



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

SUÉVELLY BEATRIZ SANTANA DE SOUSA

**DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA DIURON POR PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS HOMOGÊNEOS UTILIZANDO UM ESTERILIZADOR
ULTRAVIOLETA COMERCIAL**

JOÃO PESSOA - PB

2024

SUÉVELLY BEATRIZ SANTANA DE SOUSA

**DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA DIURON POR PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS HOMOGÊNEOS UTILIZANDO UM ESTERILIZADOR
ULTRAVIOLETA COMERCIAL**

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 Engenharia Química.

Orientador: Prof^ª. Dra. Vivian Stumpf Madeira

JOÃO PESSOA - PB

2024

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S725d Sousa, Suevelly Beatriz Santana de.
DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA DIURON POR PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS HOMOGÊNEOS UTILIZANDO UM
ESTERILIZADOR ULTRAVIOLETA COMERCIAL / Suevelly Beatriz
Santana de Sousa. - João Pessoa, 2024.
50 f.

Orientação: Vivian Stumpf Madeira.
TCC (Graduação) - UFPB/Tecnologia.

1. Herbicidas. Foto-peroxidação. Cinética da reação.
I. Madeira, Vivian Stumpf. II. Título.

UFPB/CT/BSCT

CDU 66.01(043.2)

SUÉVELLY BEATRIZ SANTANA DE SOUSA

**DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA DIURON POR PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS HOMOGÊNEOS UTILIZANDO UM ESTERILIZADOR
ULTRAVIOLETA COMERCIAL**

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 Engenharia Química.

Orientador: Prof^ª. Dra. Vivian Stumpf Madeira

Prof^ª Dra Vivian Stumpf Madeira (DEQ/CT/UFPB)
(Orientadora)

Prof. Dr. Leopoldo Rojas (DEQ/CT/UFPB)
(Examinador)

Ma. Gracielle Ferreira da Silva
(Examinadora)

Dedico este trabalho aos meus pais, por me permitirem viver esse sonho e me dar todo apoio, dentre eles, o emocional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por toda oportunidade me dada dentro da Universidade. Pela sabedoria, paciência e por me guiar em todo meu caminho. Por ser meu alicerce, estar comigo em todos os momentos e por me permitir realizar esse sonho. A Nossa Senhora, por todo carinho, cuidado e colo sempre que precisei.

Agradeço também aos meus pais, por sonharem esse sonho comigo desde quando saí de casa a 5 anos atrás, por me fornecer uma boa estrutura de vida, pelos conselhos, pelo apoio durante todo o processo em todas as minhas decisões, por acreditarem e confiarem que eu sou capaz. e por todo sacrifício que fizeram para proporcionar toda a educação e discernimento que tenho hoje.

A minha irmãzinha, Rádna, por mesmo sem saber, ser minha base e fortaleza na busca por esse sonho.

Ao meu filhinho de quatro patas, Apolo, por sempre nos momentos difíceis me tirar os mais sinceros e leves sorrisos. Um amor inexplicável!

A Daniel, por desde quando nos conhecemos em 2019, ser meu amigo e companheiro. Por todo amor, carinho, respeito, por me ajudar e me apoiar, por sonhar junto comigo os meus sonhos e por estar comigo em todos os momentos.

As minhas amigas, Alynne e Jardyelle, que juntas estavam comigo em todas as disciplinas, obrigada pela amizade e por estarem comigo durante muitos momentos difíceis da graduação. Meu trio do coração!

Aos meus amigos de turma, Victor Hugo, Maria Luíza, Luiz Felipe, Alberto e Carlos, por todos os momentos felizes e engraçados que vivemos juntos e por sempre me ajudar quando eu precisava.

Aos colegas que trabalharam comigo durante todo o meu tempo no LACQUA, Sarah, Úrsula, Laryssa, Renata, Pedro, por todo apoio nos trabalhos realizados.

As minhas doutorandas, Islanny e Gracielle, que me ensinaram em muitos aspectos pessoais e profissionais.

Em especial, a minha orientadora, Prof^a Vivian Stumpf, por tentar sempre me ajudar e estar ao meu lado nas atividades, pela oportunidade que me ofereceu na pesquisa científica, que mudou completamente minha graduação e toda orientação durante minha trajetória na universidade, e também por todo conhecimento transmitido, seja nas disciplinas ou no laboratório.

*Consagre ao Senhor tudo o que você
faz, e os seus planos serão
bem-sucedidos.*

Provérbios 16:3

RESUMO

Os herbicidas são extensivamente empregados nas áreas de cultivo do Brasil e são frequentemente mencionados na literatura como agentes contaminantes em águas superficiais, subterrâneas e potáveis. O tratamento de água convencionalmente utilizado no país muitas vezes não é eficaz na remoção desses contaminantes, destacando-se, portanto, a importância de novas técnicas capazes de degradá-los. Nesse cenário, os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido objeto de estudo como uma alternativa para o tratamento desses compostos em meio aquoso. Neste trabalho, foi avaliada a degradação do herbicida Diuron em concentrações iniciais em torno de 3 mg/L, empregando diferentes processos oxidativos avançados (POAs), incluindo Fenton, foto-Fenton, foto-Peroxidação e fotólise direta utilizando um esterilizador ultravioleta comercial. Para cada método, foi avaliada a eficácia em relação ao consumo de peróxido de hidrogênio, taxa de degradação do herbicida e cinética da reação. Os resultados revelaram taxas de degradação satisfatórias para os processos foto-Fenton, fotólise e foto-Peroxidação, alcançando taxas de degradação de 61%, 54% e 66%, respectivamente. No entanto, nenhum dos processos conseguiu atingir a completa degradação dos herbicidas, indicando a necessidade de otimização dos métodos empregados. Os dados cinéticos experimentais foram bem ajustados ao modelo cinético proposto, confirmando uma cinética de pseudo-primeira ordem para o Diuron.

Palavras-chave: Herbicidas. Foto-peroxidação. Cinética da reação.

ABSTRACT

Herbicides are extensively used in agricultural areas in Brazil and are frequently mentioned in the literature as contaminating agents in surface, groundwater and drinking water. The water treatment conventionally used in the country is often not effective in removing these contaminants, therefore highlighting the importance of new techniques capable of degrading them. In this scenario, advanced oxidative processes (AOPs) have been studied as an alternative for treating these compounds in aqueous media. In this work, the objective was to investigate the degradation of the herbicide Diuron at initial concentrations around 3 mg/L, employing different advanced oxidative processes (AOPs), including Fenton, photo-Fenton, photo-Peroxidation and direct photolysis using a commercial ultraviolet sterilizer. For each method, the effectiveness in relation to hydrogen peroxide consumption, herbicide degradation rate and reaction kinetics was evaluated. The kinetic model chosen to fit the experimental data was the one proposed by Chan and Chu. The results revealed satisfactory degradation rates for the photo-Fenton, photolysis and photo-Peroxidation processes, reaching degradation rates of 61%, 54% and 66%, respectively. However, none of the processes managed to achieve complete degradation of the herbicides, indicating the need to optimize the methods used. The experimental kinetic data were well fitted to the proposed kinetic model, confirming a pseudo-first order kinetics for Diuron.

Keywords: Herbicides. Photo-peroxidation. Reaction kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural do Diuron.....	18
Figura 2: Varredura do herbicida Diuron.....	25
Figura 3: Curva de calibração do herbicida Diuron.....	26
Figura 4: Sistema experimental utilizado.....	27
Figura 5: Curva de calibração do metavanadato de amônio.....	29
Figura 6: Varredura do peróxido de hidrogênio.....	30
Figura 7: Curva de calibração do peróxido de hidrogênio em 248 nm.....	30
Figura 8: Concentração de Diuron ao longo do tempo pelo processo Fenton.....	31
Figura 9: Consumo H ₂ O ₂ durante o processo Fenton.....	32
Figura 10: Concentração do Diuron ao longo do tempo pelo processo Foto-fenton.....	33
Figura 11: Consumo do H ₂ O ₂ durante o processo Foto-fenton.....	34
Figura 12: Concentração do Diuron ao longo do tempo pelo processo Foto-peroxidação.....	36
Figura 13: Consumo H ₂ O ₂ durante o processo Foto-peroxidação.....	36
Figura 14: Concentração do Diuron ao longo do tempo pelo processo fotólise.....	38
Figura 15: Mecanismo de degradação do Diuron pelo processo de fotólise (UV-C).....	40
Figura 16: Ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fontes de contaminantes emergentes e classes importantes.....	15
Tabela 2: Classificação toxicológica dos herbicidas.....	17
Tabela 3: Sistemas dos processos oxidativos avançados.....	20
Tabela 4: Processos aplicados para degradação do Diuron.....	27
Tabela 5: Equações dos modelos cinéticos.....	31
Tabela 6: Comparação da eficiência de degradação dos processos utilizados.....	39
Tabela 7: Parâmetros do modelo cinético de Chan e Chu (2003) para a degradação do Diuron frente aos processos de foto-peroxidação, foto-Fenton e fotólise.....	42

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVOS.....	14
2.1 Objetivo geral.....	14
2.2 Objetivos Específicos.....	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1 Contaminantes Emergentes.....	15
3.2 Meios de Contaminação.....	18
3.3 Processos Oxidativos Avançados.....	19
3.4 Estudo Cinético.....	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1 Reagentes.....	25
4.2 Determinação espectrofotométrica e Curva de calibração do Diuron.....	25
4.3 Sistema Experimental.....	26
4.4 Experimentos de degradação do Diuron.....	27
4.5 Determinação do H ₂ O ₂ residual.....	28
4.6 Determinação da concentração final de Diuron.....	30
4.7 Estudo cinético.....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.1 Degradação do Diuron pelo processo Fenton.....	32
5.2 Degradação do Diuron pelo processo Foto-fenton.....	34
5.3 Degradação do Diuron pelo processo Foto-peroxidação.....	36
5.4 Degradação do Diuron pelo processo Fotólise direta.....	38
5.5 Análise Comparativa dos processos utilizados.....	40
5.6 Estudo Cinético.....	41
6. CONCLUSÕES.....	45
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47

1. INTRODUÇÃO

O aumento significativo do uso de herbicidas no Brasil tem sido objeto de intensa discussão e preocupação devido ao aumento significativo ao longo das últimas décadas. Este fenômeno está intrinsecamente ligado ao crescimento da produção agrícola e à necessidade de enfrentar desafios como pragas e doenças que afetam as plantações. Desde 2008, o Brasil é o maior consumidor mundial de herbicida (Albuquerque et al., 2016), tendo sido consumidas cerca de 620.000 toneladas de ingredientes ativos (IA) somente no ano de 2019 (Ibama, 2019). Assim que são aplicados, os herbicidas podem passar por diferentes processos, como físicos, químicos ou biológicos, gerando consequências no ambiente, além de, cada vez mais, estarem sendo encontrados em diferentes matrizes ambientais (Cedilloherrera et al., 2020; Pergal et al., 2020; Tony et al., 2017)

O herbicida Diuron é bastante empregado na agricultura e em tintas anti-incrustantes, apesar do seu potencial tóxico e carcinogênico (Farré et al., 2007). Esse composto é capaz de contaminar os solos e lençóis freáticos, comprometendo a qualidade da água, fazendo-se necessário, além do monitoramento, tratamentos adequados para sua eliminação do ecossistema (Umali et al., 2012). Huovinen et al (2015) estudaram a citotoxicidade e o potencial genotóxico do herbicida em uma forma específica de tecido, e concluíram que a exposição humana ao diuron pode exercer efeitos nocivos ao desenvolvimento fetal e danos à saúde humana.

Em relação à contaminação hídrica, Grützmacher et al. (2008) apontam que a degradação de algumas moléculas encontradas nos herbicidas é demorada, podendo persistir por anos nos ecossistemas, culminando em inúmeros problemas de cunho ambiental e social, uma vez que a contaminação do meio ambiente provoca efeitos sobre todos os seres vivos.

As técnicas de degradação mediante o processo de oxidação são amplamente reconhecidas, principalmente pelo viés econômico, uma vez que demonstram custos inferiores em comparação com outras formas de tratamento de resíduos líquidos (Martins, 2013). Nesse contexto, destacam-se os métodos de oxidação por ar úmido, oxidação com água supercrítica e os Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Os processos oxidativos avançados são uma alternativa eficaz para a degradação de contaminantes recalcitrantes como fármacos e seus metabólitos, hormônios, compostos fenólicos etc. (Marchetti; Azevedo, 2020). Neles, há geração de espécies altamente oxidantes,

como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que reagem com a maioria dos compostos orgânicos com baixa seletividade (Araújo et al., 2016).

