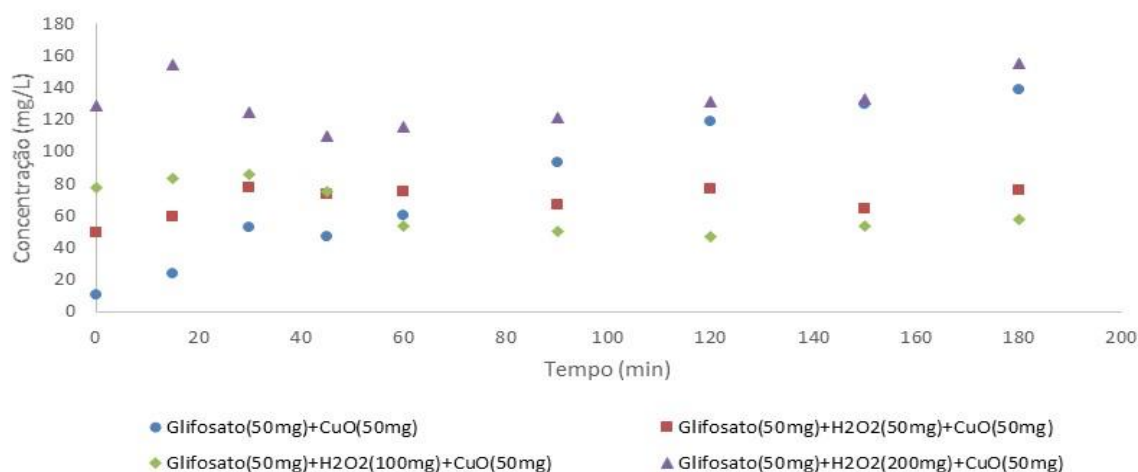


Figura 11: Curva de degradação do herbicida glifosato no processo oxidativo em pH 8.

Também foi realizado um experimento baseado na reação foto-Fenton na concentração de [Glifosato]= 50 mg/L, [H₂O₂]= 50 mg/L e [Fe²⁺]= 50mg/L em pH aproximadamente 3. Neste experimento observou-se que a molécula de ferro não consegue se ligar a molécula de glifosato, e como os compostos não conseguem fazer

essa ligação não ocorre a quebra das moléculas e consequentemente não existe a degradação dos compostos. Para comprovar que não houve a quebra da molécula fizemos o branco da solução usando o mesmo volume da reação do pesticida, substituímos o herbicida por água destilada e adicionamos o peróxido e o ferro para a verificação da sua curva de degradação. Os gráficos da degradação do pesticida e do branco está representada na figura abaixo.

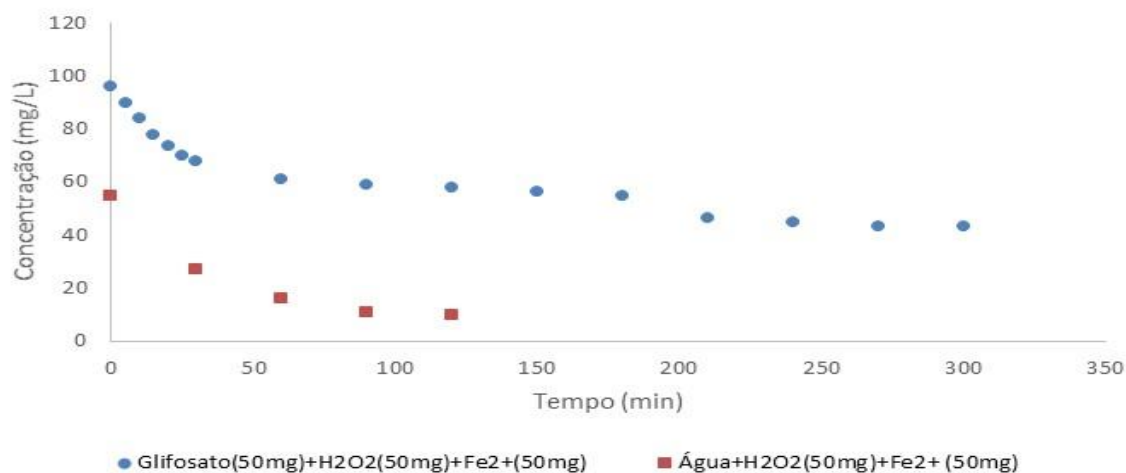


Figura 12: Curva de degradação do herbicida Glifosato no processo oxidativo foto-Fenton e curva de degradação do branco.

