



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA

**MARIANA DA COSTA BATISTA**

**DEGRADAÇÃO DOS HERBICIDAS GLIFOSATO, MSMA E 2,4-D  
ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E  
FOTODEGRADAÇÃO USANDO RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA**

**Natal, RN**

**2018**

**MARIANA DA COSTA BATISTA**

**DEGRADAÇÃO DOS HERBICIDAS GLIFOSATO, MSMA E 2,4-D  
ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E  
FOTODEGRADAÇÃO USANDO RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Sanitária da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Sanitária.

Orientador: Prof. Dr. Rênio Félix de Senna  
UFPB

Natal – RN

2017

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN  
Sistema de Bibliotecas - SISBI  
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Batista, Mariana da Costa.

Degradação dos herbicidas glifosato, MSMA E 2,4-D Através de processos oxidativos avançados e fotodegradação usando radiação ultravioleta / Mariana da Costa Batista. - 2017.

36 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós Graduação em Engenharia Sanitária. Natal, RN, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Rênio Félix de Senna.

1. Pesticidas - Dissertação. 2. Processos oxidativos avançados - Dissertação. 3. 2,4-D - Dissertação. 4. MSMA - Dissertação. 5. Glifosato - Dissertação. I. Senna, Rênio Félix de. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 502:732.954

**MARIANA DA COSTA BATISTA**

**DEGRADAÇÃO DOS HERBICIDAS GLIFOSATO, MSMA E 2,4-D  
ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E  
FOTODEGRADAÇÃO USANDO RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Sanitária, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Engenharia Sanitária.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Hélio Rodrigues

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

---

Prof. Dr. Raul Rosenhaim

Universidade Federal da Paraíba – UFPB

---

Prof. Dr. Rennio Félix de Sena - Orientador

Universidade Federal da Paraíba – UFPB

NATAL, 12 de Abril de 2017

À minha mãe, pela coragem, força e exemplo de superação. Ao meu pai pelas palavras de incentivo e à minha filha Valentina por ser a força motriz que me impulsiona para alcançar qualquer desafio.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, pela oportunidade de finalizar um mestrado, pela proteção e fidelidade.

A CAPES, pela bolsa de mestrado.

Ao meu orientador, pela oportunidade de trabalharmos juntos e pelos ensinamentos.

Aos professores Gorete Macedo e Everaldo Silvino do departamento de Engenharia Química por me concederem o laboratório para realizar meus experimentos, assim como a Francisco, técnico do laboratório, por toda a ajuda sempre.

Aos colegas da turma de mestrado e todas as amigas que fiz durante o curso.

Aos professores do PPGES Hélio, Vanessa, Cícero, André, Vera, Lúcio, Adelenia por todos os ensinamentos, sempre serei grata!

A UFRN que sempre me acolhe de braços abertos como uma mãe acolhe um filho, sempre serei grata a essa instituição.

Aos colegas Ester e Wendel pela paciência e ajuda muito valiosa! Muito obrigada mesmo.

A minha família, que me apoia, em especial minha filha, por todo o amor.

Por fim, a todos que de alguma forma me incentivaram e ajudaram a chegar até aqui.

## SUMÁRIO

	<b>LISTA DE FIGURAS</b>	7
	<b>APRESENTAÇÃO</b>	8
	<b>RESUMO</b>	9
	<b>ABSTRACT</b>	10
<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	11
<b>2.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	14
	2.1 <i>Procedimento de degradação do 2,4D</i>	14
	<i>Procedimento de degradação do</i>	
	2.2 <i>MSMA</i>	14
	2.3 <i>Degradação do Glifosato</i>	15
	2.4 <i>Reagentes</i>	15
	2.5 <i>Reator</i>	16
	2.6 <i>Controle Analítico</i>	16
	2.7 <i>Varredura</i>	16
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	18
	3.1 <i>2,4-D</i>	18
	3.1.1 <i>UV</i>	18
	3.1.2 <i>Sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	19
	3.1.3 <i>Foto-Fenton</i>	21
	3.2 <i>MSMA</i>	22
	3.2.1 <i>UV</i>	22
	3.2.2 <i>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - pH 3</i>	23
	3.2.3 <i>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - pH 6</i>	25
	3.2.4 <i>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - pH 8</i>	27
	3.3 <i>Glifosato</i>	28
	3.3.1 <i>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	28
<b>4.</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	30
<b>5.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	31

