



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA – UFPB
CENTRO DE TECNOLOGIA – CT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA – DEQ
BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

CARLOS ALBERTO DOS SANTOS JÚNIOR

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA APLICAÇÃO DA FOTÓLISE E DOS PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA A DEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS
RECALCITRANTES: METRIBUZIN, CARBOFURANO E 2,4 D.**

JOÃO PESSOA – PB

2025

CARLOS ALBERTO DOS SANTOS JÚNIOR

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA APLICAÇÃO DA FOTÓLISE E DOS PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA A DEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS
RECALCITRANTES: METRIBUZIN, CARBOFURANO E 2,4 D.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do curso de Química Industrial do Centro de Tecnologia, da Universidade Federal da Paraíba, Campus I, como parte dos requisitos obrigatórios, para obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof^o. Dr. Raul Rosenhaim.

JOÃO PESSOA – PB

2025

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

J95e Junior, Carlos Alberto Dos Santos.
ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA APLICAÇÃO DA FOTÓLISE E DOS
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA A DEGRADAÇÃO DOS
COMPOSTOS RECALCITRANTES: METRIBUZIN, CARBOFURANO E 2,4
D / Carlos Alberto Dos Santos Junior. - João Pessoa,
2025.
35 f.

Orientação: Raul Rosenhaim.
TCC (Graduação) - UFPB/CT.

1. Processos oxidativos avançados. 2. Fotólise. 3.
Tratamento de água. 4. Potabilidade. 5. Compostos
persistentes. 6. Peróxido de hidrogênio. 7. Dióxido de
titânio. I. Rosenhaim, Raul. II. Título.

UFPB/CT/BSCT

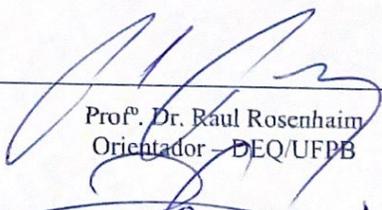
CDU 66.01(043.2)

CARLOS ALBERTO DOS SANTOS JÚNIOR

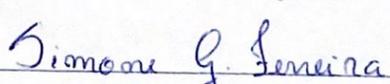
**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA APLICAÇÃO DA FOTÓLISE E DOS PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA A DEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS
RECALCITRANTES: METRIBUZIN, CARBOFURANO E 2,4 D.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do curso de Química Industrial do Centro de Tecnologia, da Universidade Federal da Paraíba, Campus I, como parte dos requisitos obrigatórios, para obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Aprovado em 30/04/2025.


Prof. Dr. Raul Rosenhaim
Orientador – DEQ/UFPB


Prof. Dr. Rênio Felix de Sena
Examinador – DEQ/UFPB


Técnica Simone Gomes Ferreira
Examinadora – DEQ/UFPB

JOÃO PESSOA – PB

2025

AGRADECIMENTOS

Sou grato à minha mãe Anaiza Santos, por sempre estar comigo, me apoiando nas minhas decisões e me dando “doses” de energia para que eu pudesse enfrentar meus desafios.

Agradeço à minha esposa Laís Lúcia, por me encorajar e me mostrar que sou capaz, por todas as noites que se dedicou em me orientar e motivar.

Agradeço ao meu pai Carlos Santos, por em muitos dias deixar de estar presente e privar-se de muitas noites de sono para custear as minhas necessidades financeiras.

Agradeço também ao meu irmão Carlos Humberto, que em pequenos gestos serve de inspiração para mim.

Externo ainda minha imensa gratidão ao meu orientador Prof^o. Dr. Raul, que desde o início caminhou junto comigo.

A contribuição de vocês foi fundamental para concretização deste ciclo.

RESUMO

Atualmente é possível perceber o crescente avanço da poluição química no Brasil, que está ligada a uma problemática que surge com o uso inadequado de pesticidas na agricultura, como o Metribuzin que é um herbicida seletivo, o Carbofurano que é um agente químico que age como inseticida e o 2,4 D que é um herbicida de ação hormonal, isso porque eles possuem um grande potencial poluidor do solo e das águas, além de já existirem estudos que mencionam a relação de contaminação ambiental por pesticidas com o desenvolvimento de doenças crônicas, como: surgimento de câncer, problemas respiratórios, mal de Parkinson e entre outras. Desta forma, o presente trabalho avaliou a eficiência da aplicação da fotólise e de processos oxidativos avançados (UV/H₂O₂ e UV/TiO₂) para a degradação de compostos persistentes em águas. O estudo mostrou que os processos de UV/H₂O₂ e UV/TiO₂ apresentaram resultados positivos para a degradação de todos os pesticidas analisados, entretanto a fotólise só foi eficiente na degradação do Metribuzin. Tendo em vista que os tratamentos convencionais de água não são eficientes na remoção dos compostos persistentes, sugere-se a melhoria do sistema de tratamento de água convencional para fins de potabilidade, com o uso complementar de Processos Oxidativos Avançados e radiação ultravioleta.

Palavras-chave: processos oxidativos avançados; fotólise; tratamento de água; potabilidade; compostos persistentes; peróxido de hidrogênio; dióxido de titânio.

ABSTRACT

It is currently possible to observe the growing advance of chemical pollution in Brazil, which is linked to a problem that arises with the inappropriate use of pesticides in agriculture, such as Metribuzin, which is a selective herbicide, Carbofuran, which is a chemical agent that acts as an insecticide, and 2,4 D, which is a hormonal herbicide. This is because they have a great potential to pollute soil and water, in addition to there already being studies that mention the relationship between environmental contamination by pesticides and the development of chronic diseases, such as: the emergence of cancer, respiratory problems, Parkinson's disease, among others. Thus, the present study evaluated the efficiency of the application of photolysis and advanced oxidative processes (UV/H₂O₂ and UV/TiO₂) for the degradation of persistent compounds in water. The study showed that the UV/H₂O₂ and UV/TiO₂ processes presented positive results for the degradation of all pesticides analyzed, however, photolysis was only efficient in the degradation of Metribuzin. Considering that conventional water treatments are not efficient in removing persistent compounds, it is suggested that the conventional water treatment system be improved for potable purposes, with the complementary use of Advanced Oxidative Processes and ultraviolet radiation.

Keywords: advanced oxidative processes; photolysis; water treatment; potability; persistent compounds; hydrogen peroxide; titanium dioxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma dos processos realizados durante o tratamento convencional de água.....	17
Figura 2 - Esquema da partícula de um semicondutor. BV: Banda de valência; BC: Banda de condução	20
Figura 3 - Reator de Fotólise Ultravioleta.....	22
Figura 4 - Espectrofotômetro UV mini 1240, da marca Shimadzu.....	22
Figura 5 - Curvas de degradação do Metribuzin: (a) Fotólise, (b) UV/H ₂ O ₂ , (c) UV/TiO ₂	23
Figura 6 - Curvas de degradação do Carbofurano: (a) Fotólise, (b) UV/H ₂ O ₂ , (c) UV/TiO ₂	25
Figura 7 - Curvas de degradação do 2,4 D: (a) Fotólise, (b) UV/H ₂ O ₂ , (c) UV/TiO ₂	26
Figura 8 - Curvas das equações linearizadas do Metribuzin: (a) Curva de linearização de 1 ^a ordem do Metribuzin; (b) Curva de linearização de 2 ^a ordem do Metribuzin.....	28
Figura 9 - Curvas das equações linearizadas do Carbofurano: (a) Curva de linearização de 1 ^a ordem do Carbofurano; (b) Curva de linearização de 2 ^a ordem do Carbofurano.....	28
Figura 10 - Curvas das equações linearizadas do 2,4 D: (a) Curva de linearização de 1 ^a ordem do 2,4 D; (b) Curva de linearização de 2 ^a ordem do 2,4 D.	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porcentagem de degradação para os compostos persistentes Metribuzin, Carbofurano e 2,4 D, obtidos nos processos de fotólise, UV/H ₂ O ₂ , UV/TiO ₂	27
Tabela 2 - Constante de velocidade para os compostos persistentes Metribuzin, Carbofurano e 2,4 D, obtidos nos processos de fotólise, UV/H ₂ O ₂ , UV/TiO ₂	29