Tabela 9. Condições dos experimentos do Glifosato em solução aquosa por meio do processo Fenton e foto-Fenton usando CuO com suas respectivas degradações.

Experimento	[Glifosato] (mg L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	[CuO] (mg L ⁻¹)	Luz UV	pH	Degradação (%)
1	50	-	50	Presença	5	36,27
2	50	50	50	Presença	5	77,56
3	50	100	50	Presença	5	82,88
4	50	200	50	Presença	5	99,40
5	50	50	25	Ausência	5	-
6	50	50	50	Ausência	5	-

Fonte: O autor.

4.5 ESTUDO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO

As análises das cinéticas de degradação foram feitas para avaliar o desempenho dos processos e o ajuste das curvas de decaimento do 2,4-D e glifosato.

Para verificar se as curvas obedeciam a uma cinética de primeira ou de segunda ordem, utilizaram-se as equações 14 e 15, respectivamente. Os coeficientes angulares de ambas as equações forneceram a constante cinética k dos processos.

4.5.1 Modelo cinético de primeira e segunda ordem

O modelo cinético de primeira ordem é dado por gráficos de $\ln(C/C_0)$ e de segunda ordem por $1/C-1/C_0$ em função do tempo, sendo os valores das constantes de primeira ordem K_1 e segunda ordem K_2 obtidos pelo coeficiente angular da reta.

As figuras abaixo mostram os gráficos do ajuste de linearização para os modelos cinéticos de primeira e segunda ordem e os valores de cada R^2 encontrado nos experimentos realizados.

No processo com peróxido de hidrogênio mais luz UV como temos apenas a luz influenciando na reação cinética os seus resultados apresentam melhores valores na cinética de primeira ordem. No experimento somente com o 2,4-D por possuir o início da degradação após 120 minutos, colocamos na figura 14 os valores a partir deste intervalo de tempo.

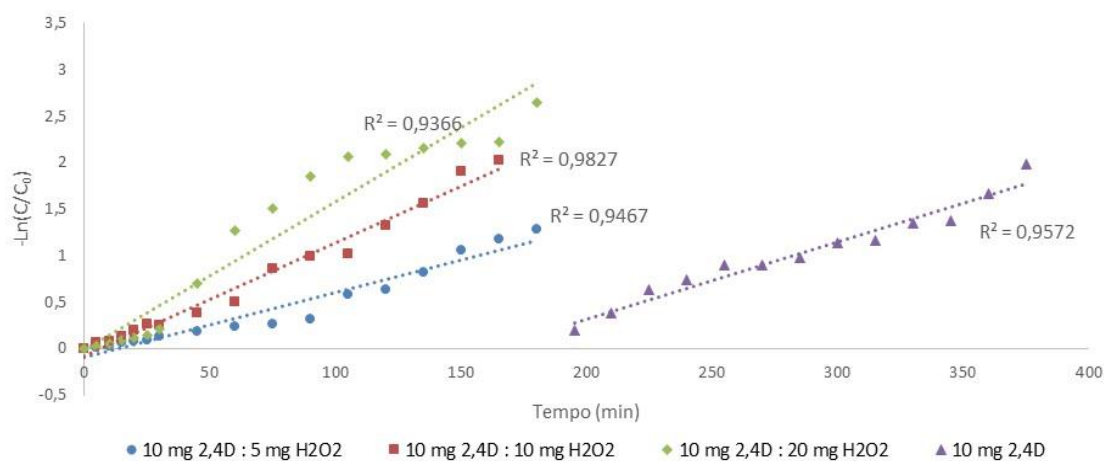


Figura 13: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para o processo H2O2/UV 2,4-D.

A mesma coisa ocorre no processo Fenton que possui apenas os íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} que sofre influência direta na reação cinética e possui os melhores resultados na cinética de primeira ordem.