A foto-peroxidação com luz UV-C é um processo de oxidação que utiliza irradiação ultravioleta, como catalisador para decomposição de peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila, que tem efetividade na degradação de vários poluentes orgânicos. O foto-Fenton e fenton, por sua vez, utiliza fontes de Ferro (II) ou Ferro (III) como catalisadores na decomposição do peróxido de hidrogênio, em meio ácido, e também ocorre sob irradiação ultravioleta.

De acordo com Brito e Silva (2012), às reações de Fenton sofrem influência do pH do meio devido à dependência que a reação tem com o tipo de ferro que está presente no meio. O pH ótimo é em torno de 3,0 nas reações de foto-Fenton, abaixo desse valor ocorre a formação de alguns complexos e acima deste valor de pH, os íons férricos começam a formar óxidos e precipitar, desfavorecendo as reações de foto-Fenton (Sacamoto, 2014).

Diante da exigência por tratamentos mais eficazes visando à degradação desses compostos, e considerando a relevância tanto ambiental quanto para a saúde pública, este trabalho teve como intuito avaliar o potencial de degradação do herbicida Diuron pelos processos de fotólise direta (UV-C); Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$) e foto-peroxidação ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Degradar o herbicida Diuron por aplicação de processos oxidativos avançados homogêneos utilizando um esterilizador ultravioleta comercial.

2.2 Objetivos Específicos

- Utilizar os processos de fotólise (UV-C); foto-peroxidação ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$); Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$) na degradação do Diuron;
- Avaliar a influência da irradiação UV-C fornecida através do esterilizador ultravioleta comercial nos processos;
- Realizar estudo cinético e avaliar a aplicação do modelo pseudo-primeira ordem proposto por Chan e Chu.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Contaminantes Emergentes

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, do inglês United States Environmental Protection Agency) classifica os contaminantes ambientais em dois grupos: prioritários e emergentes (Calvo et al., 2018). Os contaminantes emergentes são micropoluentes que abrangem diversos compostos, que são detectados em diferentes compartimentos ambientais como o solo ou água. Esses tipos de poluentes apresentam origens como efluentes domésticos, industriais, hospitalares; efluentes provenientes das atividades agrícola e pecuária, podendo também ser de origem biológica (Montagner; Vidal; Acayaba, 2017).

Várias substâncias são vistas como contaminantes emergentes, por exemplo: fármacos, hormônios, compostos usados em produtos de higiene pessoal, alquilfenóis e seus derivados, drogas ilícitas, sucralose e outros adoçantes artificiais, herbicidas, subprodutos provenientes de processos de desinfecção de águas, compostos perfluorados, retardantes de chama bromados, ácidos naftênicos siloxanos, nanomateriais, dioxinas, benzotriazóis, percloratos, microplásticos, líquidos iônicos etc. (Pinto et al., 2019; Montagner et al., 2017).

Na Tabela 1 encontram-se as principais classes de contaminantes emergentes e suas fontes, e sua detecção e quantificação vem crescendo ao longo dos anos. Além disso, muitos deles são relativamente recentes a Resolução 430/2011 (Brasil, 2011), que trata da gestão do lançamento de efluentes em corpos de águas receptores, e não estabelece limites que contemplem o descarte de alguns deles em águas superficiais e subterrâneas.

Tabela 1 - Fontes de contaminantes emergentes e classes importantes.

Categoria	Classes Importantes	Fontes
Fármacos	Regulador de lipídios, anticonvulsivantes, antibióticos	Águas residuárias e efluentes hospitalares
Hormônios	Estrogênios	Águas residuárias domésticas
Drogas Ilícitas	Anfetamina, cocaína, maconha	Águas residuárias domésticas
Surfactantes	Não iônicos	Esgoto doméstico e águas residuárias industriais
Herbicidas	DDT, DDE, Atrazina, diuron	Águas residuárias domésticas

Fonte: Adaptado de Silva e Collins (2011); Patel et al., 2020.

3.1.1 Herbicidas

O Brasil, como um dos principais produtores agrícolas do mundo, enfrenta uma pressão constante para garantir altos rendimentos e competitividade no mercado global. Nesse contexto, o uso de herbicidas tornou-se uma prática comum para proteger as plantações e maximizar a produtividade.

No entanto, essa expansão no uso de herbicidas levanta preocupações ambientais e de saúde pública. A contaminação do solo, da água e a exposição dos trabalhadores rurais a substâncias químicas tóxicas são consequências diretas desse aumento. Além disso, há uma preocupação crescente sobre os potenciais efeitos adversos dos resíduos de pesticidas nos alimentos consumidos pela população.

A lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, regulamentada pelo Decreto nº 4.074, de 2002, define o termo pesticidas como sendo:

Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, 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, e as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, desseccantes, estimulantes e inibidores de crescimento (Brasil, 1989).

O destino ambiental dos agroquímicos depende das propriedades físico-químicas, da aplicação, das características do solo e das condições ambientais. Spadotto et al. (2010) relata os principais processos que envolvem o destino são: lixiviação, escoamento superficial, sorção, degradação química e biológica e volatilização. Por meio do escoamento superficial, essas substâncias atingem rios, lagos e reservatórios, contaminando-os e expondo organismos aquáticos a altos níveis, o que muitas vezes pode ser tóxico a várias espécies. Pela lixiviação, o herbicida é transportado pelo solo, levando a contaminação de águas subterrâneas.

3.1.2 Classificação dos Herbicidas

Os herbicidas podem ser classificados quanto à finalidade, em relação à sua estrutura química, quanto ao poder tóxico. A toxicidade da maioria dos herbicidas é expressa em

valores referentes à Dose Média Letal (DL_{50}), por via oral e via cutânea, representadas por miligramas do ingrediente ativo do produto por quilograma de peso vivo, necessários para matar 50% da população de ratos ou de outro animal teste, e à Concentração Média Letal (CL_{50}), por via inalatória, representada em miligramas por litro de ar (mg/L) ou ainda em partes por milhão (ppm) para contaminantes na forma de vapor de gás. Essa classificação é fundamental por fornecer a toxicidade desses produtos e é exigida pela lei dos herbicidas, citada anteriormente – os rótulos deverão conter uma faixa colorida indicativa de sua classificação toxicológica. Quanto à finalidade do agroquímico, ou seja, quanto à natureza da praga combatida, são classificados como inseticidas, fungicidas, herbicidas, rodenticidas e/ou raticidas, acaricidas, nematocidas, fumigantes. A classificação em relação à estrutura química, os grupos químicos mais comuns são os organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, triazinas, dinitrofenóis e fenoxiácidos (Savoy, 2011).

A Tabela 2 ilustra a classificação desses compostos de acordo com a sua toxicidade.

Tabela 2 - Classificação toxicológica dos pesticidas.

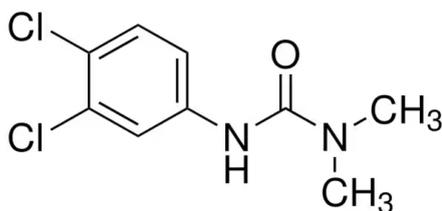
Categoria	Toxicidade	Via de exposição Oral (mg/kg)	Via de exposição Cutânea (mg/kg)	Via de exposição Inalatória		Cor da faixa e rótulo da bula
				Gases (ppm/V)	Vapores (mg/L)	
I	Extremamente tóxico	≤ 5	≤ 50	≤ 100	$\leq 0,5$	Vermelha
II	Altamente tóxico	$>5-50$	$>50-200$	$>100 - 500$	$> 0,5 - \leq 2,0$	Vermelha
III	Moderadamente tóxico	$>50-300$	$>200-1000$	$>500 - 2500$	$>2,0 - \leq 10$	Amarela
IV	Pouco tóxico	$>300-2000$	$>1000-2000$	$>2500-20000$	$> 10 \leq 20$	Azul
V	Improvável de Causar Dano Agudo	$>2000-5000$	$>2000-5000$	$>20000-50000$	$> 20-50$	Azul
VI	Não Classificado	>5000	>5000			Verde

Fonte: (ANVISA, 2019).

3.1.3 Diuron

O herbicida Diuron [3-(3,4 diclorofenil) -1,1 dimetilureia] possui coloração branca, contendo na estrutura um nitrogênio da uréia ligada a dois grupos metilas e outro nitrogênio ligado ao grupo 3,4-diclorofenila, como demonstra a Figura 1, segundo as normas da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), a fórmula condensada é $C_9H_{10}Cl_2N_2O$ e solubilidade em água a 25 °C de 42 mg/L. De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), seu uso agrícola é de ação sistêmica de pré e pós emergência das plantas infestantes. Os herbicidas fabricados a partir do diuron são indicados para o controle de uma variedade de ervas para as culturas de cana-de açúcar, citros, café, algodão, abacaxi, uva, cacau, banana, alfafa e seringueira (Agnesini et al, 2023).

Figura 1 - Fórmula estrutural do Diuron.



Fonte: IUPAC (2013).

No Brasil a comercialização do composto é permitida, contudo, a resolução ambiental vigente não apresenta texto específico quanto à toxicidade e concentrações máximas toleráveis de diuron (Brasil, 2005). Porém a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), a qual é o órgão brasileiro responsável pela segurança sanitária de produtos, classifica-o quanto a sua toxicidade como Classe III, medianamente tóxico, onde seu princípio ativo apresenta persistência média no ambiente (Brasil, 1987).

As formas de tratamento para Diuron requerem uma metodologia diferente dos métodos clássicos como floculação/coagulação (Wei et al., 2018), filtração por membranas ou adsorção por carvão ativado (Lopes, 2017), nos quais acontece apenas a transferências de fases, sem a destruição do contaminante (Oturán et al., 2011). Isso acontece devido a sua alta estabilidade química, baixa solubilidade em água e tempo de meia vida de até um ano, fazendo-se necessário, além do monitoramento, tratamentos adequados para sua eliminação do ecossistema (Umali et al., 2012).

3.2 Meios de Contaminação

O volume desses herbicidas que realmente atuam na planta é extremamente pequeno em comparação com a quantidade aplicada. Estudos apontam que menos de 1% dos herbicidas efetivamente alcançam o objetivo, sendo o restante perdido através de meios variados de dispersão para o ambiente (Hayo,1996).

A maneira de disseminação varia conforme o método de aplicação; quando feita por via aérea, as perdas são significativas, com cerca de 50% do herbicida acabando disperso além da área-alvo. Com o uso de pulverização, a dispersão é menor, mas ainda assim significativa, em torno de 10 a 30% são perdidos (Hayo,1996). Os cenários de sazonalidade também podem promover a disseminação, com perdas alcançando até 2% por meio de chuvas e escoamento superficial do solo. Por lixiviação, a fração removida é comparativamente menor, e perdas por volatilização podem chegar a até 80%, mesmo após alguns dias de aplicação (Kookana, 1994). A água é o principal agente de dispersão de herbicidas para o meio ambiente, podendo ocorrer por meio de escoamento superficial ou lixiviação.

No Brasil, concentrações de diuron superiores a 7 mg/L foram detectadas em áreas de recarga do aquífero Guarani. Esse resultado, segundo os autores, confirmou a vulnerabilidade das águas subterrâneas e a necessidade de um monitoramento intensificado dos poços localizados em zonas de recarga e próximos a áreas agrícolas (Dantas et al, 2009).

Em Ribeirão Preto – SP os poços de abastecimento da cidade acabaram revelando concentrações Diuron na ordem de 7,12 mg/L. Estes poços encontravam-se próximos a plantações de cana-de-açúcar (Dantas et al, 2011).

3.2.1 Tratamento de Água

A tecnologia mais utilizada no Brasil, em cerca de 50% das estações de tratamento de água (ETA), é o tratamento em ciclo completo, também denominado tratamento convencional (Di Bernardo, Dantas, 2005). Nesse tratamento constam os processos de coagulação, floculação, sedimentação ou flotação e filtração.

Grande parte dos tratamentos convencionais são questionáveis quanto à sustentabilidade ambiental, pois o processo é baseado apenas na transferência dos contaminantes de fase, sem deixá-los inertes ou ainda, gerando compostos que sejam mais tóxicos (Comninellis et al., 2008).

Além disso, os processos convencionais para tratamento de água e efluentes industriais, muitas vezes, são incapazes de eliminar completamente os compostos recalcitrantes, como no caso dos pesticidas (Suri et al., 1993). Os processos de tratamento com coagulação e filtração em areia podem reduzir a concentração de pesticidas com baixa solubilidade, mas nem sempre estes valores enquadram-se dentro dos padrões de potabilidade (Thuy et al., 2008).

Faleiros (2008) estudou a associação do ciclo completo com carvão ativado granular para verificação da remoção de diuron. Nos ensaios em ciclo completo, sem a presença de carvão, verificou-se que não houve remoção do herbicida. Rosa (2008) também verificou a remoção de diuron em ciclo completo para então associação com adsorção em carvão ativado, e concluiu que a tecnologia não foi capaz de remover o micro contaminante.