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CO ₂	Gás Carbônico
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
nm	Nanômetro
OH [•]	Hidroxila
POAs	Processos Oxidativos Avançados
R [•]	Radicais orgânicos
RH	Compostos orgânicos
RO ₂ [•]	Radicais peróxidos
TiO ₂	Dióxido de Carbono
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultravioleta Visível
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	Objetivo Geral	13
2.2	Objetivos específicos	13
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1	Metribuzin	15
3.2	Carbofurano	16
3.3	2,4 D	16
3.4	Processos Oxidativos Avançados	17
3.4.1	Fotólise direta	18
3.4.2	Processos homogêneos	18
3.4.3	Processos heterogêneos	19
4	METODOLOGIA	21
4.1	Preparação das amostras	21
4.2	Varredura do espectro de absorção	21
4.3	Fotólise e Processos de Oxidativos Avançados	21
4.4	Tratamento de dados	22
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
6	CONCLUSÃO	30
	REFERÊNCIAS	31

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural essencial, necessária para a sobrevivência do ser humano e todos os seres vivos na terra, sendo assim sua importância é inegável. Ocupando cerca de 70% da superfície do planeta, a água é empregada em diversos segmentos, como: consumo humano, atividades industriais, irrigação na agricultura, geração de energia e entre outros (MENEZES *et al.*, 2011).

Atualmente é possível perceber o crescente avanço da poluição química no Brasil, estando ligada principalmente à contaminação dos solos e águas, isso se explica pelo fato do Brasil ser um dos maiores produtores agrícolas do mundo, contando em 2017 com 5.073.324 estabelecimentos agropecuários (IBGE, 2019).

Uma grande problemática surge com o uso inadequado de pesticidas na agricultura, isso porque eles possuem um grande potencial poluidor, principalmente por sua grande dissipação no ambiente, a utilização intensiva e irresponsável de pesticidas pode gerar a impregnação no solo e alcançar as águas subterrâneas, ocasionando a contaminação de ambos, além da contaminação dos rios e dos lagos por meio do escoamento superficial (STEFFEN *et al.*, 2011).

Uma temática de crescente interesse é a poluição dos recursos hídricos por efluentes industriais contendo compostos orgânicos e substâncias tóxicas, tendo em vista a preocupação com as questões ambientais e aumentos no rigor da legislação nos últimos anos (ARAÚJO, *et al.*, 2016).

No século XX, o tratamento de águas, tanto nos aspectos físico-químicos quanto nos biológicos, atingiu um estágio considerável de maturidade. Em virtude disso, surgiu a necessidade de novas tecnologias para o tratamento de moléculas complexas de poluentes, tendo em vista que o sistema convencional não apresenta eficiência sobre esses compostos, assim, destacou-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com a irradiação de luz ultravioleta (UV) e também a fotólise, que é umas das principais formas de eliminação desses compostos poluidores (DEWIL *et al.*, 2017; LIU; GUAN, 2012).

Os processos oxidativos avançados fundamentam-se na oxidação da matéria orgânica presente na água, de acordo com Sena (2009), a maioria dos POAs visam a mineralização do poluente e convertê-lo em gás carbônico (CO_2) e água (H_2O). São processos que ocorre a geração de radicais hidroxilas (OH^\bullet) que são radicais livres altamente reativos e possui um grande poder oxidativo, que atacam e destroem uma grande variedade de compostos orgânicos (ácidos alifáticos e aromáticos, fenóis, hidrocarbonetos aromáticos, organoclorados).

Neste trabalho foram estudados os seguintes compostos persistentes: o Metribuzin que é um herbicida seletivo, o Carbofurano que é um agente químico que age como inseticida e o 2,4 D que é um herbicida de ação hormonal, todos esses compostos são muito utilizados na agricultura, principalmente nas culturas de soja, batata, café e tomates (ADAPAR, 2020; ANVISA, 2022; ADAPAR, 2022).

Diante da certeza dos malefícios causados pela presença de agrotóxicos no corpo hídrico este projeto buscou descontaminar águas para uso doméstico através de fotólise e processos oxidativos avançados.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência e a cinética de degradação para diferentes pesticidas, Metribuzin, Carbofurano e 2,4 D em solução aquosa, mediante o uso de fotólise e Processos Oxidativos Avançados.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a eficiência de degradação dos compostos persistentes através do uso de fotólise e Processos Oxidativos Avançados (UV/H₂O₂ e UV/TiO₂).
- Comparar a eficiência de diferentes tratamentos na degradação dos pesticidas contaminantes em águas:
 - Fotólise;
 - UV/H₂O₂;
 - UV/TiO₂.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Presente em diversos processos biológicos, físicos e químicos (TUNDISI, 2003) a água é essencial para a manutenção da vida das inúmeras espécies existentes na Terra. Assim como também é utilizada para irrigação agrícola, produção de energia elétrica, atividades de lazer, recreação e de forma ampla a preservação e manutenção do meio ambiente. (ANA, 2011).

Mesmo a ONU afirmando o acesso a água potável como uma condição para o gozo pleno da vida e dos demais direitos humanos, uma grande parcela da população não tem acesso a esse recurso dentro dos padrões de qualidade estabelecidos. Diversos processos podem ocasionar a contaminação da água, como exemplos processos agrícolas, industriais e domésticos.

Nos últimos anos o Brasil evidenciou um acentuado aumento na produtividade agrícola, tonando-se esse um dos campos de maior importância para o desenvolvimento econômico nacional, no entanto, o aumento da atividade agrícola influenciou no aumento do uso de agrotóxicos, de acordo com a Organização Das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) (2023) o Brasil ocupa o primeiro lugar no *ranking* dos países que consome agrotóxicos no mundo. Entretanto, com o aumento do uso de agrotóxicos surgiu também uma grande problemática ambiental, causada pelo uso indiscriminado desses compostos, por ser usado diretamente em sistemas naturais, seu uso irregular representa um risco permanente de poluição do ambiente, notado pela perda da biodiversidade e da qualidade dos recursos hídricos (SILVA, 2015).

Muitos desses agrotóxicos, tem a característica de ser recalcitrante, ou seja, resistem à biodegradação e tendem a persistir e acumular no ambiente, desta forma podendo propagar-se por longos percursos (ANA, 2011; GERÓNIMO *et al.*, 2014; MAKOWSKI *et al.*, 2014; MCKNIGHT *et al.*, 2015; YADAV *et al.*, 2015). Esses compostos persistentes, podem atingir os ambientes aquáticos de diversas maneiras, uma delas é devido seu alto poder de solubilidade em água e seu baixo poder de adesão ao solo, isso faz com que ele seja facilmente carregado pelas águas da chuva através do escoamento superficial, desta forma contaminando águas superficiais, já a contaminação dos lenções freáticos se dá pelo processo de lixiviação, que consiste em carregar esses compostos dentro do perfil do solo, podendo ainda haver a contaminação dos meios aquáticos pela aplicação intencional, por ocorrências de acidentes em depósitos ou durante o transporte, ou ainda pelo descarte irregular das embalagens (DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 1999; SILVA; SANTOS, 2007 *apud* VASCONCELOS, 2014).

Alguns trabalhos tem mencionado efeitos colaterais ligados a problemas de contaminação ambiental por pesticidas. Mostafalou e Abdollahi (2013) alegam altos indícios na relação de pesticidas com o desenvolvimento de inúmeras doenças crônicas, tais como: surgimento de câncer, diabetes, mal de Parkinson, Alzheimer, problemas respiratórios, cardiovasculares e entre outras.