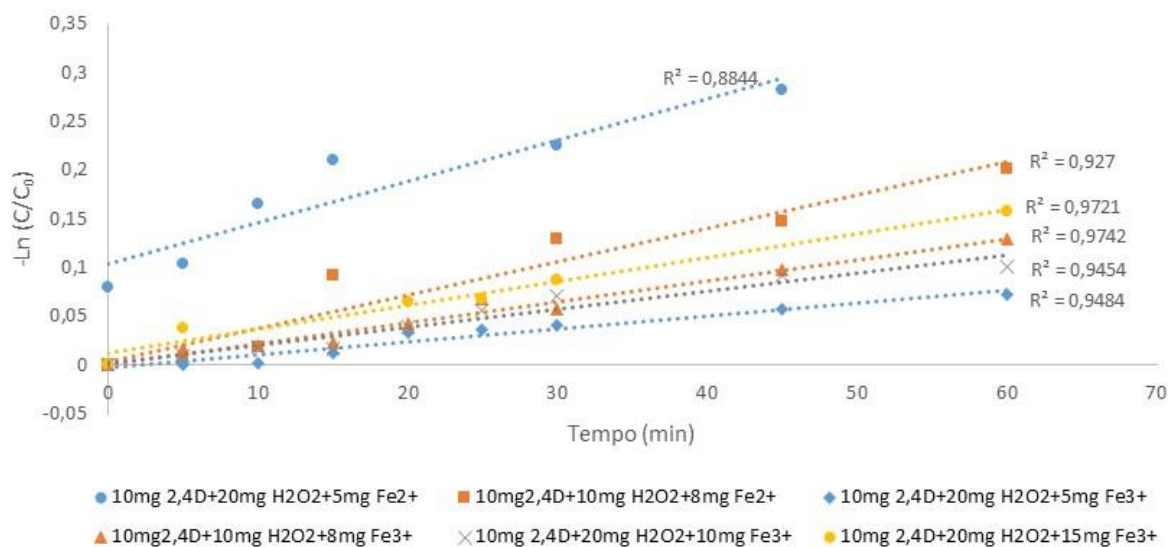


Figura 14: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para o processo Fenton (Fe^{2+} e Fe^{3+}) 2,4-D.

Como no processo foto-Fenton ele possui melhor tendência a ser de segunda ordem por ter em sua reação a presença de luz UV e os íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} que são os catalisadores da reação, eles possuem influência direta na reação cinética apresentando os melhores resultados na cinética de segunda ordem.

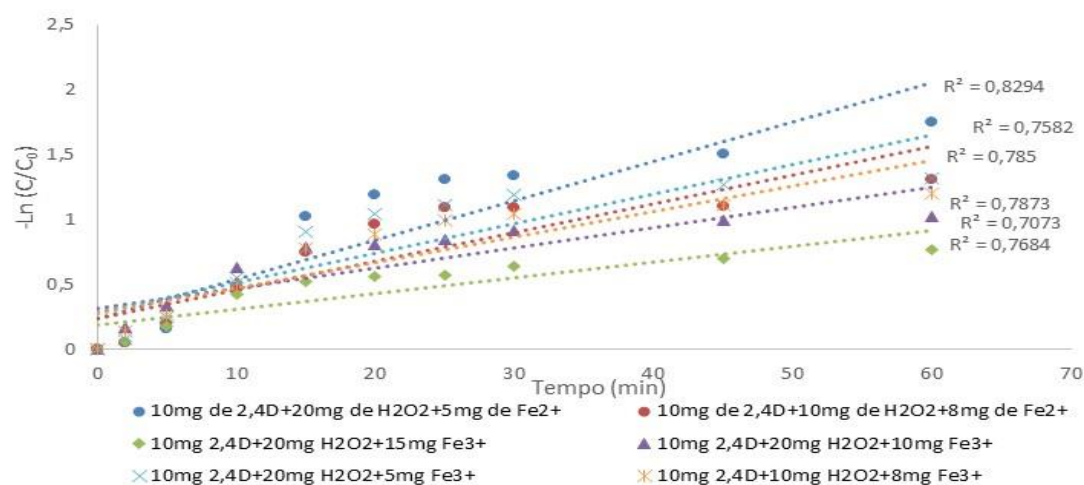


Figura 15: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para o processo foto-Fenton (Fe^{2+} e Fe^{3+}) 2,4-D.