Portanto, a adoção de tecnologias avançadas pode representar uma alternativa viável. Dentre as várias opções, os processos oxidativos avançados se destacam, mostrando-se promissores na degradação de compostos orgânicos complexos em ambiente aquoso.

3.3 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados têm recebido crescente atenção, pois são capazes de degradar muitos compostos orgânicos, independentemente de sua resistência e da presença de outras substâncias. Neste contexto, os processos oxidativos avançados demonstram um vasto potencial em termos de aplicação, tanto em pesquisa científica quanto em aplicações industriais.

O segredo de sua alta eficiência de degradação está na formação de radicais livres, que, por sua natureza, são altamente reativos e não seletivos, reagindo rapidamente com a matéria orgânica, e, em condições adequadas, convertendo em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (Li et al., 2016; Posser, 2016). O método fundamenta-se na utilização do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que pode ser gerado no meio por diversos processos. A incorporação de irradiação UV aumenta o poder de oxidação do sistema, resultando em uma maior decomposição de compostos orgânicos em H_2O , CO_2 e compostos inorgânicos.

Os processos oxidativos avançados podem ser divididos em dois métodos principais: processos heterogêneos e processos homogêneos, mostrados mais detalhadamente na Tabela 3 (Bautitz, 2010).

Tabela 3 - Sistemas dos processos oxidativos avançados.

Sistemas	Com Irradiação	Sem Irradiação
Homogêneos	UV/US	
	H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂
	H ₂ O ₂ /O ₃ /UV	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ ou Fe ³⁺
	O ₃ /ultravioleta (UV)	(Reação de Fenton)
Heterogêneos	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV(foto-Fenton)	
	TiO ₂ /O ₃ /UV	Fenton heterogêneo
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	Eletro-Fenton
	Anodo/ H ₂ O ₂	

Fonte: Adaptado de Araujo (2008).

Uma das vantagens dos POAs é a transformação dos compostos originais em substâncias inertes, como dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. Isso possibilita a completa oxidação sem a formação de intermediários e/ou subprodutos, na maioria dos casos (Araujo, 2008).

3.3.1 Processo Foto peroxidação

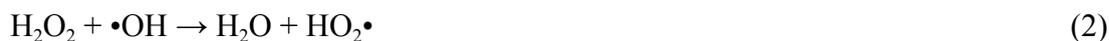
O processo oxidativo que envolve a combinação de radiação UV-C e peróxido de hidrogênio é extensivamente pesquisado e empregado na degradação de compostos orgânicos, como é o caso dos herbicidas. Esta técnica se mostra eficaz na remoção de contaminantes encontrados em águas superficiais e subterrâneas, incluindo compostos orgânicos, herbicidas e fármacos. Quando o processo de degradação via peróxido de hidrogênio é combinado com o ultravioleta, a eficiência torna-se muito maior do que quando usados separadamente, pois a geração de radicais hidroxilas é substancialmente maior (Ikehata, 2006).

O método consiste em duas etapas fundamentais: a fotólise da molécula de H₂O₂ pela radiação UV-C, resultando na formação de radicais •OH, e as reações de oxidação das moléculas pelos radicais formados. O mecanismo do processo se inicia com a reação de formação dos radicais hidroxila, através da absorção da radiação UV-C pelo H₂O₂, conforme Equação 1 (Mwh, 2012). Como uma reação fotoquímica, a equação de iniciação depende da absorção da energia da luz UV-C pelo peróxido.

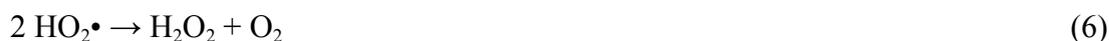


Após o início do processo, o mecanismo de radical em cadeia, delineado nas Equações 2 e 3, implica na conversão do radical hidroxila em HO₂•, que também reage com o

peróxido, gerando novos radicais $\bullet\text{OH}$. Isso propaga a reação dos radicais, aumentando, portanto, a eficácia da oxidação.



As reações de término são evidenciadas nas Equações 4, 5 e 6, que englobam a recombinação das espécies formadas, interrompendo assim a reação de oxidação. Quando ocorrem durante o processo, essas reações caracterizam os resultados indesejados.

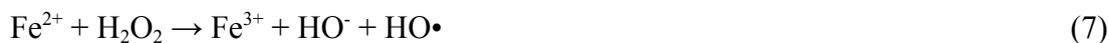


Os métodos que empregam $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ geralmente fazem uso de lâmpadas de mercúrio de baixa e média pressão como fonte de irradiação, emitindo principalmente na faixa de comprimento de onda próximo a 254 nm.

Akgerman e Alnaizy (2000) estudaram a aplicação do POA para degradação de compostos fenólicos. Concluíram que a fotodegradação com peróxido é mais eficiente que a fotólise com UV-C isolada. Cassano et al. (2000), que estudaram a degradação do herbicida 2,4 D através do POA citado, concluíram também, a maior eficiência do processo combinado em relação ao processo com radiação UV-C isolado.

3.3.2 Processo Fenton

O processo de Fenton (Equação 7), foi descoberta em 1894 por Henry John Horstman Fenton e baseia-se na reação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com o catalisador íon ferroso (Fe^{2+}) para a formação de radicais hidroxila (Neyens; Baeyens, 2003).



O consumo de peróxido de hidrogênio pode acontecer de diversas formas, tal como mostrado na Equação 8 (decomposição do H_2O_2), com o seu consumo para a formação de oxigênio (O_2) e água (H_2O); com o seu sequestro devido à reação com radical hidroxila para a formação de água e radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$), Equação 9; e seu consumo devido à reação com o Fe^{3+} recém formado obtendo novamente o Fe^{2+} , o radical hidroperoxila e o íon H^+ , Equação 7 (Silva, 2018).



As Equações 8 e 9 são negativas para a formação de radicais hidroxilas (Babuponnusami; Muthukumar, 2013), logo, é crucial estudar as concentrações de peróxido de hidrogênio nas reações de Fenton, a fim de evitar concentrações que possam prejudicar a cinética da reação global.

A reação de Fenton é um processo de catálise homogênea eficiente e apresenta vantagens por ser de fácil operação, seu procedimento é de baixo custo e exige poucas intervenções (Koslowski; Licodiedoff; Riella, 2016). Em contradição com seus benefícios tem a necessidade de estar em pH próximo de 3, caso contrário o ferro não se apresentará em sua forma solúvel, necessidade de neutralização do pH ao final do processo e a difícil reutilização do lodo formado pela precipitação do catalisador férrico (Oliveira; Fabris; Pereira, 2013).

3.3.3 Processo foto-Fenton

A reação foto-Fenton é uma reação catalisada por radiação e se baseia na fotólise de espécies de Fe^{3+} para geração de radicais hidroxila e Fe^{2+} (Nogueira et al, 2007), que por sua vez, tem uma maior formação de radicais do que o método convencional de Fenton (Babuponnusami; Muthukumar, 2013).

A formação de maior quantidade de radicais hidroxila é explicada pela hidrólise representada na Equação 11, com posterior reação dos seus produtos a partir da catálise proporcionada pela radiação, Equação 12 (Babuponnusami; Muthukumar, 2013; Nogueira et al., 2007; Torrades; García-Montaña, 2014).



O Fe^{2+} gerado na Equação 12 reage com peróxido de hidrogênio, iniciando a reação de Fenton propriamente dita, Equação 7, para a formação de mais radicais hidroxila (Nogueira et al., 2007; Torrades; García-Montaña, 2014).

A faixa de energia necessária para as espécies, com absorvância máxima em comprimento de onda 300 a 400 nm, onde ocorre a foto-redução dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} que reage com o peróxido de hidrogênio de forma direta com adição da irradiação UV-C. O conjunto desses reagentes e da fonte energética é designado como processo foto-Fenton (Kosman, 2019).

O $Fe(OH)^{2+}$ apresenta máximos de absorvâncias entre 300 e 400 nm, o que torna possível o uso de radiação solar nas reações Foto-Fenton; no entanto, isso pode variar

conforme o pH (Nogueira et al., 2007; Torrades; García-Montaña, 2014). Outro fator que pode ser importante é a formação de radicais hidroxilas pela fotólise do peróxido de hidrogênio, todavia, isso é um fator pouco favorecido devido a sua baixa absorvidade molar (18,7 L/mol.cm), que se apresenta máxima em 254 nm (Nogueira et al, 2007).

3.4 Estudo Cinético

3.4.1 Modelo pseudo primeira ordem

Assim como em qualquer outro processo de tratamento que implica reações químicas, os processos oxidativos avançados exibem uma cinética reacional que, geralmente, é descrita por modelos de pseudo-primeira ordem (Khuzwayo; Chirwa 2017). Estudos sobre a degradação de contaminantes emergentes através de processos oxidativos avançados adotam a expressão cinética de Langmuir-Hinshelwood. Em outras palavras, seguem uma cinética reacional de pseudo-primeira ordem (Souza et al, 2008).

Nesta situação específica, entre vários modelos não-lineares que demonstram comportamento de pseudo-primeira ordem, o modelo proposto por Chan e Chu (2003). Os autores desenvolveram com sucesso um modelo matemático para descrever a cinética da reação do processo Fenton na degradação do herbicida Atrazina, em dois estágios usando dois parâmetros simples, mas críticos: a taxa de decaimento inicial e a capacidade de oxidação final do processo. Em geral, concentrações mais altas de [Fe(II)] ou H₂O₂ resultam em taxa de decaimento inicial mais rápida e maior capacidade de oxidação. Porém, a capacidade de oxidação é mais sensível ao [Fe(II)] inicial devido à presença de reações colaterais (Chan e Chu, 2003).

A Equação 13 mostra os parâmetros necessários para ajustar dados experimentais obtidos no processo de degradação de herbicidas.

$$C = C_0 * \left(1 - \frac{t}{\rho + \sigma * t}\right) \quad (13)$$

Onde: C é a concentração do contaminante num instante de tempo (mg/L); C₀ é a concentração inicial do contaminante (mg/L). Os parâmetros ρ e σ representam, respectivamente, a cinética reacional (min⁻¹) e a capacidade oxidativa do sistema (adimensional).

A Equação 13 pode ser linearizada, conforme demonstrado na Equação 14, para encontrar os valores de ρ e σ .

$$\frac{t}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right)} = \rho + \sigma * t \quad (14)$$

Sendo assim, ρ é o coeficiente linear e σ o coeficiente angular da reta.

Gorozabel-Mendoza et al. (2021) empregaram o modelo desenvolvido por Chan e Chu (2003) para avaliar a compatibilidade dos dados experimentais adquiridos no tratamento de soluções binárias de corantes utilizando o sistema foto-Fenton. Os pesquisadores observaram um ajuste satisfatório dos dados ao modelo cinético, e os parâmetros do modelo indicaram uma alta taxa de degradação do corante e uma significativa capacidade oxidativa.

Em um estudo conduzido por Feng et al. (2022), os autores investigaram a adequação dos dados obtidos para a degradação do corante azul de metileno usando o processo foto-Fenton ao modelo proposto. Após a análise dos dados, os autores chegaram à conclusão de que o modelo de pseudo primeira ordem foi o que melhor descreveu o processo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

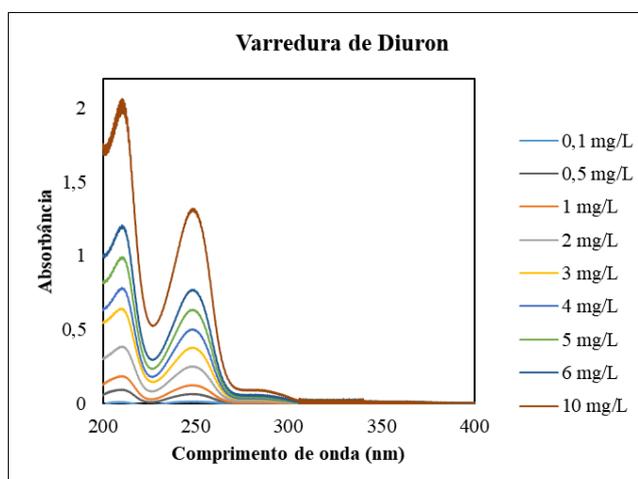
4.1 Reagentes

Neste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes: Ácido sulfúrico 98% P.A. (H_2SO_4) (Alphatec, Brasil); Álcool metílico P.A. (CH_3OH) (Dinâmica, Brasil); Hidróxido de sódio (NaOH) (Química Moderna, Brasil); Sulfato de ferro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Química Moderna, Brasil); Peróxido de hidrogênio 3,5% P.A. (H_2O_2) (Neon, Brasil); Metavanadato de amônio (NH_4VO_3) (Sigma-Aldrich, EUA); Álcool etílico 96% P.A. ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) (ChemiFlex - Química Fina, Brasil), Diuron 98% ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich, EUA).