No século XX, o tratamento de águas, tanto nos aspectos físico-químicos quanto nos biológicos, atingiu um estágio considerável de maturidade. Em virtude disso, surgiu a necessidade de novas tecnologias para o tratamento de moléculas complexas de poluentes, tendo em vista que o sistema convencional não apresenta eficiência sobre esses compostos.

3.1 Metribuzin

O Metribuzin, 4-amino-6-tert-butil-4,5-dihidro-3-metiltio-1,2,4-triazin-5-one (cas 21087-64-9), é um herbicida, sendo categorizado como altamente tóxico, pertencendo a classe II em relação a sua toxicidade, já em relação a sua classificação de potencial de periculosidade ambiental é tido como produto muito perigoso ao meio ambiente, agrupado, portanto, na classe II dessa categoria. Esse herbicida é comercializado pela Bayer como ingrediente ativo do produto SENCOR 480. Ele é aplicado para o controle de ervas daninhas em pós e pré-emergência das plantações de aspargo, mandioca, soja, batata, café, cana de açúcar e tomate. E aplicado em pós-emergência das plantas infestantes na cultura de trigo (ANVISA, 2015; BAYER, 2015).

No entanto, devido ao ciclo curto dessas culturas, existe o risco de danos tóxicos nas culturas plantadas em sucessão, uma vez que a sua meia-vida pode ser até dois meses e a persistência pode ultrapassar o tempo de cultivo, dependendo da textura do solo e das condições climáticas (RODRIGUES; ALMEIDA 2011).

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

3.2 Carbofurano

O Carbofurano, 2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofurano-7-ilmetilcarbamato (CAS 1563-66-2), nome comercial Furadan, é um inseticida, classificado de acordo com sua toxicidade na Classe I, extremamente tóxico, e pertencendo a classe II do potencial de periculosidade ambiental, sendo altamente perigoso ao meio ambiente. Ele é utilizado no solo para controle de pragas em uma variedade de culturas de campo, frutas e vegetais, como: algodão, amendoim, arroz, banana, batata, café, cana-de-açúcar, cenoura, feijão, fumo, milho, repolho, tomate e trigo. E também aplicado em sementes de algodão, arroz, feijão, milho e trigo (ANVISA, 2015).

O Carbofurano apresenta uma persistência moderada no solo, e seu tempo de meia-vida é em geral de 30-117 dias, podendo variar ainda conforme as condições ambientais, tipo solo, clima e outras condições. Esse inseticida é altamente móvel em solos, apresentando também um grande potencial de contaminação das águas (FAO, 2000 *apud* SILVA, 2015; WHO, 2004).

O uso desse pesticida entrou em abolição no Brasil desde outubro de 2017, quando a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) deliberou pelo seu banimento, devido seu uso regular resultar em níveis de resíduos em alimentos e, principalmente, na água, que representam risco dietético agudo à população brasileira, de efeitos neurotóxicos (ANVISA, 2017).

3.3 2,4 D

O pesticida 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético), CAS 94-75-7, é um herbicida, de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária esse composto pertence a Classe I de toxicidade, apresentando-se como extremamente tóxico, e agrupando-se na Classe III de periculosidade ambiental, sendo um produto perigoso ao meio ambiente. Esse herbicida é amplamente utilizado para controlar o crescimento das plantas indesejáveis ou prejudiciais na produção agrícola, geralmente chamados de ervas daninhas (SILVA, 2015).

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

O 2,4-D é um dos herbicidas mais vastamente utilizados o mundo, é altamente móvel e persistente em meios aquosos, seu tempo de meia vida na água é geralmente entre 15 e 333 dias

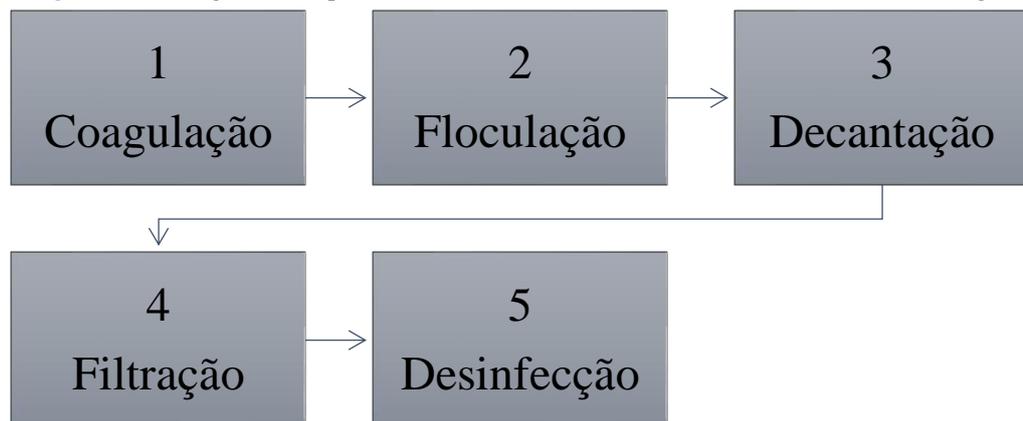
de acordo com as propriedades físico/químicas e condições ambientais (MURCIA *et al.*, 2015). Esse composto recalcitrante não pode ser degradado por métodos convencionais devido à sua estabilidade química e biológica (JUNG *et al.*, 2013; LÓPEZ-GRANADA *et al.*, 2013), sendo assim, capaz de induzir mutações cancerígenas em humanos e animais.

3.4 Processos Oxidativos Avançados

De acordo com Vieira (2018), compreende-se tratamento de água como uma série de operações encadeadas que visam adequar as características físicas, organolépticas, químicas e bacteriológicas, com intuito de torná-la propícia ao consumo humano.

O tratamento convencional (Figura 1) realizado em uma estação de tratamento de água é composto pelas seguintes etapas: coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção. Entretanto, o tratamento convencional não apresenta eficiência em águas que contenham substâncias de difícil degradação, os chamados compostos persistentes, como por exemplo os agrotóxicos, devido sua elevada estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade, que muitas vezes só é possível degradar por meio de técnicas não convencionais. Uma alternativa para a degradação desses compostos recalcitrantes é o uso de processos oxidativos avançados (SILVA, 2016).

Figura 1 - Fluxograma dos processos realizados durante o tratamento convencional de água



Fonte: Autoral (2025)

Os POAs são processos físico-químicos que promovem a degradação de uma diversidade de compostos químicos orgânicos encontrados em efluentes aquosos, esses processos são caracterizados pela produção em grande quantidade de radicais hidroxilas, espécie oxidante extremamente forte e que possui baixa seletividade de reação, sendo capaz de levar à completa ou parcial oxidação dos referidos compostos químicos orgânicos,

transformando-os em espécie inócuas, como CO_2 , H_2O , e sais inorgânicos, caracterizando-se, portanto, como um processo ambientalmente limpo. (ANTONOPOULOU; KONSTANTINOU, 2014).

Os POAs, são convencionalmente classificados em processos homogêneos, que é quando o catalisador se encontra dissolvido na mesma fase do reagente, ou heterogêneos, quando contam com a presença do catalisador em fase diferente do reagente (LOURES *et al.*, 2013; RIBEIRO *et al.*, 2015).

Os POAs ostentam uma série de vantagens, dentre as quais podemos citar: serem mais efetivos e sustentáveis a longo prazo; potencial capacidade de mineralização dos poluentes e/ou transformação química; destruição de compostos resistentes a outros tratamentos, tais como processos biológicos; pode ser utilizado em combinação com outros processos para pré ou pós-tratamento; apresenta alto poder de oxidação; usualmente não gera lodo, o que dispensa um processo de tratamento ou disposição (CHIAVENATO, 2017).