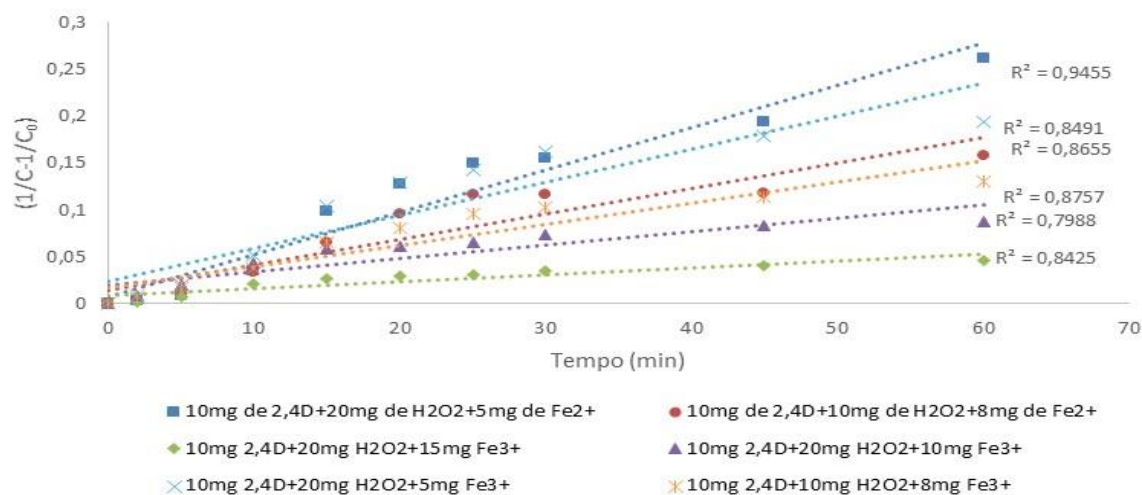


Figura 16: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para o processo foto-Fenton (Fe²⁺ e Fe³⁺) 2,4-D.

Já no processo adsorptivo os melhores resultados foram apresentados na cinética de segunda ordem quando comparados os resultados dos R^2 de primeira e segunda ordem. É possível observar no gráfico de segunda ordem uma melhor linearização da reta.

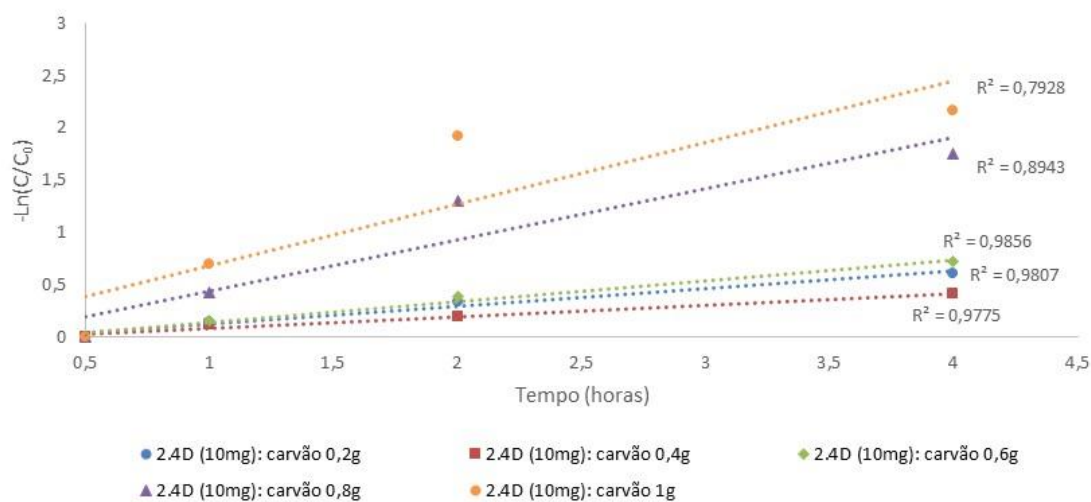


Figura 17: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para o processo adsorptivo 2,4-D.