4.2 Determinação espectrofotométrica e Curva de calibração do Diuron

A quantificação do herbicida Diuron foi realizada através de um espectrofotômetro UV-Vis (UV-1280, Shimadzu). Inicialmente foram determinados os comprimentos de onda de máxima absorbância, realizando-se a varredura no espectrofotômetro de uma solução aquosa padrão de Diuron. A solução foi preparada na concentração de 100 mg/L, e sua dissolução foi realizada em metanol na proporção de 1:10 (v/v) para o Diuron, com auxílio de um banho ultrassônico (Lucadema SSBu) para completa solubilização. As diluições foram realizadas com água ultrapura. A partir da solução inicial, foram realizadas diluições com água destilada para obtenção de soluções com concentrações de: 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5 e 6 mg/L. A Figura 2 mostra a varredura obtida para a solução de Diuron, onde o mesmo apresentou dois picos de absorbância máxima, detectados nos comprimentos de onda de 211 nm e 248 nm.

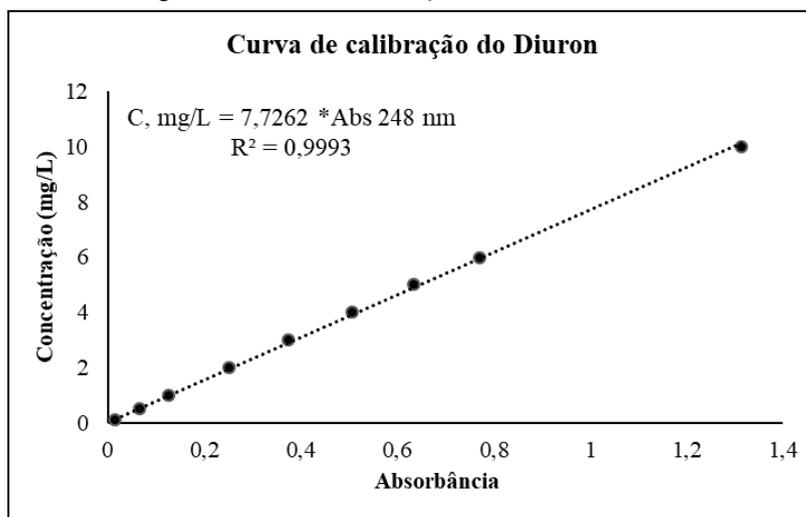
Figura 2 - Varredura do herbicida Diuron.



Fonte: Autora (2024).

A curva de calibração obtida para o herbicida foi realizada em triplicata para cada ponto, adotando-se o limite de detecção igual a 0,1 mg/L e comprimentos de onda de máxima absorvância de 248 nm, como mostrado na Figura 3. Embora o pico em 211 nm do diuron seja ligeiramente mais intenso, ele não foi estudado após realização de alguns testes, os quais não produziram resultados coerentes. Por essa razão, optou-se por utilizar o comprimento de onda de 248 nm para conduzir todos os experimentos, seguindo a abordagem adotada nos trabalhos de Silva (2022) e Tchikuala (2020).

Figura 3 - Curva de calibração do herbicida Diuron.



Fonte: Autora (2024).

4.3 Sistema Experimental

O aparato experimental utilizado é composto por um esterilizador ultravioleta comercial da marca Clean Jump, modelo Filtro UV-C 30, com dimensões 95 cm X 12cm X 5cm, que contém uma lâmpada Osram HNS 30W UV-C germicida G13, com comprimento de 84 cm, diâmetro de 2,6 cm, e com emissão máxima em 254 nm, usada como fonte de irradiação; duas mangueiras de PVC; uma bomba submersa com vazão máxima de 10 L/h; e um béquer com capacidade de 2 L (Figura 4). O conjunto operou em modo batelada, com recirculação forçada da solução contendo os reagentes em circuito fechado.

Figura 4 - Sistema experimental utilizado.



Fonte: Autora (2024).

4.4 Experimentos de degradação do Diuron

Para os experimentos de degradação do herbicida, a solução padrão (contendo isoladamente o herbicida Diuron), foi preparada utilizando o mesmo procedimento de dissolução descrito no tópico 4.2, seguidas de diluição em água destilada, até alcançar um volume final de 2 L. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente de $24 \pm 2^\circ\text{C}$.

Os processos oxidativos aplicados foram o Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$), e a Foto-peroxidação ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$), conforme a Tabela 4. Além desses processos, foram realizados ensaios de degradação, de Diuron, pela fotólise do herbicida com o uso da lâmpada com luz UV-C e a oxidação homogênea (H_2O_2).

Tabela 4 - Processos aplicados para degradação do Diuron.

Processos	C. Diuron (mg/L)	C. Fe^{2+} (mg/L)	C. H_2O_2 (mg/L)	Lâmpada UV-C
H_2O_2	3,3	-	57	Desligada
UV-C	3,5	-		Ligada
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$	3,3	-	57	Ligada
$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	3,9	10	57	Desligada
$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$	3,1	10	57	Ligada

Fonte: Autora (2024).

Os valores de concentração dos reagentes mostrados na Tabela 4, referem-se às concentrações iniciais dos reagentes no tempo zero. Um volume de 2 L da solução, contendo os reagentes, foi bombeado continuamente no reator (recirculação) com o auxílio da bomba submersa. Em todos os experimentos o pH inicial da solução aquosa (contendo o contaminante) foi ajustado para 3,0 com uma solução de H₂SO₄ 2 mol/L. O início da reação (tempo zero), correspondeu ao término da adição de todos os reagentes, e momento em que a lâmpada UV-C foi ligada, de acordo com o processo avaliado (Tabela 4). No processo foto-Fenton e no processo Fenton, volumes adequados de soluções aquosas contendo Fe²⁺ (2.000 mg/L) e H₂O₂ (9.915 mg/L), foram adicionados, sequencialmente, à solução contendo o contaminante. Foram coletadas amostras nos tempos de 0, 5, 10, 20 e 30 min de reação. Ao término de cada coleta o pH foi ajustado para 6,5, com a adição de soluções de H₂SO₄ 1 mol/L ou NaOH 1 mol/L. Após isso, as soluções foram filtradas em papel filtro de 12,5 cm (Unifil), e destinadas às análises.

A eficiência do processo de degradação foi monitorada através do percentual de redução na concentração do herbicida presente em solução aquosa, de acordo com a Equação (15):

$$\text{Eficiência de degradação (\%)} = (1 - C_t / C_0) * 100 \quad (15)$$

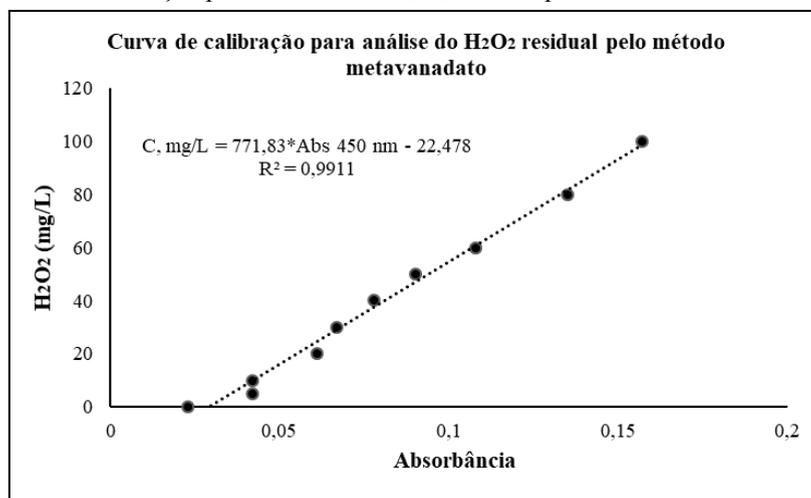
Onde C_t (mg/L) é a concentração do contaminante na solução em cada tempo de reação e C₀ (mg/L) é a concentração inicial do contaminante. Antes e após a reação, nos tempos descritos acima, foram determinadas as concentrações de peróxido de hidrogênio residual e Diuron.

4.5 Determinação do H₂O₂ residual

A análise do peróxido de hidrogênio foi realizada seguindo a metodologia descrita por Nogueira; Oliveira; Paterlini (2005). Essa metodologia, se baseia no uso do metavanadato de amônio em meio ácido. O procedimento consiste na adição de 8 mL de H₂SO₄ 0,058 mol/L e 1 mL de metavanadato de amônio 62 mmol/L a 1 mL da amostra contendo o peróxido de hidrogênio. A absorbância desta solução foi medida em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 450 nm, o qual corresponde a um complexo vermelho-acastanhado. Foi realizada a construção da curva de calibração, com soluções contendo 5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 80 e 100 mg/L de H₂O₂ (a partir de diluição da solução 100 mg/L) versus a absorbância em 450 nm (Figura 5).

Para a determinação do peróxido de hidrogênio residual, ou seja, remanescente após a reação, essa análise foi realizada nas amostras coletadas diretamente na saída do reator, após o ajuste no pH e a filtração da amostra.

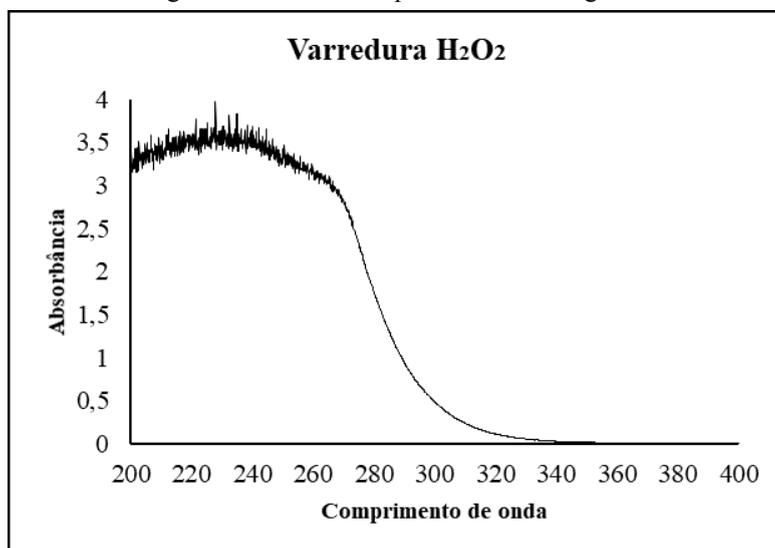
Figura 5 - Curva de calibração para a análise do H₂O₂ residual pelo método metavanadato de amônio.



Fonte: Autora (2024).

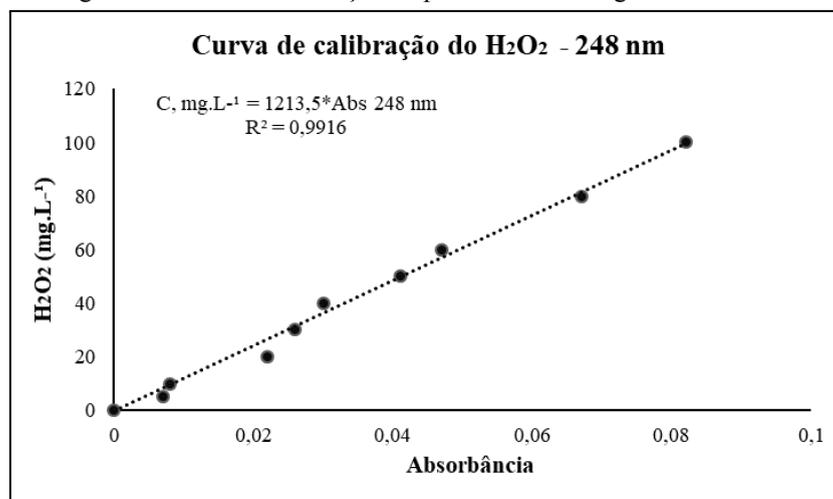
O peróxido de hidrogênio absorve luz no comprimento de onda de máxima absorbância do herbicida Diuron, em 248 nm (como mostrado na Figura 6). Isso poderia causar uma interferência na análise do herbicida pelo método espectrofotométrico (pela presença de H₂O₂ residual); resultando em valores calculados de concentração, maiores do que os valores reais (em função da maior absorbância lida). Para corrigir esse erro, foi feita uma curva de calibração (Figura 7) do peróxido de hidrogênio, no comprimento de onda de 248 nm, a partir de soluções de H₂O₂ com concentrações previamente conhecidas.

Figura 6: Varredura do peróxido de hidrogênio.



Fonte: Autora (2024).

Figura 7 - Curva de calibração do peróxido de hidrogênio em 248nm.



Fonte: Autora (2024).