3.4.1 Fotólise direta

A fotólise é um processo que não utiliza catalisador, ocorre pela interação direta da irradiação ultravioleta com os compostos orgânicos, essa interação promove a quebra da molécula através da absorção de um fóton de luz. Para que essa reação ocorra é necessário que a energia do fóton absorvido seja maior que a energia de ligação a ser quebrada (SILVA, 2015).

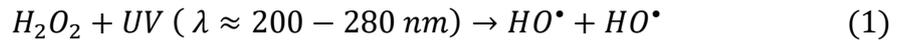
A faixa espectral UV corresponde a comprimentos de ondas menores que 380 nm, essa pode ser dividida em cinco regiões: UV-A (380-315 nm); radiação UV-B (315-280 nm); radiação UV-C (280-200 nm); vácuo por meio de UV (200-100 nm) e UV extremo (<100 nm).

A fotólise direta, quando comparada com processos que geram radicais hidroxilas, normalmente apresenta uma eficiência mais baixa. Por esse motivo a maioria dos estudos é feito para avaliar a contribuição da fotólise dos compostos orgânicos em processos de oxidação que ela atua de forma conjunta, por exemplo: UV/ H_2O_2 , UV/ TiO_2 .

3.4.2 Processos homogêneos

Nos processos homogêneos o catalisador encontra-se dissolvido na fase aquosa. Nesse processo ocorre interação entre o agente oxidante (como por exemplo: H_2O_2) e o composto alvo (SILVA, 2015).

O H_2O_2 é um oxidante químico altamente reativo. Quando combinado com a radiação ultravioleta torna-se um processo com elevado potencial de degradação para uma imensa variedade de contaminantes orgânicos recalcitrantes (SHARMA *et al.*, 2015). O H_2O_2 é ativado através da irradiação ultravioleta, onde ocorre uma fotólise resultando em dois radicais hidroxilas pela absorção de fótons, como apresentando na equação (1).



De acordo com Fioreze *et al.* (2014) os radicais hidroxilas formados anteriormente geram a formação de radicais orgânicos (R^\bullet), através de oxidação de compostos orgânicos (RH) por reações de abstração de hidrogênio, exemplificado na equação (2).



Posteriormente, os radicais orgânicos participam de reações de adição de oxigênio, ligando-se então ao oxigênio molecular e gerando radicais peróxidos (RO_2^\bullet), dando início a uma série de reações que resultam na degradação do composto, conforme equação (3) (SILVA, 2015).



É possível ainda que aconteça reações de transferência eletrônica para radicais hidroxilas, mostrada na equação (4), mas essas reações só ocorrem quando a adição eletrolítica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas (FIOREZE *et al.*, 2014).



3.4.3 Processos heterogêneos

Um método promissor na remoção de contaminantes persistentes é a fotocatalise heterogênea, que se baseia na excitação eletrônica de um óxido semiconductor, como o dióxido de titânio (TiO_2), através de luz UV, formando radicais hidroxilas, que promovem a oxidação do composto. Mediante uma série de reações em cadeia, iniciadas majoritariamente por radicais

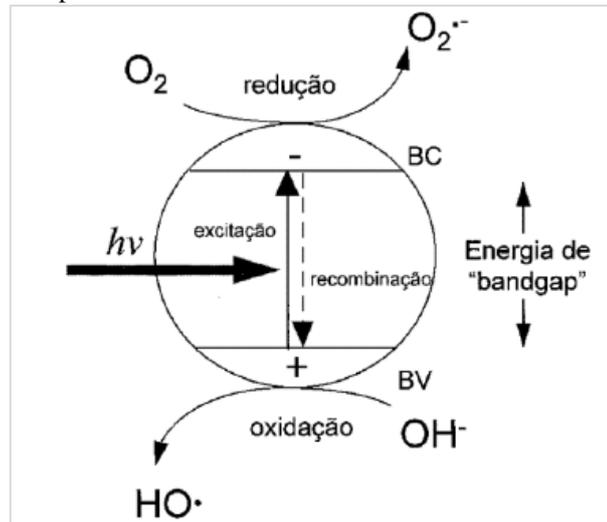
livres, tais como radicais hidroxilas e superóxido, o efluente pode ser oxidado até sua mineralização. (CHIAVENATO, 2017; LACEY; SCHIRMER, 2008; SILVA, 2016).

Conforme descrito por Ferreira (2005):

De maneira geral, o processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador (semicondutor inorgânico), no caso o TiO_2 , que absorve energia do fóton maior ou igual à energia do "band gap" (quantidade mínima de energia requerida para excitar o elétron) do semicondutor para provocar a transição eletrônica. O elétron, sob irradiação, é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) formando sítios oxidantes e redutores que catalisam reações químicas, oxidando compostos orgânicos até CO_2 e H_2O , e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes.

O mecanismo referido pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 - Esquema da partícula de um semicondutor. BV: Banda de valência; BC: Banda de condução



Fonte: NOGUEIRA; JARDIM (1997).

Estudos mostram que o TiO_2 é o catalisador mais utilizado na fotocatalise heterogênea, devido às suas propriedades, tais como: natureza não tóxica, baixo custo, insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química em ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização sobre sólidos e de ativação pela luz solar (NOGUEIRA *et al.*, 1997; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Como já mencionado, o TiO_2 é amplamente utilizado por apresentar bons resultados, esse composto semicondutor se apresenta em três formas: anatase, rutilo e brookite, sendo mais comum as duas primeiras formas. O P 25 (80% anatase) é o tipo de TiO_2 mais aplicado na fotocatalise heterogênea, devido a sua área superficial e microestrutura cristalina resultante do pré-tratamento e método de preparação utilizado (CHIAVENATO, 2017; FERREIRA, 2005; NOGUEIRA; JARDIM, 1997).

4 METODOLOGIA

Todas as análises espectrofotométricas foram realizadas através do espectrofotômetro Ultravioleta Visível (UV-VIS), UV mini 1240, da marca Shimadzu. A frequência de onda da radiação incidida para as cinéticas foi de 254 nm, que é uma onda de banda curta, UV-C, enquanto a leitura de absorção foi realizada pelo espectrofotômetro em 232 nm para o Metribuzin, 218 nm para o Carbofurano e 201 nm para o 2,4D, valor determinado após a varredura do analito.

4.1 Preparação das amostras

Inicialmente foi realizada a preparação da amostra de água, através da adição dos compostos persistentes. Os pesticidas utilizados nessa pesquisa foram adquiridos no comércio local, os princípios ativos dos pesticidas são Metribuzin, Carbofurano e 2,4 D. Foram preparadas soluções estoques dos pesticidas com concentrações de 1 g.L^{-1} em água destilada, a partir dessas soluções estoques foram preparadas as amostras de água contaminadas com os compostos persistentes a serem estudados, para o Metribuzin e o 2,4 D as soluções foram preparadas na concentração de 100 mg.L^{-1} , já para as amostras do Carbofurano utilizou-se a concentração de 20 mg.L^{-1} .

4.2 Varredura do espectro de absorção

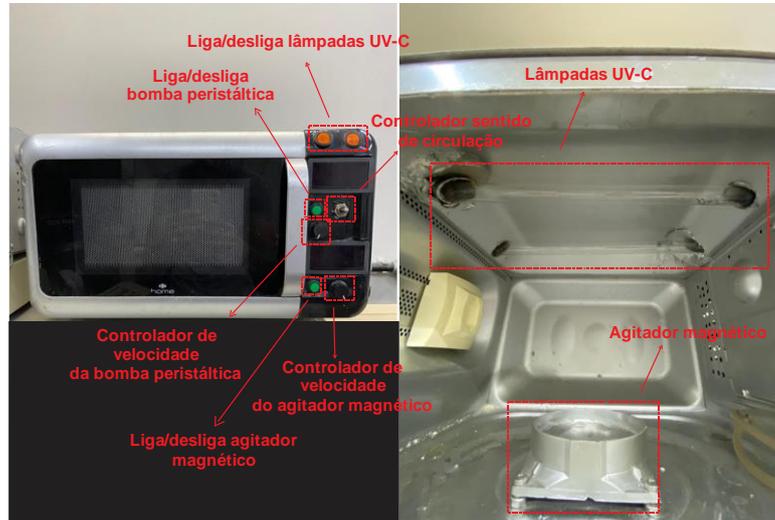
A varredura foi realizada lendo a absorção dos respectivos compostos recalitrantes: Metribuzin, Carbofurano e 2,4 D nos comprimentos de onda de 190 a 800 nm. Como baseline foi utilizado água destilada.