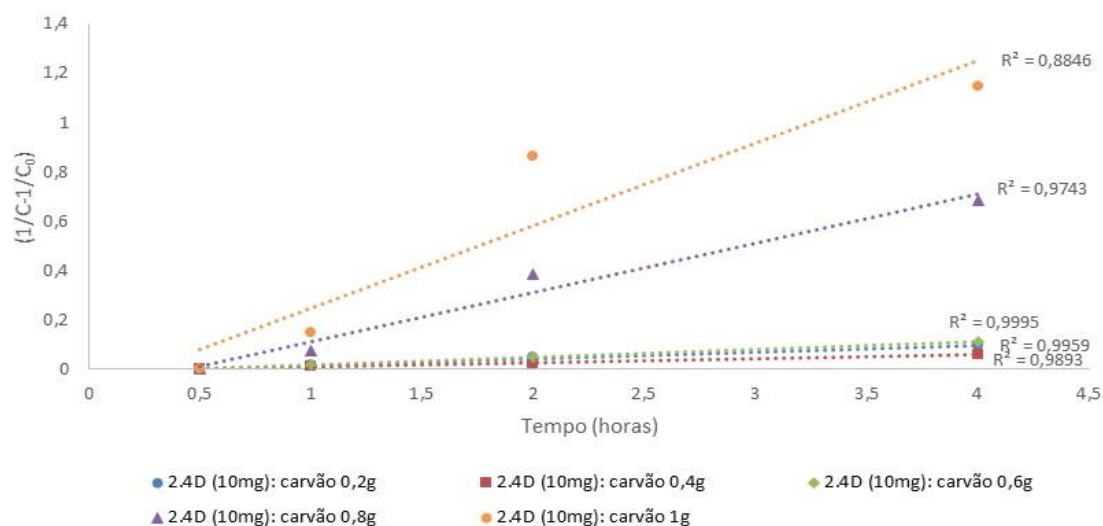


Figura 18: Ajuste do modelo cinético de segunda ordem para o processo adsorptivo 2,4-D.

O mesmo procedimento para a identificação da reação cinética de primeira ordem é feito para o herbicida glifosato. É observado que o modelo de primeira ordem é mais adequado ao glifosato mesmo sendo um processo foto-Fenton. Nos experimentos feitos com ausência de luz e em pH 8, não foi possível realizar os estudos de cinética de degradação, pois não houve a degradação do composto estudado como visto na figura 11.

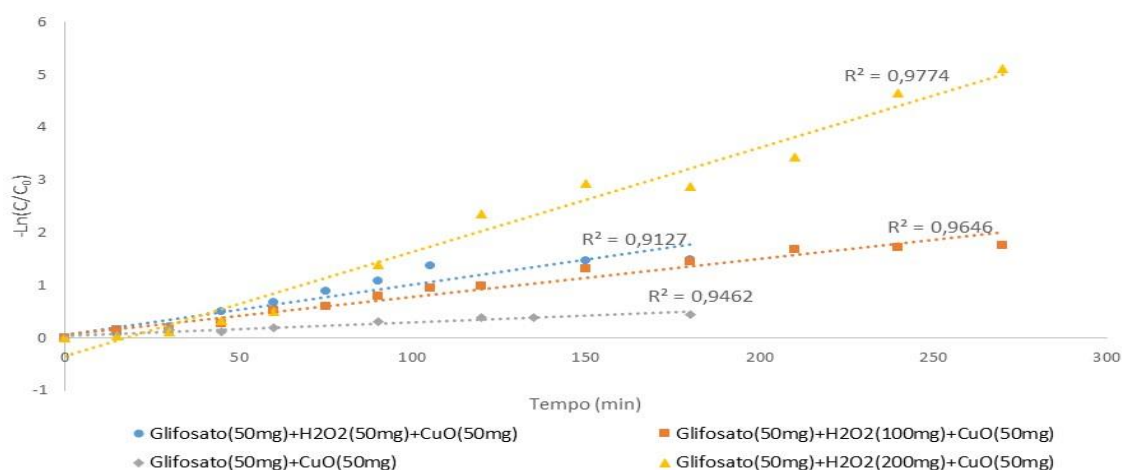


Figura 19: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem para o processo foto-Fenton glifosato pH 5.

As figuras 13, 14, 15, 16, 17, 18 e 19 mostram as curvas do modelo cinético para os respectivos processos H_2O_2 /UV, Fenton, foto-Fenton e adsorptivo para os herbicidas 2,4-D e glifosato. Abaixo temos a tabela 10 e 11 com os R^2 do modelo cinético de primeira e segunda ordem e suas constantes K_1 e K_2 .

Vemos que a cinética de primeira ordem é adequada aos processos H_2O_2/UV e Fenton enquanto que a cinética de segunda ordem é adequada aos processos foto-Fenton e adsortivo.

Tabela 10. Dados dos experimentos do 2,4-D do modelo cinético de primeira e segunda ordem.