4.6 Determinação da concentração final de Diuron

Após o ajuste no pH e a filtração das amostras, foi realizada a leitura da absorbância em 248 nm (comprimento de onda de máxima absorbância do diuron) e, na sequência, foi feita a determinação da concentração do peróxido de hidrogênio residual, utilizando o método colorimétrico do metavanadato. A partir daí, foi calculada a absorbância em 248 nm relacionada à concentração de peróxido de hidrogênio residual presente na amostra (a partir da curva de calibração da solução H₂O₂ em 248 nm). Feito isso, a absorbância real, devido ao Diuron, foi calculada pela diferença entre a absorbância total e a absorbância correspondente somente ao peróxido de hidrogênio, conforme a equação (16).

$$Abs \text{ Diuron} = Abs \text{ total (Diuron c/ H}_2\text{O}_2 \text{ residual)} - Abs \text{ do H}_2\text{O}_2 \text{ residual} \quad (16)$$

4.7 Estudo cinético

4.7.1 Modelo Chan e Chu (2003)

Foi realizado o monitoramento da degradação do Diuron através da análise cinética. Para tal, as amostras foram retiradas em intervalos de tempo pré estabelecidos e quantificadas imediatamente. Posteriormente, os dados experimentais foram ajustados ao modelo cinético proposto por Chan e Chu (2003). As equações correspondentes a esse modelo foram apresentadas no tópico 3.4.1.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Degradação do Diuron pelo processo Fenton

O processo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) aplicado para degradação de Diuron, apresentou apenas 11% de eficiência, e o consumo de peróxido de hidrogênio nessa reação foi extremamente baixo. Após 10 minutos de reação, apenas 6,95 mg/L de H_2O_2 foram consumidos, atingindo uma estabilização com uma concentração final de H_2O_2 de 50 mg/L, conforme mostrado na Figura 8.

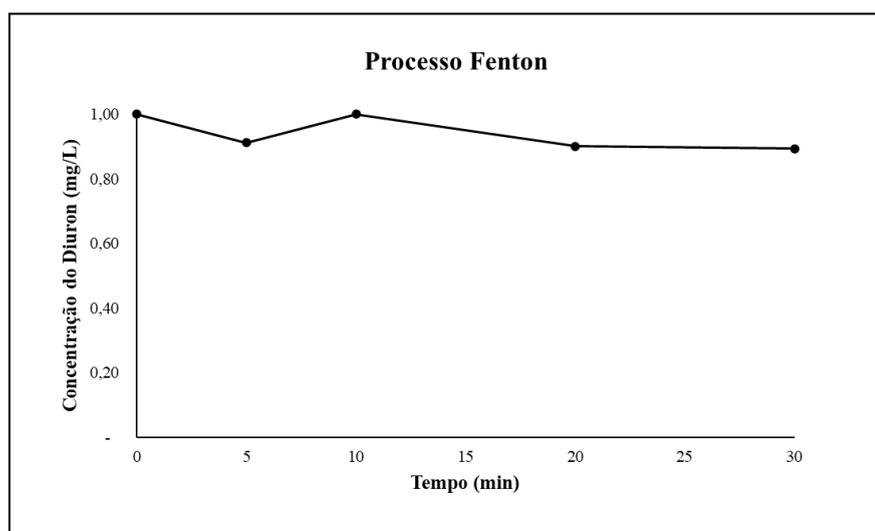
A quantidade estequiométrica de H_2O_2 necessária para reagir com o Fe^{2+} adicionado ao sistema no início do processo (10 mg/L) é de 6 mg/L, conforme a equação:



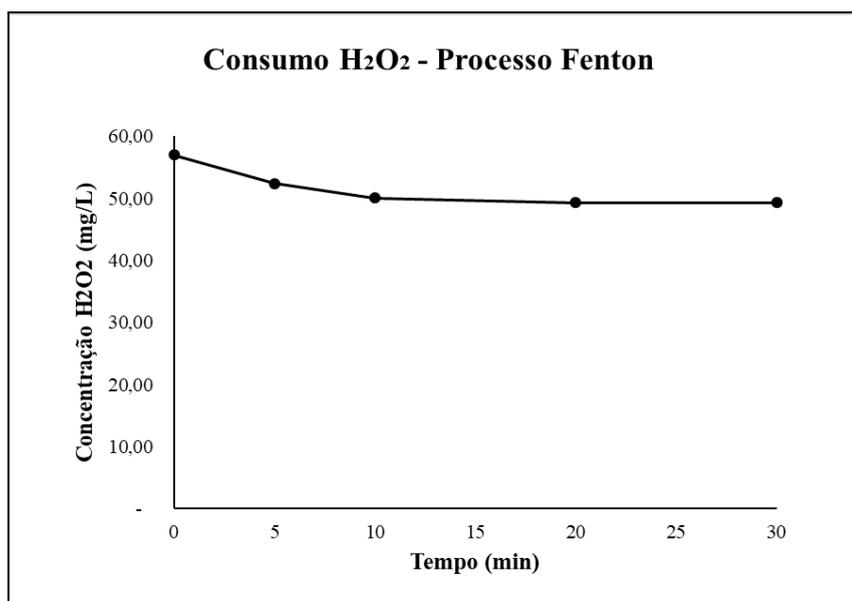
Isso indica que todo o ferro ferroso (Fe^{2+}) adicionado ao sistema foi rapidamente oxidado a ferro férrico (Fe^{3+}), gerando o radical hidroxila, conforme demonstrado na equação 7. Parte desse radical, deve ter sido empregado na degradação do diuron.

Porém, após a oxidação do ferro, a sua redução (de Fe^{3+} para Fe^{2+}), é uma reação extremamente lenta, com constante cinética de reação da ordem de $2 \cdot 10^{-3}$ L/mol.s (Aguiar, 2017), e não ocorre naturalmente, a menos que uma força externa seja aplicada, como é o caso da luz UV-C, no processo foto-Fenton.

Figura 8 - Concentração de Diuron ao longo do tempo pelo processo Fenton.



Fonte: Autora (2024).

Figura 9 - Consumo H₂O₂ durante o processo Fenton.

Fonte: Autora (2024).

Cabrera, L. C. et al. (2010) determinaram as condições ideais para a degradação do herbicida Diuron pelo processo Fenton. A solução contaminada preparada continha 10 mg/L do contaminante, e em apenas 10 minutos alcançou valores indetectáveis, evidenciando a eficiência e rapidez do sistema. O pH ideal foi estabelecido em 2,5, com uma concentração de peróxido de hidrogênio de 36 mg/L e uma massa de 2 g de ferro. Foi observado que em pH superior a 3,5 ocorre uma queda significativa na eficácia da degradação do diuron.

Catalkaya e Kargi (2007) investigaram a degradação do herbicida Diuron pelo processo Fenton, alcançando uma redução de 98,5% do contaminante em 15 minutos de reação. No entanto, foi observada a formação de intermediários que só foram completamente mineralizados após 240 minutos do processo.

Martins (2013) optou por não conduzir a degradação do Diuron pelo processo Fenton, devido à observação de que esses métodos geralmente apresentam baixa eficiência na degradação. Além das reações típicas do processo Fenton, no processo foto-Fenton, também ocorre a regeneração de íons Fe²⁺ e, conseqüentemente, uma maior geração de radicais hidroxila. Por exemplo, a fotólise do aquocomplexo de Fe³⁺ em comprimentos de onda acima de 300 nm (Equação 12), uma emissão característica da lâmpada utilizada no processo de degradação (Andreozzi et al., 1999).

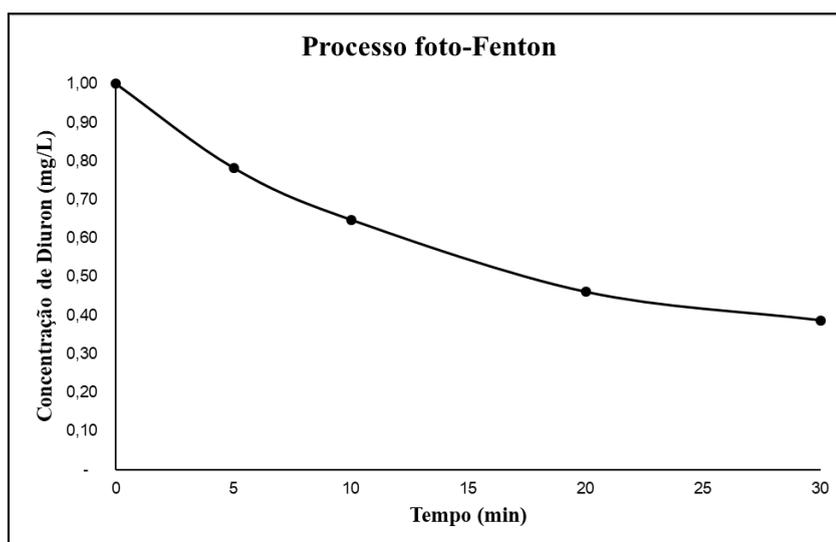
Oturan et al (2010) demonstraram que o processo Fenton aplicado na degradação do herbicida Diuron apresentou maior eficiência quando utilizado em conjunto com outras etapas, como UV-C (foto-Fenton) e eletroquímica (eletro-Fenton).

Para melhorar a eficiência de degradação do herbicida neste processo, seria necessário operar com concentrações mais elevadas de Fe^{2+} , visando aumentar a geração de radicais hidroxila. Isso resultaria em um maior consumo do H_2O_2 adicionado, o que, por sua vez, geraria mais radicais hidroxila e, conseqüentemente, promoveria uma degradação mais intensa dos contaminantes.

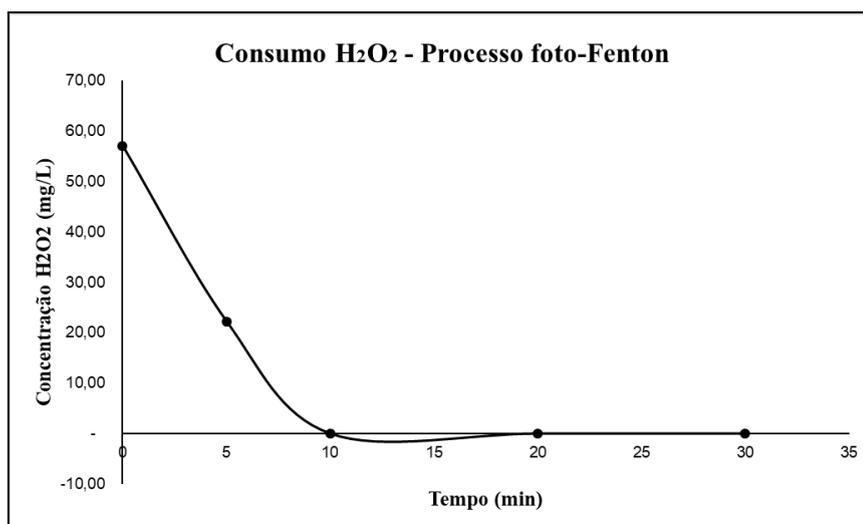
5.2 Degradação do Diuron pelo processo foto-Fenton

O uso do processo foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$) permitiu uma eficiência de 61% de degradação do Diuron, após 30 minutos de reação, como mostrado na Figura 10. Além disso, a Figura 11 mostra o rápido consumo do peróxido de hidrogênio durante o experimento com Diuron. A concentração inicial de 57 mg/L passou para aproximadamente 20 mg/L após 5 minutos de reação, e em 10 minutos, a concentração do H_2O_2 já havia sido toda consumida, obtendo uma eficiência de 35% na degradação do Diuron. Isso mostra que a maior taxa de degradação do herbicida ocorreu nos primeiros 10 minutos de reação, e após esse tempo, ocorreu apenas a fotólise, resultando em mais 26% de degradação.

Figura 10 - Concentração do Diuron ao longo do tempo pelo processo foto-Fenton.



Fonte: Autora (2024).

Figura 11 - Consumo do H₂O₂ durante o processo foto-Fenton

Fonte: Autora (2024).

Conforme Yip A. C. et al. (2005) apontaram que a adição excessiva de peróxido de hidrogênio pode levar a uma rápida redução de sua concentração, resultando em uma degradação ineficiente, especialmente quando todo o peróxido de hidrogênio é adicionado no início da reação. Os autores evidenciaram melhorias significativas na degradação do herbicida em dois cenários: primeiro, adicionando 100% de H₂O₂ no início da reação e mais 20% após metade do tempo experimental; segundo, adicionando 80% do H₂O₂ no início da reação e 20% após 10 minutos do experimento.

Martins (2013) conduziu o experimento em condições semelhantes às deste estudo. Ao adicionar todo o H₂O₂ no início da reação, observou-se uma redução acentuada na concentração do H₂O₂ ao longo do tempo, assim como neste estudo.

Martins et al (2015) alcançou no sistema foto-Fenton uma remoção de 76% após 30 minutos de reação, usando como fonte de emissão de radiação uma lâmpada de luz negra com potência de 9W, caracterizada através de um espectroradiômetro. A partir de concentrações de H₂O₂ e Fe²⁺, 98,98 mg/L e 16,25 mg/L, respectivamente, resultando em uma razão de 6,1 mg H₂O₂/mg Fe²⁺, razão essa maior do que a utilizada neste trabalho.