4.3 Fotólise e Processos de Oxidativos Avançados

Para os testes fotocatalíticos UV/ H_2O_2 e UV/ TiO_2 , foi utilizado respectivamente, 2 mL de H_2O_2 e 0,01 g do TiO_2 . As amostras preparadas foram postas no foto-reator (Figura 3) sobre um agitador magnético, sendo as coletas realizadas em sistema de fluxo contínuo de 50 mL.min^{-1} e analisadas as concentrações residuais dos pesticidas por espectrofotometria (Figura 4) em um intervalo de 2 minutos durante 12 horas. Para o ensaio da fotólise o procedimento foi o

mesmo, contudo, não houve nenhuma adição de outro reagente às amostras dos pesticidas analisados.

Figura 3 - Reator de Fotólise Ultravioleta.



Fonte: Autoral (2025)

Figura 4 - Espectrofotômetro UV mini 1240, da marca Shimadzu.



Fonte: Autoral (2025)

4.4 Tratamento de dados

Para o estudo da velocidade de degradação dos pesticidas e verificação da eficiência do método de fotólise e dos processos de oxidação avançada, foi utilizado os modelos cinéticos de 1ª e 2ª ordem que melhor se ajusta ao processo, equação 5 e 6, respectivamente. O melhor modelo foi utilizado para determinar a constante de velocidade k para cada catalisador utilizado.

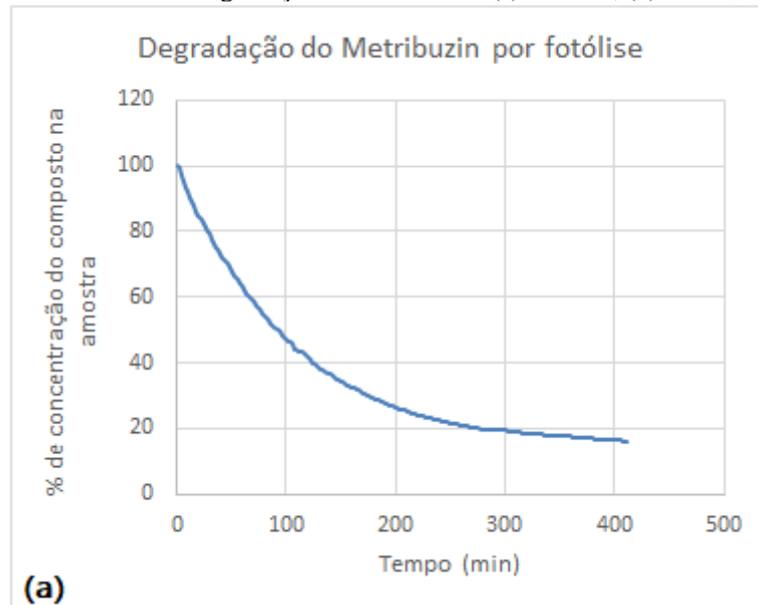
$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (1^{\text{a}} \text{ ordem}) \quad (5)$$

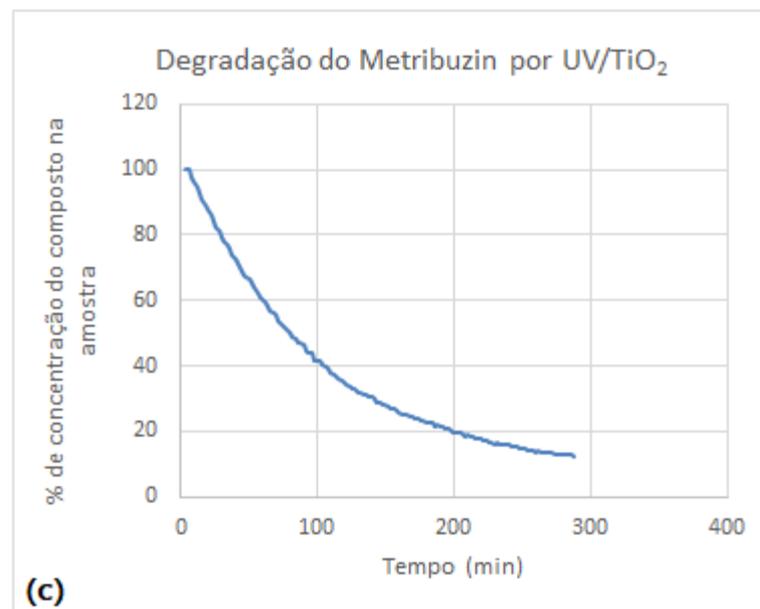
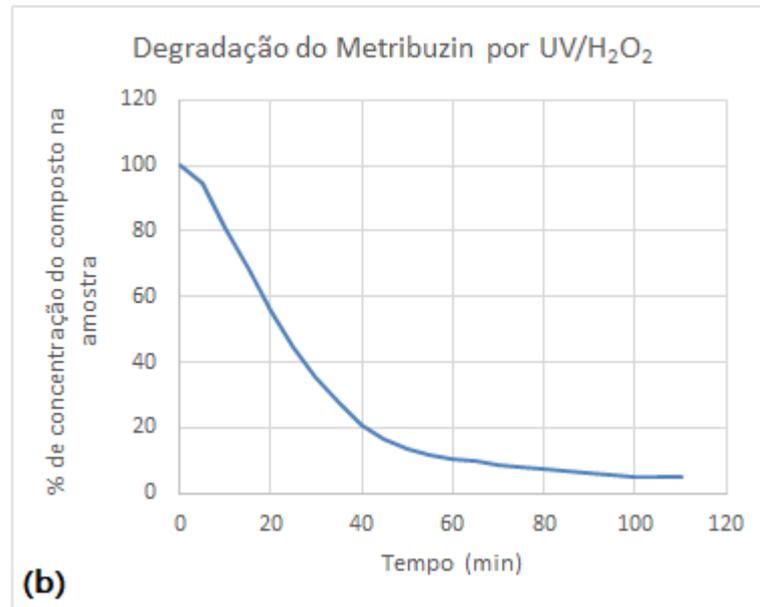
$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (2^{\text{a}} \text{ ordem}) \quad (6)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