Experi- mentos	[2,4D] (mgL ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mgL ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mgL ⁻¹)	[Fe ³⁺] (mgL ⁻¹)	Carvão (g)	Luz UV	R ₁ ²	K ₁	R ₂ ²	K ₂
<i>H₂O₂/UV</i>										
1	10	-	-	-	-	Sim	0,9572	0,0083	-	-
2	10	0,5	-	-	-	Sim	0,9467	0,0070	-	-
3	10	10	-	-	-	Sim	0,9827	0,0121	-	-
4	10	20	-	-	-	Sim	0,9366	0,0160	-	-
<i>Adsorção Carvão Ativado</i>										
5	10	-	-	-	0,2	-	0,9778	0,0814	0,9994	0,0323
6	10	-	-	-	0,4	-	0,9995	0,1035	0,9910	0,0536
7	10	-	-	-	0,6	-	0,9960	0,1392	0,9896	0,1325
8	10	-	-	-	0,8	-	0,6258	0,0779	0,8896	0,0564
9	10	-	-	-	1	-	0,5262	0,0839	0,8507	0,0888
<i>Fenton e foto-Fenton com Fe²⁺</i>										
10	10	20	5	-	-	Não	0,8844	0,0043	-	-
11	10	10	8	-	-	Não	0,9270	0,0034	-	-
12	10	20	5	-	-	Sim	0,8294	0,0304	0,9455	0,0045
13	10	10	8	-	-	Sim	0,7850	0,0221	0,8655	0,0027
<i>Fenton e foto-Fenton com Fe³⁺</i>										
14	10	20	-	5	-	Não	0,9484	0,0013	-	-
15	10	10	-	8	-	Não	0,9742	0,0021	-	-
16	10	20	-	10	-	Não	0,9454	0,0019	-	-
17	10	20	-	15	-	Não	0,9721	0,0024	-	-
18	10	20	-	5	-	Sim	0,7582	0,0228	0,8491	0,0035
19	10	10	-	8	-	Sim	0,7873	0,0197	0,8655	0,0027
20	10	20	-	10	-	Sim	0,7073	0,0155	0,7988	0,0014
21	10	20	-	15	-	Sim	0,7684	0,0122	0,8757	0,0023

Fonte: O autor.

Tabela 11. Dados dos experimentos do Glifosato do modelo cinético de primeira ordem.

Experimentos	[Glifosato] (mg L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	[CuO] (mg L ⁻¹)	Luz UV	pH	R ²	K ₁
1	50	-	50	Sim	5	0,9462	0,0026
2	50	50	50	Sim	5	0,9127	0,0095
3	50	100	50	Sim	5	0,9646	0,0072
4	50	200	50	Sim	5	0,9774	0,0198

Fonte: O autor.

5. CONCLUSÃO

Conclui-se que o método de análise UV-VIS realizado pelo equipamento espectrofotômetro teve baixa eficiência para o herbicida glifosato, já com o herbicida 2,4D o método foi bastante preciso. A leitura do espectrofotômetro só foi possível em altas concentrações da solução de glifosato, devido a seus grupos cromóforos não serem identificados em baixas concentrações pelo equipamento. Para baixas concentrações só é possível detectar a molécula do glifosato através do método da cromatografia líquida conhecida como HPLC.

No processo H₂O₂/UV para a degradação do 2,4-D é bastante eficiente chegando a valores elevados do percentual de remoção do herbicida, como as concentrações utilizadas nos experimentos não foram elevadas e comparando com outros métodos utilizados para reduzir a concentração inicial do herbicida observamos que esse é um processo economicamente viável em relação aos custos e de extrema eficiência em relação à porcentagem removida do mesmo. Os valores percentuais respectivos de degradação são 86,22%, 72,16%, 99,98% e 99,99% para os experimentos 1, 2, 3 e 4, o primeiro resultado foi após 360 min e o restante após 180 min. Com os resultados apresentados em relação ao tempo de degradação chega-se a uma conclusão que só o herbicida em presença de luz UV não é tão eficaz quanto à adição do catalisador a solução.

Já no processo foto-Fenton para a degradação do ácido 2,4-diclorofenóxiacético (2,4-D) em solução aquosa, nas condições experimentais estudadas segundo os processos oxidativos avançados (POAs), a eficiência do processo foto-Fenton catalisado pelo processo ferroso (Fe²⁺) e férrico (Fe³⁺) para a degradação do 2,4-D foi comprovada, visto que os respectivos valores percentuais de Fe²⁺ 87,81% e 77,53% e

Fe^{3+} 85,19%, 75,73%, 73,11% e 59,26 de remoção de degradação, foram obtidos em 180 minutos de tratamento. De acordo com os resultados quanto menor for a concentração de ferro maior será o valor do percentual de degradação.

Enquanto que no processo de adsorção do 2,4-D utilizando carvão ativado ele é aumentado com o tempo, mas a partir de 24 horas o equilíbrio é alcançado. Para todas as massas de carvão, após 27 horas de adsorção os percentuais adsorptivos foram superiores a 93%.

No fim o processo oxidativo avançado o foto-Fenton com cobre feito com o herbicida glifosato apresentou melhores resultados em pH 5 quando adicionado ao peróxido de hidrogênio em elevada concentração, foi mantida constante a massa de óxido de cobre nos experimentos na presença de luz e variado na ausência de luz, onde nesse último experimento não houve degradação do herbicida.