Vicente F. et al (2011), removeram 64% do herbicida, utilizando persulfato combinado com Fe²⁺ em soluções contendo 20 mg/L de Diuron. Já para Catalkaya et al (2009) a redução chegou a 82% após a remoção, após 60 minutos de tratamento.

Buitrago et al. (2019) examinaram os efeitos dos íons férricos em águas naturais com concentrações iniciais de Diuron de 10 mg/L, iniciando com um pH neutro (7). No entanto, após 15 minutos de reação, o pH diminuiu rapidamente para 3,5. Com uma concentração de

H₂O₂ de 8mg/L e íons férricos de 0,5mg/L, após 75 minutos de reação, a eficiência de degradação atingiu cerca de 90%. É importante destacar que a proporção entre mg de H₂O₂ e mg de Fe³⁺ foi maior do que a utilizada neste estudo, o tempo de reação foi mais longo e, mesmo com um pH inicial de 7, a maior parte da reação ocorreu em um ambiente ácido.

De acordo com Neyens et al (2003) é necessário que o meio esteja ácido para produzir a máxima quantidade de radicais hidroxilas. Para pH acima de 3 pode ocorrer formação de hidróxido de ferro (III), além de outros reagentes coaguláveis, diminuindo a interação do ferro com H₂O₂ (Ikehata, 2006).

Para aprimorar o sistema foto-Fenton neste contexto, sugere-se aumentar a concentração inicial de H₂O₂ e/ou diminuir a concentração de Fe²⁺. Além disso, é essencial controlar o pH do meio para evitar a precipitação de compostos indesejáveis (Comninellis et al 2008).

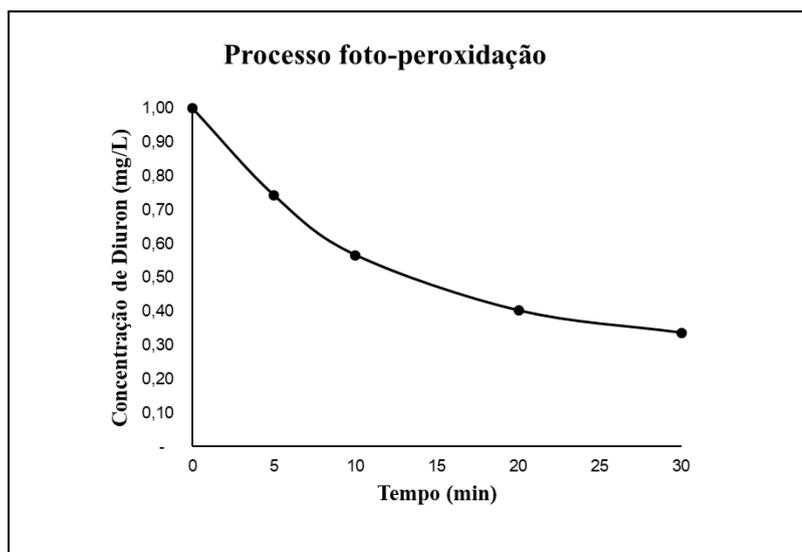
5.3 Degradação do Diuron pelo processo foto-peroxidação

A degradação do herbicida Diuron pelo processo H₂O₂/UV-C está presente na Figura 12, onde mostra que foi possível obter 66% de degradação do Diuron após o tempo total de 30 minutos da reação. Segundo Beltrán (1996), a degradação torna-se menor em condições básicas devido a formação majoritária de hidroperóxido (HO²⁻), o qual reage com os radicais hidroxila, formando radicais com menor poder oxidante.

Nesse mesmo período, na Figura 13, é mostrado o consumo de H₂O₂ durante o processo, no qual, observa-se que houve uma redução na concentração do peróxido de hidrogênio, de 57 para 30,8 mg/L no experimento com o Diuron. A diminuição da concentração de peróxido de hidrogênio é um indicativo de grande quantidade de radicais •OH formados, os quais poderiam estar recombinação-se para formar radicais menos oxidantes, diminuindo a eficiência na degradação (Ikehata, 2008).

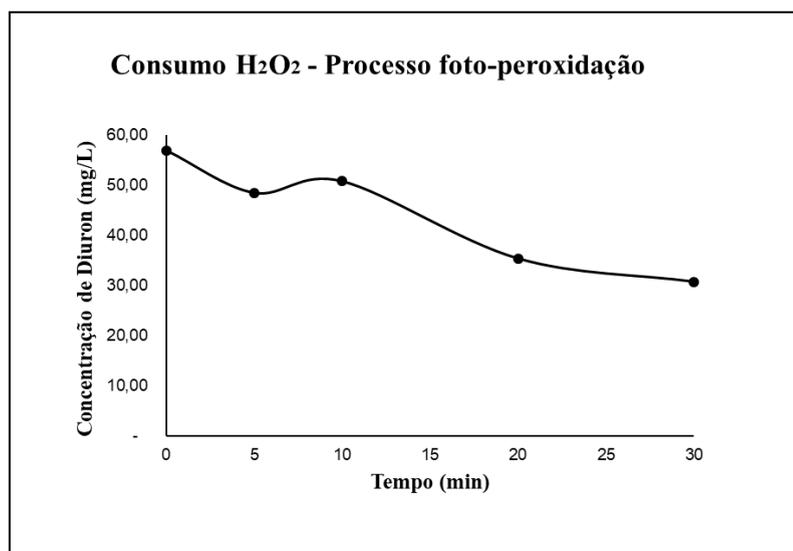
Segundo diversos autores (Catalkaya et al 2009; Gao et al 2009), concentrações excedentes de H₂O₂ podem apresentar baixa eficiência de degradação, pois geram reações competitivas, consumindo o H₂O₂ e formando radicais com potenciais de oxidação mais baixos.

Figura 12 - Concentração do Diuron ao longo do tempo pelo processo foto-peroxidação.



Fonte: Autora (2024).

Figura 13 - Consumo H_2O_2 durante o processo foto-peroxidação.



Fonte: Autora (2024).

Agnesini (2023) realizou ensaios de degradação do Diuron com concentração de 3,65 mg/L pelo processo H_2O_2 /UV-C, no qual resultou em mais de 90% de degradação do herbicida em um tempo total de 30 min, porém foi utilizado uma menor vazão da bomba (2,6L/h), uma cápsula de quartzo com lâmpada UV com potência de 95W e um pH ácido, dessa maneira, superaram a porcentagem de degradação desse trabalho (66%).

Martins (2013) obteve uma situação considerada ótima para a degradação durante o tempo de 30 minutos, com um pH 2,8 e uma lâmpada de mercúrio com potência de 125W,

obtendo assim mais de 90% de degradação do Diuron, mostrando a importância do pH e da potência da lâmpada neste experimento.

Santos (2014) estudou a remoção do herbicida Diuron envolvendo o processo $H_2O_2/UV-C$. Foram estudados processos com luz UV-C e peróxido de hidrogênio, ambos isolados, e o processo combinado. Variando as dosagens de radiação UV-C e as concentrações de peróxido, concluiu-se que os processos oxidativos isolados apresentaram baixa remoção de diuron. No processo combinado ($H_2O_2/UV-C$), observou-se que a degradação de Diuron foi acima de 90%. A pesquisa demonstrou que a utilização conjunta de peróxido de hidrogênio e UV-C é um método eficaz para tratar água contaminada com Diuron. Este processo é simples de executar, os reagentes são facilmente acessíveis e proporciona resultados satisfatórios na degradação do composto.

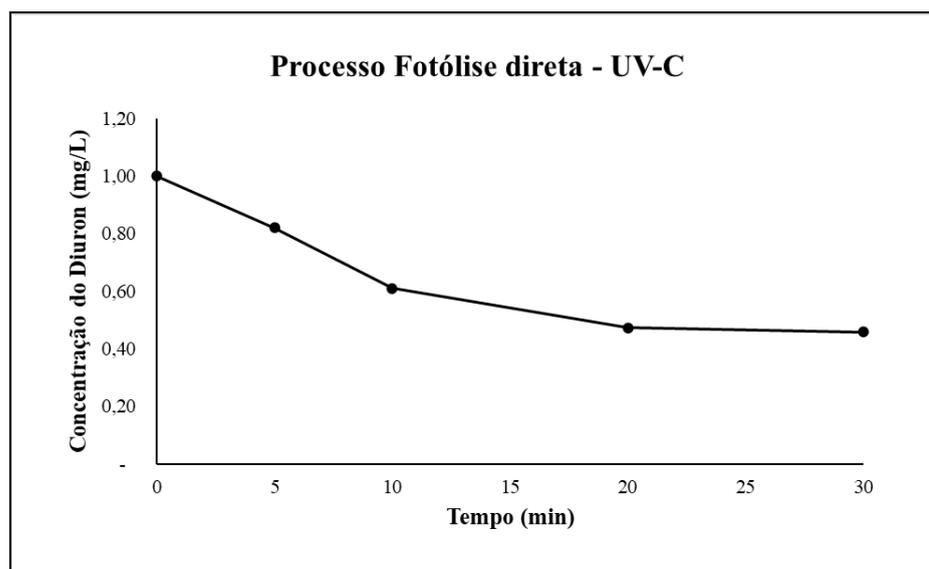
O experimento com o uso do peróxido de hidrogênio isolado, mostrou que não houve redução nas concentrações de Diuron, assim como estudado por Santos (2013), onde a reação de degradação não é eficiente apenas com o H_2O_2 por não ocorrer a formação dos radicais hidroxila nas condições estudadas, confirmando a necessidade da luz UV-C no sistema.

Apesar da significativa degradação alcançada, há uma necessidade de otimização deste processo. Parâmetros como redução do pH, aumento da intensidade da luz e diminuição da vazão da solução contaminada através do fotorreator devem ser ajustados. Por meio de um planejamento experimental, é possível determinar uma concentração de H_2O_2 próxima à ideal, reduzindo o consumo de reagentes e tornando o processo mais econômico e eficaz.

5.4 Degradação do Diuron pelo processo Fotólise direta

A Figura 14 ilustra a fotólise direta do herbicida Diuron utilizando um esterilizador ultravioleta comercial. Este processo mostrou-se eficaz na degradação do herbicida, diminuindo sua concentração de 3,5 para 1,6 mg/L após 30 minutos de reação, resultando em uma taxa de degradação de 54%. A lâmpada utilizada no experimento (HNS 30W – UV-C) emite radiação no comprimento de onda entre 200 e 280 nm, com o comprimento de onda dominante de 254 nm (Osram, 2023), próximo do comprimento de máxima absorvância de Diuron (248 nm). Portanto, o espectro de absorção da radiação eletromagnética do composto, coincide com o espectro de emissão da lâmpada, justificando a elevada eficiência obtida na fotólise direta do herbicida.

Figura 14 - Concentração do Diuron ao longo do tempo pelo processo fotólise.



Fonte: Autora (2024).

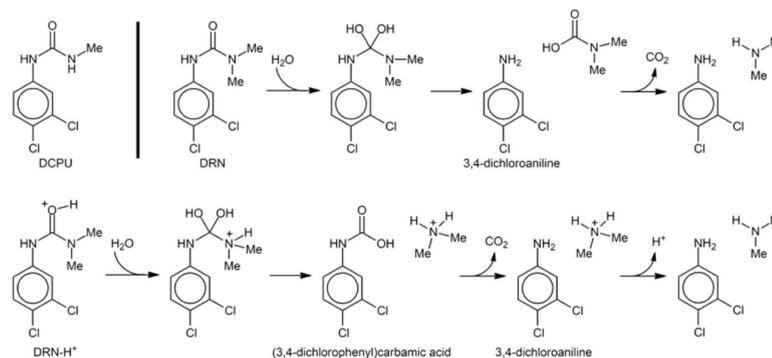
Martins (2013) também alcançou resultados satisfatórios com a fotólise direta do Diuron, não detectando o herbicida após 30 minutos de ensaio. No entanto, é importante destacar que a lâmpada utilizada apresenta potência comercial consideravelmente elevada (125 W), se comparada a outras lâmpadas, em sistemas de degradação de herbicidas com condições semelhantes (Catalkaya et al 2003; Khataee 2008), essa característica explica a elevada taxa de degradação dos herbicidas ao utilizar somente a irradiação da lâmpada, no sistema para degradação via fotólise.

Oturan et al. (2010) conseguiram eliminar completamente o Diuron após 90 minutos de reação, em condições semelhantes às deste estudo, embora a concentração de Diuron fosse de 30 mg/L. Foi observado que uma quantidade significativa do herbicida foi transformada em intermediários. O estudo destacou que a eficiência da degradação pode ser aumentada com a adição de outros reagentes, como peróxido de hidrogênio e íons de ferro, que auxiliam no processo de degradação. Vários estudos têm demonstrado que a combinação de H_2O_2 com irradiação externa pode aumentar consideravelmente a eficácia do processo de degradação.