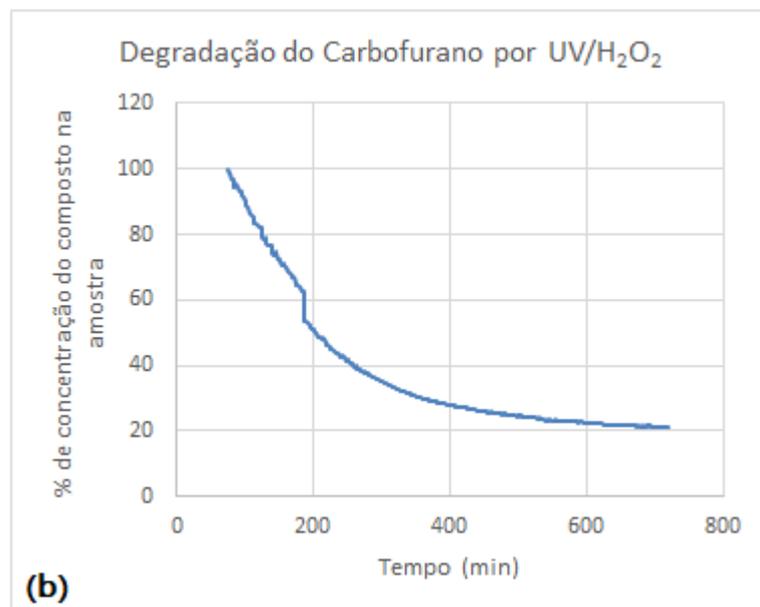
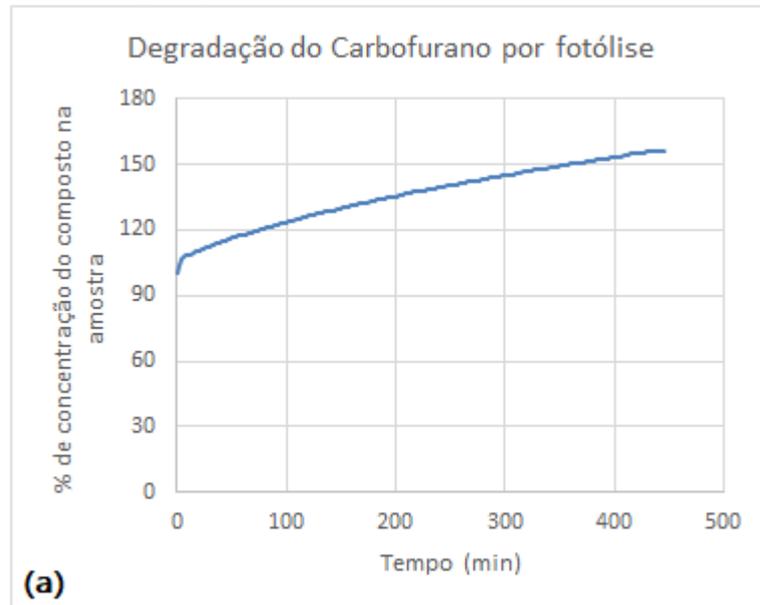
Através das curvas de degradação gerada para cada pesticida foi possível perceber que nem todos os procedimentos realizados nessa pesquisa foram eficientes. Para o Metribuzin, como pode ser observado na Figura 5, todas as análises mostraram resultados positivos para a degradação, com decomposição do pesticida em todos os processos superior a 80%. Já para o Carbofurano constatou-se conforme resultados apresentados na Figura 6, que as degradações do pesticida foram na ordem de 80% para o processo UV/H₂O₂, 67% para o processo UV/TiO₂, não apresentando resultado satisfatório para a degradação através do processo de fotólise. E para o 2,4 D, observou-se através dos resultados expressos na Figura 7 que apenas os processos UV/H₂O₂ e UV/TiO₂ se mostraram eficientes, com degradação do pesticida acima de 90% e 60%, respectivamente.

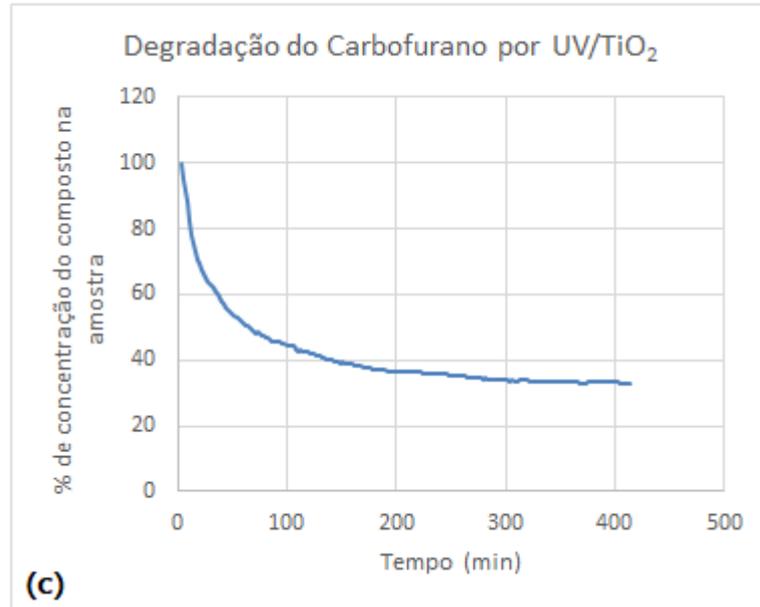
Figura 5 - Curvas de degradação do Metribuzin: (a) Fotólise, (b) UV/H₂O₂, (c) UV/TiO₂





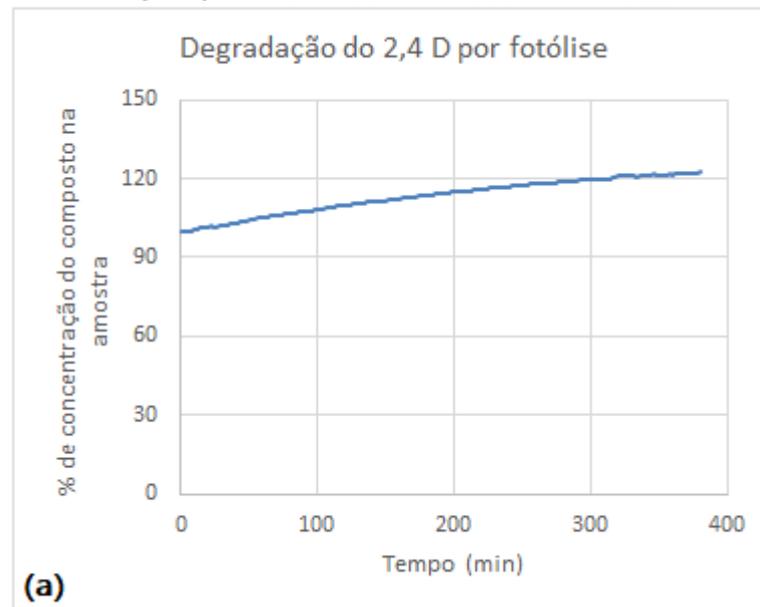
Fonte: Autoral (2025)

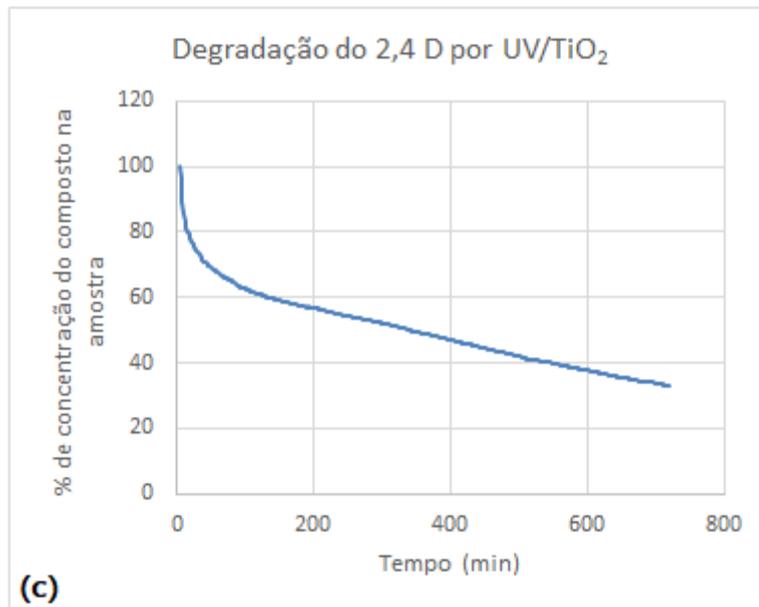
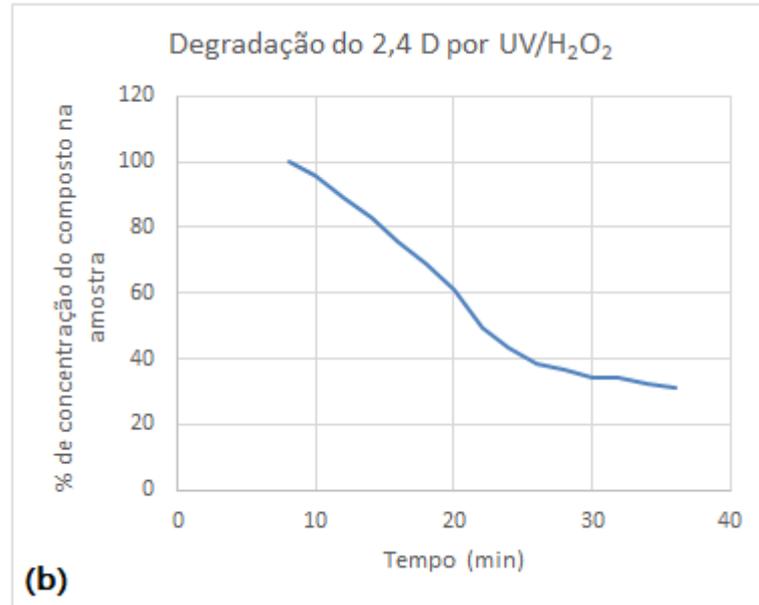
Figura 6 - Curvas de degradação do Carbofurano: (a) Fotólise, (b) UV/H₂O₂, (c) UV/TiO₂