Verificou-se que o único metal ligante que conseguiu ser analisado junto a solução do glifosato foi o cobre e em sua forma sólida, foram feitos outros testes com o sulfato de cobre e outros tipos de metais mais não houve eficácia quando feitas as leituras no UV-VIS. Já o processo foto-Fenton foi visto a sua inviabilidade para esse tipo de análise, pois a molécula de ferro não consegue se ligar ao do herbicida glifosato para a leitura no espectrofotômetro.

Nas reações cinéticas tivemos os melhores resultados na cinética de primeira ordem para os processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e Fenton enquanto que os melhores resultados na cinética de segunda ordem foram nos processos foto-Fenton e adsorptivo.

6. REFERÊNCIAS

- AFONSO, B. C.; HERSZAGE, J.; AFONSO, M. S. **Iron (II) - phosphonate complexes**. *Polyhedron*, v. 20, p.1821-1830, 2001.
- ALBERTO, M. V.; GALDOS, A. C. R.; MIGLINO, M. A.; SANTOS, J. M. Anencefalia: **Causas de uma malformação congênita**. *Rev Neurocienc*, v. 18, n. 2, p. 244-248, 2010.
- AMARANTE JÚNIOR, O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. **Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação**. *Química Nova*, v. 25, n.4, p.589-593, 2002.
- AMARANTE JÚNIOR, O.P.; SANTOS, T.C.R.; BRITO, N.M.; RIBEIRO, M.L. **Métodos de extração e determinação do herbicida glifosato: Breve revisão**. *Química Nova*, vol. 25, p. 420-428, 2002.
- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Sistema de Informações sobre Agrotóxicos (SIA)**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Publicacao+Agrotoxico+Toxicologia/Sistema+de+Informacao+sobre+Agrotoxicos+SIA>>. Acesso em 12 jun. 2012.
- ARAÚJO, A. S. F. **Biodegradação, extração e análise de glifosato em dois tipos de solos**. Piracicaba, 2002. 83 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- BAYARRI, B.; GONZÁLEZ, O.; MALDONADO, M.I.; GIMÉNEZ, I.; ESPLUGAS, S. **Comparative study of 2,4-dichlorophenol degradation with different advanced oxidation processes**. *Journal of Solar Energy Engineering*, v. 129, p. 60-67, 2007.
- BRAIBANTE, M.E.F.; ZAPPE, J.A. **A química dos agrotóxicos**. *Química Nova na Escola*, v. 34, p. 10-15, 2012.
- CARVALHO, A. R.; SCHLITTLER, F. H. M.; TORNISIELO, V. L. **Relações da atividade agropecuária com parâmetros físicos químicos da água**. *Química Nova*, v. 23, n. 5, p. 618-622, 2000.
- CAVALCANTI, J. E. W, A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais/** José Eduardo W. de A. Cavalcanti. São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda., 2016.
- COSTA, G.; CANGERANA, F.; **Estudo do processo oxidativo avançado como uma alternativa tecnológica e eficaz no tratamento de efluentes**. *RETC- Revista Eletrônica de Tecnologia e Cultura*, São Paulo, p. 1 – 20, outubro 2016, Edição 19ª.
- COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H. **Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão**. *Química Nova*, v. 28, n. 6, p. 1038-1045, 2005.

COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H. **Estudo voltamétrico e espectrofotométrico do complexo Cu(II)- Glifosato**. Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente, Curitiba, v. 17, p. 123-129, jan./dez. 2007.

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

EL-SIKAILY, A.; EL NEMR, A.; KHALED, A.; ABDELWEHAB, O.; **Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon**, Journal of Hazardous Materials, 148: 216, 2007.

HIGARASHI, M. M. 1999. **Processos Oxidativos Avançados Aplicados à Remediação de Solos Brasileiros Contaminados com Pesticidas**. 96p. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

KANG, Y.W.; HWANG, K.-Y. **Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process**. Wat. Res., v. 34, n. 10, p. 2786 – 2790, 2000.

KITIS, M.; ADAMS, C.D.; DAIGGER, G.T. **The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants**. Wat. Res., v. 33, n. 11, p. 2561-2568, 1999.

KWON, B.G.; LEE, D.S.; KANG, N.; YOON, J. **Characteristics of chlorophenol oxidation by Fenton's reagent**. Wat. Res., v. 33, n. 9, p. 2110 – 2118, 1999.