Sanches et al. (2010) também constataram a eficaz degradação do herbicida diuron por meio do processo de fotólise direta, o qual é reconhecido por sua eficiência em inativar microrganismos. Os resultados deste estudo indicaram que a utilização da lâmpada UV-C pode ser altamente eficiente na degradação de várias substâncias prioritárias com estruturas diferentes, tornando-se uma tecnologia promissora para o tratamento de água potável.

López-Ramón (2019) estudaram a fotólise do Diuron por irradiação solar e concluíram que o processo foi favorecido com baixos valores de pH (<2) e baixas concentrações do Diuron. Porém a degradação do Diuron por fotólise solar, levou à formação de subprodutos, como o 1-(3,4-diclorofenil)-3-metilureia, ressaltando a importância da aplicação de algum dos processos oxidativos avançados a irradiação UV-C. O mecanismo proposto pelo autor está disposto na Figura 15, na qual mostra a geração do subproduto.

Figura 15 - Mecanismo de degradação do Diuron pelo processo de fotólise (UV-C).



Fonte: LÓPEZ-RAMÓN (2019).

A inclusão de irradiação externa no processo de degradação deve ser cuidadosamente avaliada, pois implica em custos energéticos adicionais. Uma fonte de irradiação mais potente inevitavelmente resultará em maiores custos energéticos. Portanto, como o consumo energético foi menor neste trabalho, utilizando uma lâmpada de 30W, uma menor degradação não significa necessariamente menor eficiência.

5.5 Análise Comparativa dos processos utilizados

Analisando comparativamente a eficiência dos processos Fenton, foto-Fenton, foto-peroxidação e fotólise direta, todos em um tempo total de 30 minutos de reação, os resultados obtidos apresentaram diferenças significativas em termos de eficiência. A foto-peroxidação apresentou maior eficiência de degradação, com 66% de remoção para o herbicida Diuron, quando comparado aos outros processos investigados. A eficiência de degradação do herbicida foi classificada em ordem crescente na Tabela 6.

Tabela 6 - Comparação da eficiência de degradação dos processos utilizados.

Processos	Eficiência de degradação
Fenton	11%
Foto-fenton	61%

Foto-peroxidação	66%
Fotólise direta	54%

Fonte: Autora (2024).

Com os resultados adquiridos, é notório o quão fotossensível é este contaminante. Os processos que apresentaram uma melhor eficiência neste trabalho, foram o processo de foto-peroxidação ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$) e foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$), ambos têm a presença da fonte de emissão de irradiação.

É importante ressaltar, que 26% de degradação no processo Foto-fenton foi apenas fotólise, pois como citado, em 10 minutos de reação já não havia mais o reagente H_2O_2 , que é responsável pela geração de radicais hidroxilas.

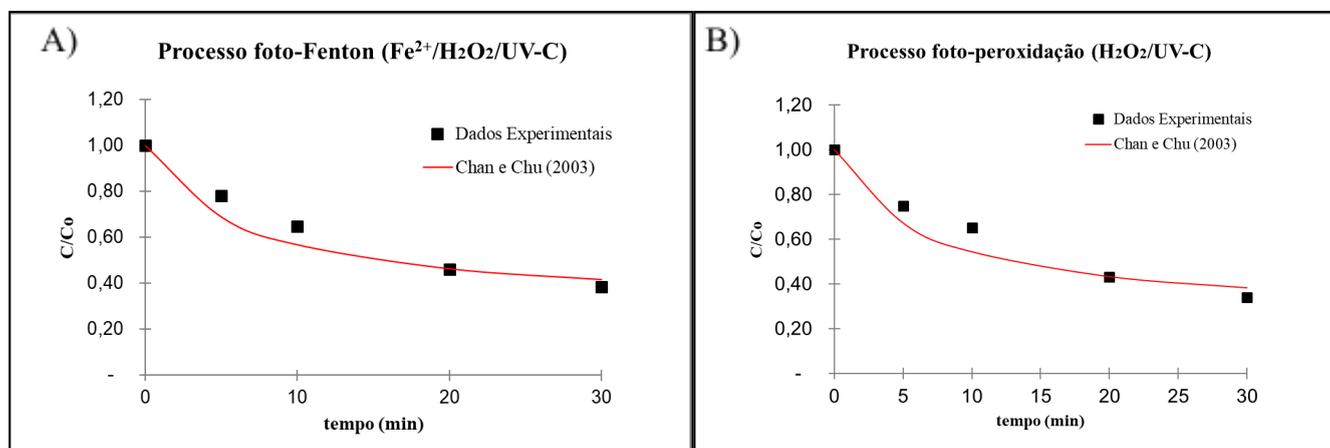
Essas constatações sugerem que a fotólise (UV-C) é responsável por grande parte da taxa de degradação resultante nos processos de foto-peroxidação e foto-Fenton na degradação do herbicida Diuron.

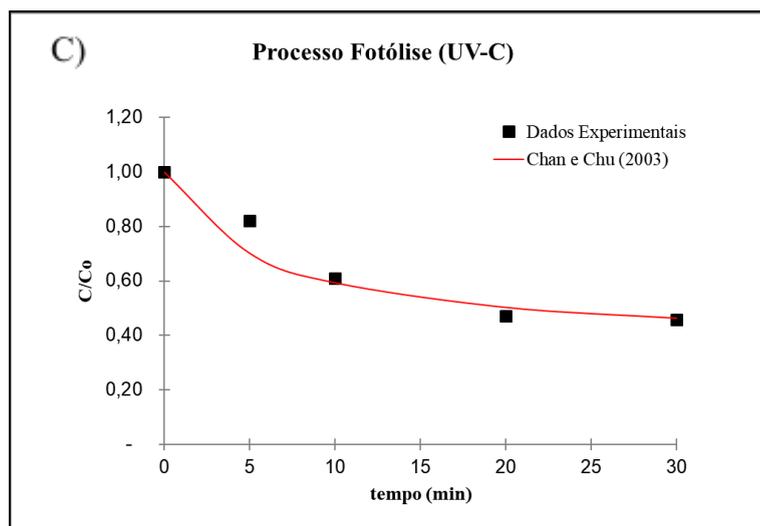
5.6 Estudo Cinético

5.6.1 Ajuste ao modelo proposto por Chan e Chu

A partir dos dados adquiridos durante os estudos cinéticos, foi possível empregar o modelo cinético de pseudo-primeira ordem desenvolvido por Chan e Chu (2003) nos sistemas foto-Fenton, foto-Peroxidação e fotólise, os quais demonstraram uma taxa de degradação mais elevada. Curvas cinéticas foram geradas para cada um desses processos investigados e comparadas com os dados experimentais obtidos.

Figura 16 – Ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem para os processos A) foto-Fenton; B) foto-peroxidação; C) Fotólise.





Fonte: Autora (2024).

Ao examinar a Figura 15, é evidente que a degradação do herbicida Diuron ocorre de forma mais significativa nos primeiros 20 minutos em todos os sistemas, sugerindo a existência de possibilidades de reações em tempos mais prolongados do processo. Com base no modelo testado, observou-se que este se mostrou compatível com os dados experimentais, indicando que a degradação do contaminante segue uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Os parâmetros da cinética reacional (ρ) e de capacidade oxidativa do sistema (σ) do modelo aplicado, considerando 30 min de tratamento, estão expostos na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros do modelo cinético de Chan e Chu (2003) para a degradação do Diuron frente aos processos de foto peroxidação, foto Fenton e fotólise.

Processos	% Degradação	$1/\rho$ (min ⁻¹)	$1/\sigma$
UV-C	54	8,9677	1,567
H ₂ O ₂ /UV-C	66	8,5906	1,336
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV-C	61	9,0438	1,4175

Fonte: Autora (2024).

Com base nos dados fornecidos na Tabela 6, é possível determinar quais dos processos testados ocorreram mais rapidamente e quais deles apresentaram maior potencial de oxidação. De acordo com Paulino, Araújo e Salgado (2015), quanto maior a razão $1/\rho$, mais rápida é a degradação do composto em estudo. Assim, o processo foto-Fenton demonstrou uma taxa de degradação mais acelerada, uma vez que a razão $1/\rho$ é maior em

comparação com os demais processos. De acordo com os mesmos autores, a capacidade oxidativa do sistema é expressa pela razão $1/\sigma$. Isso sugere que o processo de Fotólise apresenta uma capacidade de oxidação superior, uma vez que o valor de $1/\sigma$ é maior em comparação com os outros tratamentos.

Soares et al., (2015) analisou a cinética de decaimento do Diuron e a taxa de carbono orgânico total na oxidação anódica do efluente simulado de Diuron comercial, o qual, permitiu observar que, de forma empírica, os decaimentos se adequam satisfatoriamente ao modelo de pseudo-primeira ordem.

Xu et al. (2020) utilizaram o modelo delineado por Chan e Chu (2003) para analisar os dados cinéticos de degradação dos contaminantes bisfenol A e sulfadiazina pelo método foto-Fenton, conseguindo um ajuste excelente. Díaz-Rodríguez et al. (2020), por sua vez, empregaram o mesmo modelo de Chan e Chu (2003) para estudar a cinética de degradação do diclofenaco por foto-peroxidação, alcançando uma boa concordância entre os dados experimentais e o modelo. Além disso, Salgado et al. (2009) concluíram que a taxa de descoloração dos corantes índigo carmim e vermelho Congo, quando submetidos aos processos $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ e fotólise, seguiu a cinética proposta por este mesmo modelo.

6. CONCLUSÕES

A foto-peroxidação ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$) demonstrou ser um método mais eficaz na degradação de soluções contendo o herbicida Diuron do que os processos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$) e fotólise direta (UV-C).

No entanto, o processo Fenton revelou-se mais eficaz quando combinado com radiação UV-C (foto-Fenton), devido à geração do ciclo catalítico que é capaz de produzir uma quantidade maior de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Enquanto o processo Fenton resultou em uma degradação do herbicida de 11%, o foto-Fenton alcançou 61% em 30 minutos de reação. Os processos associados à reação de Fenton mostraram-se altamente dependentes da relação $\text{mg H}_2\text{O}_2/\text{mg Fe}^{2+}$, sugerindo uma área para melhoria em futuros experimentos sob as condições deste estudo.

A foto-peroxidação ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$) alcançou a maior taxa de degradação do herbicida Diuron, atingindo 66% de degradação. No entanto, ao final do experimento, foi observada a presença significativa de peróxido residual, o que pode levar a reações indesejadas, resultando no consumo dos radicais hidroxila. Portanto, pode-se concluir que, se a reação tivesse sido prolongada, uma maior taxa de degradação do contaminante poderia ter sido alcançada.

A fotólise direta (UV-C) demonstrou resultados significativos na degradação do Diuron, alcançando uma eficiência de 54%. Esse achado destaca a sensibilidade dos herbicidas, que absorvem a energia eletromagnética na faixa de 250 a 260 nm, aos esterilizadores ultravioleta comerciais (que utilizam a luz UV-C germicida). No entanto, essa tecnologia só poderá ser utilizada para este fim, ou seja, para a degradação de herbicidas, após uma avaliação cuidadosa, para cada herbicida, da formação (ou não), de subprodutos após a degradação.

Os processos seguiram uma cinética de pseudo-primeira ordem, se ajustando ao modelo cinético proposto por Chan e Chu (2003) para degradação de compostos orgânicos, sendo o processo de fotólise direta com maior capacidade oxidativa e o processo foto-Fenton com a taxa de degradação mais rápida.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGNESINI, M. V. et al. Avaliação da remoção de diuron em água com uso de tecnologias complementares associadas ao tratamento em ciclo completo. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales. Investigación, desarrollo y práctica**, v. 16, n. 1, p. 1–17, 2023.
- ALBUQUERQUE, A. F. et al. Pesticides in brazilian freshwaters: a critical review. **Environmental Science: Processes and Impacts**, v. 18, n. 7, p. 779-787, 2016.
- ALNAIZY, R.; Akgerman, A. **Advanced Oxidation of Phenolic Compounds. Advances in Env. Res.**, v. 4, p. 233-244, 2000.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.
- ARAÚJO, F. V. da F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. 2008. 183 f. Tese (Doutorado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) -Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. Rio de Janeiro, 2008.
- ARAÚJO, K. S.; ARRUDA, C. J. M.; ANTONELLI, r.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A.; MALPASS, G. Advanced oxidation processes: a review of fundamentals and applications in the treatment of urban and industrial wastewaters. **Revista Ambiente & Água, Taubaté**, v. 11, n. 2, 2016.
- BABUPONNUSAMI, A; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. p. 1 – 16, 2013.
- BAUTITZ, I. R. **Degradação de fármacos por processo foto-Fenton e ferro metálico**. 2010. 170 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual Paulista. Araraquara – SP.
- BELTRÁN, F. J.; OVEJERO, G.; RIVAS, J. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 3. UV radiation combined with hydrogen peroxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, p. 883-890, 1996.
- BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução n.º 430, 2011**. Diário Oficial da União, Brasília.
- BRASIL, **Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989**. Diário oficial da União. Brasília, DF, 1989.
- BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. **Monografias técnicas do ministério da saúde sobre substâncias com ação tóxica sobre animais ou plantas. Portaria 9 10/85 - SNVS Anexo I**. Diário Oficial da União, Brasília, 1987. Seção 1, p. 28.
- BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. **Reclassificação toxicológica dos agrotóxicos. RDC N° 294, DE 29 DE JULHO DE 2019, ANEXO IV**. Diário Oficial da União, Brasília, 2019.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Diário Oficial da União, Brasília, 2005. Seção 1.