Fonte: Aural (2025)

Figura 7 - Curvas de degradação do 2,4 D: (a) Fotólise, (b) UV/H₂O₂, (c) UV/TiO₂





Fonte: Autoral (2025)

A tabela 1 mostra degradação (em %) de cada pesticida estudado diante os processos fotocatalíticos e de fotólise.

Tabela 1 - Porcentagem de degradação para os compostos persistentes Metribuzin, Carbofurano e 2,4 D, obtidos nos processos de fotólise, UV/H₂O₂, UV/TiO₂.

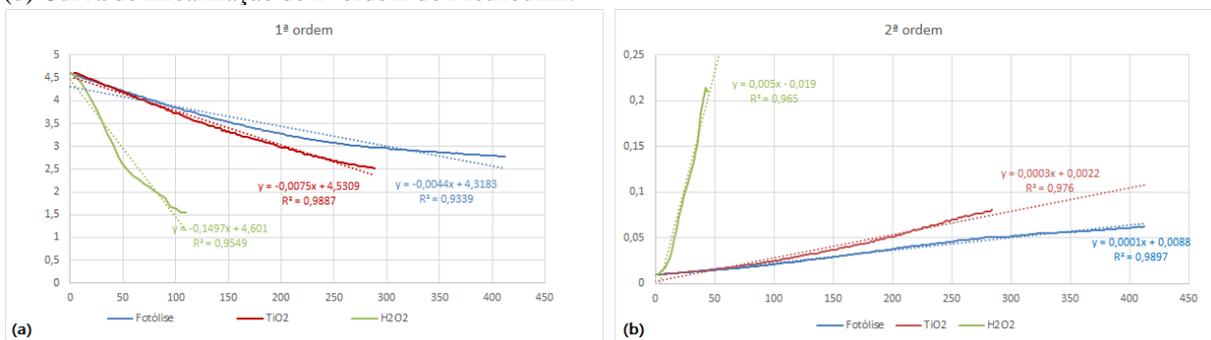
Processo	Metribuzin	Carbofurano	2,4 D
Fotólise	84%	0%	0%
UV/H ₂ O ₂	95%	79%	95%
UV/TiO ₂	88%	67%	67%

Fonte: Autoral (2025)

Com os resultados obtidos é possível perceber que o processo fotocatalítico UV/H₂O₂ foi o que se apresentou maior eficiência na degradação dos contaminantes estudados, tendo como resultado final 95% de degradação para o Metribuzin, 79% para o Carbofurano e 95% para o 2,4 D.

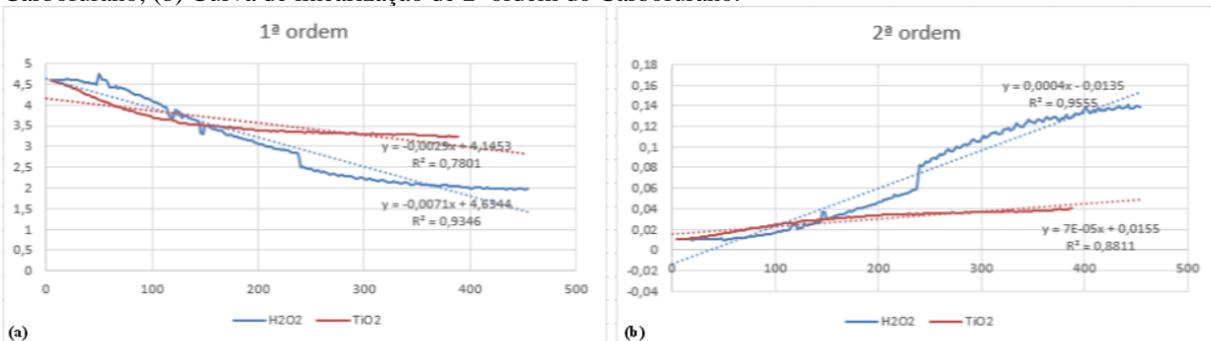
Para melhor avaliar os resultados obtidos experimentalmente foram utilizados os modelos de cinética química de 1ª e 2ª ordem, de acordo com as equações 5 e 6 respectivamente. Os modelos estão representados nas Figuras 8, 9 e 10.

Figura 8 - Curvas das equações linearizadas do Metribuzin: (a) Curva de linearização de 1ª ordem do Metribuzin; (b) Curva de linearização de 2ª ordem do Metribuzin.



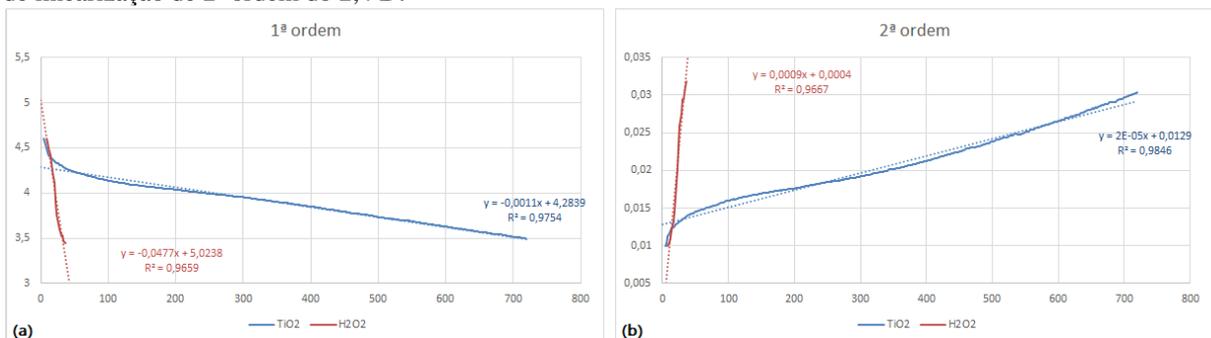
Fonte: Autoral (2025).

Figura 9 - Curvas das equações linearizadas do Carbofurano: (a) Curva de linearização de 1ª ordem do Carbofurano; (b) Curva de linearização de 2ª ordem do Carbofurano.



Fonte: Autoral (2025).

Figura 10 - Curvas das equações linearizadas do 2,4 D: (a) Curva de linearização de 1ª ordem do 2,4 D; (b) Curva de linearização de 2ª ordem do 2,4 D.



Fonte: Autoral (2025).

A partir desses dados foi possível constatar que o modelo matemático de 2ª ordem mostrou-se ser capaz de descrever melhor a curva de degradação.