LIN, S. H.; LIN, C.M.; LEU, H.G. **Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation**. Wat. Res., v. 33, n. 7, p. 1735 – 1741, 1999.

LOPES, N. P.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A. **Influência da matéria orgânica na adsorção do fungicida Triadimenol pelo solo**. Química Nova, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 544-547, 2002.

LOURENCETTI, C.; SPADOTTO, C. A.; SANTIAGO-SILVA, M.; RIBEIRO, M. L.; Pesticidas: R. Ecotox. e Meio Ambiente 2005, 15, 1.

MEDEIROS, L. L. **Remoção de cobre (II) de soluções aquosas por carvões ativados de bagaço de cana-de-açúcar e endocarpo de coco da baía isentos de tratamentos químicos superficiais**. 2008. 99p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

MONDAL, P.; BALOMAJUMDER, C.; MOHANTY, B., **A laboratory study for the treatment of arsenic, iron and manganese bearing ground water using Fe³⁺ impregnated activated carbon: Effects of shaking time, pH and temperature**, Journal of Hazardous Materials, 144: 420, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton**.

QUÍMICA NOVA, São Paulo, v. 30 n. 2 Marc./Abr 2007, ISSN 1678-7064. Disponível em :< http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000200030>. Acesso em: 8 mai. 2013.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical purification of water and air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, reaction mechanisms, reactor concepts.** Wiley-VCH, 2003.

PEREIRA, E. I. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl₃ como agente ativante.** Dissertação (mestrado) -Universidade Federal de Lavras – UFLA, 2010.

RESENDE, Juliana Dalia **Degradação de 2,4-diclorofenol em solução aquosa por meio de processo fotoquímico solar** / J.D. Resende. – ed.rev. – São Paulo, 2011. p. 126.

RIBEIRO, M. L. et al. **Pesticidas: usos e riscos para o meio ambiente.** HOLOS environment, v. 8, n. 1, p. 53-71, 2008.

SANTIAGO, L. S.; VALDERRAMA, P.; CURTI, S. M.; MARÇO, P. H. **Quantificação do herbicida glifosato em águas através de espectroscopia UV e quimiometria.** In: SICITE XVII SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLOGIA DA UTFPR, 2014, Paraná, Anais... Paraná: UTFPR, 2014. p. 2.

SBANO, A.; FERREIRA, J. V. R, PECKLE, B. A; MACRAE, A.; DIREITO, I. C. N. **OTIMIZAÇÃO DE MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA QUANTIFICAÇÃO DO HERBICIDA ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D).** AS&T, Rio de Janeiro, v.1, n.2, dec. 2013. Disponível em: < https://www.researchgate.net/profile/Ida_Carolina_Direito/publication/269092578_Otimizacao_de_metodo_cromatografico_para_quantificacao_do_herbicida_acido_24-Diclorofenoxiacetico_24-D/links/547efee60cf2de80e7cc7099/Otimizacao-de-metodo-cromatografico-para-quantificacao-do-herbicida-acido-2-4-Diclorofenoxiacetico-2-4-D.pdf>. Acesso em: 7 jun. 2018.

SILVA, T. H. G; **Acoplamento entre processos biológicos e oxidativos avançados para o tratamento de esgoto sanitário: degradação de fármacos e reuso seguro** / Thiago Henrique Gomes da Silva – São Carlos, 2017. 150f.

SILVA, T. M.; STETS, M. I. 2006. **Degradation of 2,4-D herbicide by microorganisms isolated from brazilian contaminated soil.** Braz. J. Microbiol. 38: 522-525.

SUBRAMANIAM, V.; HOGGARD, P. E. **Metal complexes of glyphosate.** J. Agric. Food Chem., v. 36, n. 6, p. 1326-1329, 1988.

SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S.N. **A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent.** Wat. Res., v. 35, n. 9, p. 2129 – 2136, 2001.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Caderno Temático 3. 2004, Campinas, São Paulo.

TEIXEIRA, C. R. A. B. **Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo.

TERAN, F. **Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro**. Revista Monografias Ambientais – REMOA, Santa Maria, v.14, n.3, mai-ago. 2014, p.3316-3325, DOI: 10.5902/2236130813232.

WORRALL, F.; KOLPIN, D. W.; J. **Aquifer vulnerability to pesticide pollution—combining soil, land-use and aquifer properties with molecular descriptors**. Journal of Hydrology, v. 293, p. 191-204, 2004.