BRITO, N.N.; SILVA, V.B.M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. Reec - **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, [s.l.], v. 3, n. 1, p.36-47, 23 abr. 2012. Universidade Federal de Goiás.

BUITRAGO, Jose L., et al. "Photo-Fenton Process at Natural Conditions of PH, Iron, Ions, and Humic Acids for Degradation of Diuron and Amoxicillin." **Environmental Science and Pollution Research**, vol. 27, no. 2, 21 Nov. 2019, pp. 1608–1624.

CABRERA, L. C.; CALDAS, S. S.; RODRIGUES, S.; BIANCHINI, A.; DUARTE, F. A.; PRIMEL, E. G. Degradation of Herbicide Diuron in Water Employing the Fe⁰/H₂O₂ System. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 2347-2352, 2010.

CALVO-FLORES, F. G; ISAC-GARCIA, J.; DOBADO, J. A. **Emerging Pollutants: Origin, Structure, and Properties**. John Wiley & Sons, 2018.

CASSANO, A.E; ALFANO, O.M; BRANDI, R.J. Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation. **Chemical Engineering Journal**, n.82, p. 209-218, 2000.

CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Dehalogenation, degradation and mineralization of diuron by peroxone (peroxide/ozone) treatment. **Journal of Environmental Science and Health Part A**, v. 44, p. 630-638, 2009.

CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, v. 51, n. 4, p. 305-311, 2003.

COMNINELLIS, C.; KAPALKA, A.; MALATO, S.; PARSON, S.; POULIOS, I.; MANTZAVINOS, D. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, p. 769-776, 2008.

DANTAS, A. D. B.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; BALLEJO, R. R.; BERNARDO, L. D. Pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular para remoção dos herbicidas Diuron e Hexazinona de água subterrânea. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 14, n. 3, p. 373-380, 2009.

DANTAS, A. D. B. D.; PASCHOALATO, M. S.; MARTINEZ, M. S.; BALLEJO, R. R.; DI BERNARDO, L. Removal of diuron and hexazinone from Guarany Aquifer groundwater. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 3, p. 415-424, Setembro 2011.

DÍAZ-RODRÍGUEZ D.; PALACIOS-ANTÓN M. E.; SANTANA R. M. R.; QUIROZ-FERNÁNDEZ L. S.; GÓMEZ-SALCEDO Y.; LUCENA A. L. A.; NAPOLEÃO D. C.; RODRIGUEZ-DIAZ J. M. Comparative study of the degradation of the diclofenac drug using photo-peroxidation and heterogeneous photocatalysis with UV-C and solar radiation. **Water Air Soil Pollution**, p. 231-147; 2020.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. São Carlos: RIMA, 2005.

FALEIROS, Ricardo de Jesus Ribeiro. **Use of Powdered Activated Carbon to Remove the Herbicides Diuron and Hexazinone from Surface Water**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2008.

FARRÉ, M. J.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Combined photo-Fenton and biological treatment for Diuron and Linuron removal from water containing humic acid. **Journal of hazardous materials**, v. 147, n. 1-2, p. 167-174, 2007.

GAO, N.-Y.; DENG, Y.; ZHAO, D. Ametryn degradation in the ultraviolet (UV) irradiation/hydrogen peroxide (H₂O₂) treatment. **Journal of Hazardous Materials**, n. 164, p. 640-645, 2009.

GRUTZMACHER, D., A. D., Agostinotto, D., Loeck, A. E., Roman, R., Peixoto, S. C., & Zanella, R. (2008). Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 12(6), 632-637.

HAYO, M. G.; WERF, V. Assessing the impact of pesticides on the environment. **Agriculture Ecosystems e Environment**, v. 60, p. 81-96, 1996.

HUOVINEN, Marjo; LOIKKANEN, Jarkko; NAARALA, Jonne; VÄHÄKANGAS, Kirsi. Toxicity of diuron in human cancer cells. **Toxicology in Vitro**, v. 29, p.1577–1586. 2015.

IKEHATA, K.; EL-DIN, M. G. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and fenton-type advanced oxidation processes: a review. **Journal of Environmental Engineering**, v. 5, p. 81-135, 2006.

IUPAC. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, 2013.

KHUZWAYO, Z.; CHIRWA, EMN Análise da seletividade da fotooxidação do catalisador na degradação de poluentes poliorganoclorados em sistemas descontínuos utilizando UV e UV/TiO₂. **Revista Sul-Africana de Engenharia Química**, v. 17, 2017.

KOOKANA, R. S.; AYLMORE, L. A. G. Estimating the pollution potential of pesticides to groundwater. **Australian Journal of Soil Research**, p. 1141-1155, 1994.

KOSLOWSKI, L. A. D.; LICODIEDOFF, S.; RIELLA, H. G. Tratamento de um efluente modelo têxtil via reação de Fenton. **Holos**. v. 4, p. 25 – 35, 2016.

KOSMAN, J. **Degradação de fármacos de interesse ambiental utilizando-se o processo foto-Fenton assistido por lâmpada de LED UV/vis**. 2019. 67 f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2019.

LI, J. et al. Removal of refractory organics in nanofiltration concentrates of municipal solid waste leachate treatment plants by combined Fenton oxidative-coagulation with photo Fenton processes. **Chemosphere**. v. 146, p. 442 – 449, 2016.

LOPES, J. D. A. **Remoção de compostos persistentes com biorreator de membrana e adsorção em carvão ativado**. 2017. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2017.

LÓPEZ-RAMÓN, MV, et al. “Oxidação fotocatalítica de diuron usando Xerogel orgânico de níquel sob irradiação solar simulada.” **Ciência do Meio Ambiente Total**, vol. 650, 2019.

- MARCHETTI, M. D.; AZEVEDO, E. B. **Degradation of NSAIDs by optimized photo-Fenton process using UV-LEDs at near-neutral pH.** *Journal of Water Process Engineering*, Amsterdãam. V. 35, p. 101171, jun. 2020.
- MARTINS, A. S.; “**Estudo e Otimização Da Degradação Dos Herbicidas Hexazinona e Diuron Utilizando Processos Oxidativos Avançados (POA): H₂O₂/UV E Foto-Fenton.**” Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos. São Paulo, 2013.
- MIERZWA, J. C.; RODRIGUES, R.; TEIXEIRA, A. C. S. C. UV-Hydrogen Peroxide processes. In: AMETA, S. C.; AMETA, R. (Ed.) *Advanced oxidation processes for wastewater treatment: emerging green chemical technology.* **London: Elsevier**, 2018. cap. 2. pp.13-48.
- MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, São Paulo, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, set. 2017.
- MWH, Howe KJ, Hand DW, Crittenden JC, Trussell RR, Tchobanoglous G. *Principles of water treatment* New Jersey: **John Wiley & Sons**; 2012.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous materials*, v. 98, n. 1-3, p. 33-50, 2003.
- NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, v. 66, n. 1, p. 86–91, 2007.
- OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova*. v. 36, n. 1, p. 123 – 130, 2013.
- OTURAN, M. et al. Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, n. 1, p. 127-135, 2011.
- PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. D. S.; SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton (Fe²⁺/H₂O₂). *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 20, p. 347-352, 2015.
- PINTO, C. F.; ANTONELLI, R.; ARAÚJO, K. S.; FORNAZARI, A. L. T.; FERNANDES, D. M.; GRANATO, A. C.; AZEVEDO, E. B.; MALPASS, G. R. P. Experimental-design- 97 guided approach for the removal of atrazine by sono-electrochemical-UV-chlorine techniques. *Environmental Technology, Oxon*, v. 40, n. 4, p. 430-440, 2019.
- POSSER, Y. M. **Degradação da cafeína através dos processos oxidativos avançados fenton e foto-fenton.** 2016. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS. 2016.
- ROSA, Idivaldo Divino Alves. **Remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água superficial no tratamento em ciclo completo com adsorção em carvão ativado granular.**

2008. 87 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Universidade de Ribeirão Preto. Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias. Ribeirão Preto, 2008.

SACAMOTO, P.H. **Avaliação dos processos fenton e foto-Fenton aplicado no tratamento de um efluente sintético contendo antibiótico amoxicilina**. 2014. 107 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Ambiental) - Universidade de Ribeirão Preto. Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias da Universidade, Ribeirão Preto, 2014.

SALGADO, B. C. B.; NOGUEIRA, M. I. C.; RODRIGUES, K. A.; SAMPAIO, G. M. M. S.; BUARQUE, H. L. B.; ARAÚJO, R. S. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). **Engenharia sanitária ambiental**, v.14, n.1, p. 1-8, 2009.

SANCHES, S.; CRESPO, M. T. B.; PEREIRA, V. J. Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 44, p. 1809-1818, 2010.

SANTOS, M. C.; GALVAN, F.B.; ROSA, M.F. **Emprego de Métodos Fitolíticos e Fotocatalíticos na degradação do antibiótico norfloxacino**. XII Congresso Nacional de Meio Ambiente de Poços de Caldas – Minas Gerais, 2014.

SAVOY, Vera Lúcia Tedeschi. **Classificação dos agrotóxicos**. **Biológico, São Paulo**, v.73, n.1, p.91-92, 2011.

SILVA, R. F.; SILVA, G.L.; SILVA, P.T.S.; SILVA, V.L. Identificação e Quantificação de Contaminantes Emergentes em Estações de Tratamento de Esgoto. **Revista virtual de Química**. v. 8, n.3, p. 702 – 715, 2018.

SOARES, P. A. et al. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. **Journal of Environmental Management**. v. 152, p. 120 – 131, 2015.

SOUZA, K. V., PERALTA-ZAMORA, P., ZAWADZKI, S. F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. **Química Nova**. v. 31, n.5, 2008.

SPADOTTO, C.A.; SCORZA JR., R.P.; DORES, E. F. G. C.; MORAES, D. A. C.. **Embrapa Monitoramento por Satélite**. **Documentos**, 78, 48p, 2010.

SURI, R. P.; LIU, J.; CRITTENDEN, J.; PERRAM, D.; MULLINS, M. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environmental**, v. 65, p. 665-673, 1993.

TANG, W. Z. **Physicochemical treatment of hazardous wastes**. Florida: CRC Press LLC, 2004. 584p.

TCHIKUALA, Emílio Figueira. “**Desenvolvimento de Carvões Ativados Com Base Em Novos Percursos Naturais Oriundos de Angola**.” Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Évora, Instituto de Investigação e Formação Avançada. Évora, 2020.

THUY, P.T.; MOONS, K.; VAN DIJK, J.C.; ANH, N.V.; VAN DER BRUGGEN, B. To what extent are pesticides removed from surface water during coagulation– flocculation. **Water and Environment Journal**, v. 22, n. 3, p. 217-223. 2008.

TORRADES, F.; GARCÍA-MONTAÑO, J. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. **Dyes and Pigments**. v. 100, p. 184-189, 2014.

WEI, H. ; GAO, B.; REN, J.; LI, A.; YANG, H. Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: a review. **Water research**, v. 143, p. 608-631, 2018.

UMALI, B. P.; OLIVER, D. P.; OSTENDORF, B.; FORRESTER, S., CHITTLEBOROUGH, D. J.; HUTSON, J. L.; & KOOKANA, R. S. **Spatial distribution of diuron sorption affinity as affected by soil, terrain and management practices in an intensively managed apple orchard**. **Journal of Hazardous Materials**, South Australia, v. 217-218, p. 398– 405, 2012.

XU, L.; ZHANG, X.; HAN, J.; GONG, H.; MENG, L.; MEI, X.; SUN, Y.; QI, L.; GAN, L. Degradation of emerging contaminants by sono-Fenton process with in situ generated H₂O₂ and the improvement by P25-mediated visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 391, 122229, 2020.

YIP, A. C.-K.; LAM, F. L.-Y.; HU, X. Chemical-vapor-deposited copper on acidactivated bentonite clay as an applicable heterogeneous catalyst for the photo-fenton-like oxidation of textile organic pollutants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 7983-7990, 2005.