Através das Figuras 8(b), 9(b) e 10(b) foi obtido a constante de velocidade de degradação (Tabela 2), que foi determinada pelo coeficiente angular da equação da reta, a partir disso, foi confirmado que o UV/H₂O₂ foi o que apresentou maior eficiência, tendo em vista que o mesmo foi o que apresentou maior constante de velocidade para todos os pesticidas analisados.

Tabela 2 - Constante de velocidade para os compostos persistentes Metribuzin, Carbofurano e 2,4 D, obtidos nos processos de fotólise, UV/H₂O₂, UV/TiO₂.

Processo	Metribuzin	Carbofurano	2,4 D
Fotólise	$1,0 \times 10^{-4}$	não degradou	não degradou
UV/H ₂ O ₂	$5,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$9,0 \times 10^{-4}$
UV/TiO ₂	$3,0 \times 10^{-4}$	$7,0 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$

Fonte: Autoral (2025)

6 CONCLUSÃO

Pode-se concluir por meio dessa pesquisa que, tanto a fotólise como os POAs foram eficientes para a degradação do Metribuzin, já para o Carbofurano e o 2,4 D a fotólise não apresentou eficácia na degradação desses contaminantes presentes em águas, entretanto, os POAs funcionaram, sendo estes os processos de UV/H₂O₂ e UV/TiO₂. Conclui-se também que em termos de catalisadores utilizados na realização dos Processos Oxidativos Avançados, o H₂O₂, como já conhecido na literatura, foi o que teve o melhor desempenho. Diante esses resultados, sugere-se a melhoria do sistema de tratamento de água convencional para fins de potabilidade, com o uso complementar de Processos Oxidativos Avançados e radiação ultravioleta.

REFERÊNCIAS

ADAPAR. **2,4-D AGCN**. 2022. Disponível em:

https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2022-10/24dagcn.pdf. Acesso em: 25 maio 2024.

ADAPAR. **Metribuzin Tide 480 SC**. 2020. Disponível em:

<https://www.adapar.pr.gov.br/Arquivo/metribuzintide4802017pdf-0>. Acesso em: 25 maio 2024.

ANA. **Cuidando das águas: soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos**.

Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. Brasília, 2011.

ANTONOPOULOU, M.; KONSTANTINOI, I. **Photocatalytic treatment of metribuzin**

herbicide over TiO₂ aqueous suspensions: Removal efficiency, identification of

transformation products, reaction pathways and ecotoxicity evaluation. Journal of

Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 294, pp. 110–120, 2014.

ANVISA- AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITARIA. Disponível em:

<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos/Monografias>. Acesso em: 22 dezembro 2024.

ANVISA. **RESOLUÇÃO DE DIRETORIA COLEGIADA N° 185, DE 18 DE OUTUBRO DE 2017**. 2017. Disponível em:

https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2017/rdc0185_17_10_2017.pdf. Acesso em: 05 janeiro 2025.

ANVISA. **Termina prazo de descontinuação do uso de Carbofurano**. 2022. Disponível

em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2018/termina-prazo-de-descontinuacao-do-uso-de-carbofurano>. Acesso em: 25 maio 2024.

ARAÚJO, K. S. de; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. (2016). Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, 11(2), 387–401. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1862>.

BAYER – CROPSCIENCE. Disponível em:

<http://www.bayercropscience.com.br/site/nossosprodutos/protecaodecultivosebiotecnologia/DetalheDoProduto.fss?Produto=92> Acesso em: 29 janeiro 2025.

CHIAVENATO, F. F. **APLICAÇÃO DO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA PARA DEGRADAÇÃO DO TRICLOSAN**. 2017. 56 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2017.

Conceitos teóricos. **Caderno temático UNICAMP**, Campinas, v. 3, Agosto 2004

DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; RODRIGO, M. A. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 195, p. 93-99, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>.

FAO. 2023. **Pesticides use and trade, 1990–2021. FAOSTAT Analytical Briefs Series No. 70**. Disponível em: <https://doi.org/10.4060/cc6958en>. Acesso em: 18 fevereiro 2025.

FERREIRA, I. V. L. **FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TIO₂ APLICADA AO TRATAMENTO SANITÁRIO SECUNDÁRIO**. 2005. 187 f. Tese (Doutorado) - Curso de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

FIGLIARETTI, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [S.L.], v. 18, n. 1, p. 79-91, 7 abr. 2014. Universidade Federal de Santa Maria. <http://dx.doi.org/10.5902/2236117010662>.

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

IBGE. **Censo agro 2017**. 2019. Disponível em: <https://censoagro2017.ibge.gov.br/2013-agencia-de-noticias/releases/25789-censo-agro-2017-populacao-ocupada-nos-estabelecimentos-agropecuarios-cai-8-8.html>. Acesso em: 22 maio 2023.

JUNG, B. K.; HASAN, Z.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from water with a metal–organic framework. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 234, p. 99-105, dez. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.110>.

LACEY, M. E. Q.; SCHIRMER, W. Na. O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno. **Ambiência**, Guarapuava, v. 4, n. 2, p. 309-325, maio 2008.

LIU, H.; GUAN, L. 2012. Photodegradation of Metribuzin by Simulated Solar Light Irradiation. *AMR*. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.518-523.436>

LÓPEZ-GRANADA, G.; BARCEINAS-SÁNCHEZ, J.D.O.; LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R.. High temperature stability of anatase in titania–alumina semiconductors with enhanced photodegradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 263, p. 84-92, dez. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.060>.

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

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

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

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

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

NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. (1997). Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. **Environmental Impact, Ciência e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science**, v. 49, n.1-2, p. 14-24. Jan/Apr.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, Campinas, 4 jul. 1997. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/s76bvqpyZMZX38CWzWFF9DR/?lang=pt&format=pdf>. Acesso em: 25 janeiro 2025.

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

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. **Guia de herbicidas**. 6 ed. Londrina – PR. 2011.

SENA, R. F. **Tratamento de efluentes da indústria de processamento de carnes, utilizando flotação por ar dissolvido e processos de oxidação avançada**. Tese. (Doutorado em Engenharia Química), 141p. UFSC. Florianópolis. 2009.

SHARMA, J.; MISHRA, I. M.; KUMAR, V. **Degradation and mineralization of Bisphenol A (BPA) in aqueous solution using advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/S₂O₂-8 oxidation systems**. *Journal of Environmental Management* 156, pp. 266-275, 2015.

SILVA, E. S. **UTILIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE SOLAR HETEROGÊNEA NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS**. 2016. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Energias Renováveis, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

SILVA, L. M. **Estudo da degradação dos Pesticidas Carbofurano, 2,4-D e Metribuzin em solução aquosa através do Processo de Oxidação Avançada**. 2015. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.

STEFFEN, G. P. K.; STEFFEN, R. B.; ANTONIOLLI, Z. I. CONTAMINAÇÃO DO SOLO E DA ÁGUA PELO USO DE AGROTÓXICOS. **Tecno-Lógica**, Santa Cruz do Sul, v. 15, n. 1, p. 15-21, jun. 2011.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. Processos Oxidativos Avançados:

TUNDISI, J. G. **Água no século XXI: enfrentando a escassez**. 1 ed. São Carlos: Rima, IIE, 2003.

VASCONCELOS, Ana Maria. **Avaliação dos efeitos do agrotóxico Vertimec 18 CE sobre girrinos de *Lithobates catesbeianus* (Amphibia, Abura, Ranidae)**. 2014. 149 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências da Engenharia Ambiental, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

VIEIRA, R. P. O. **LEVANTAMENTO DE SERVIÇOS PARA O MELHOR DESEMPENHO DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA DO PLANO PILOTO – ETA BRASÍLIA**. 2018. 41 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Civil, Faculdade de Tecnologia e Ciências Sociais Aplicadas - FATECS, Brasília, 2018. Disponível em: <https://repositorio.uniceub.br/jspui/bitstream/prefix/14000/1/21505741.pdf>. Acesso em: 03 junho 2024.

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