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b>	Representação esquemática do reator	16
<b>Figura 2:</b>	Figura 2: Picos de absorção máxima UV-visível de (a) 2,4-D, (b) MSMA e (c) Glifosato.	17
<b>Figura 3:</b>	Monitoramento do processo de degradação do herbicida 2,4-D: 10 mgL <sup>-1</sup> (500 mL).	18
<b>Figura 4:</b>	Monitoramento do processo de degradação do herbicida 2,4-D: 10 mgL <sup>-1</sup> (500 mL); H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5, 10, 20, 40 mg L <sup>-1</sup> .	19
<b>Figura 5:</b>	Ajuste linear de equação de pseudo-primeira ordem para a cinética de degradação via sistema UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 20 mg L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	20
<b>Figura 6:</b>	Monitoramento do processo de degradação do herbicida 2,4-D: 10 mgL <sup>-1</sup> (500 mL); pH 3; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5, 10, 20, 40 mg L <sup>-1</sup> ; Fe <sup>2+</sup> 5 mg L <sup>-1</sup>	21
<b>Figura 7:</b>	Ajuste linear para a cinética de degradação via processo foto-Fenton de 2,4-D (a) 5mg L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (b) 20mg L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	22
<b>Figura 8:</b>	Monitoramento do processo de degradação do herbicida MSMA: 50 mgL <sup>-1</sup> (500 mL); pH 3, 6 e 8.	23
<b>Figura 9:</b>	Monitoramento do processo de degradação do herbicida MSMA: 50 mg L <sup>-1</sup> (500 mL); pH 3; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5, 10, 20, 40 mg L <sup>-1</sup> .	24
<b>Figura 10:</b>	Ajuste linear de equação de primeira e segunda ordem para a cinética de degradação via processo UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de MSMA, pH 3 (a) 25mg L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (b) 50 mg L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	25
<b>Figura 11:</b>	Monitoramento do processo de degradação do herbicida MSMA: 50 mgL <sup>-1</sup> (500 mL); pH 6; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 25, 50, 75, 100 mg L <sup>-1</sup> .	26
<b>Figura 12:</b>	Ajuste linear de equação de pseudo-primeira ordem para a cinética de degradação via sistema UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 50 mg L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	26
<b>Figura 13:</b>	Monitoramento do processo de degradação do herbicida MSMA: 50 mgL <sup>-1</sup> (500 mL); pH 8; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 25, 50, 75, 100 mg L <sup>-1</sup> .	26
<b>Figura 14:</b>	Monitoramento do processo de degradação do herbicida Glifosato: 50 mgL <sup>-1</sup> (500 mL); pH 5; CuO 0,4 g; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5, 10, 20, 40 mg L <sup>-1</sup> .	27
<b>Figura 15:</b>	Ajuste linear de equação de primeira ordem para a cinética de degradação via processo UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de Glifosato (a) 50mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (b) 100g/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (c) 200mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	29
<b>Figura 16:</b>	Ajuste linear de equação de primeira ordem para a cinética de degradação via processo UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de Glifosato (a) 50mg L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (b) 100 mg L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (c) 200mg L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	29

## APRESENTAÇÃO

Este trabalho foi realizado na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária, sob a orientação do Prof. Dr. Rênio Félix de Sena.

A degradação dos herbicidas Glifosato, MSMA e 2,4-D através de processos oxidativos avançados e fotodegradação usando radiação ultravioleta é o tema do presente trabalho. A dissertação possui o formato de um artigo científico, contendo resumo, *abstract*, introdução, material e métodos, resultados e discussões, conclusões e referências bibliográficas.

## Degradação dos herbicidas Glifosato, MSMA e 2,4-D através de processos oxidativos avançados e fotodegradação usando radiação ultravioleta

### RESUMO

Agrotóxicos são cotidianamente dispostos no meio ambiente através do uso indiscriminado em lavouras, eliminação de esgoto bruto e efluentes de estações de tratamento, causando danos à biota aquática e terrestre. Formas de degradação que possibilitam a eliminação completa destes poluentes, que agem oxidando-os a substâncias atóxicas, foram tema de investigação do presente trabalho. Os processos de oxidação avançada (POAs) são apontados como uma inovadora tecnologia com potencial de obter excelentes resultados na oxidação de substâncias orgânicas complexas, pois possibilitam a completa degradação de substâncias orgânicas oxidando-as a gás carbônico, água e íons inorgânicos ou possibilitam a transformação de substâncias complexas em outras mais biodegradáveis. No presente trabalho estudamos a viabilidade dos POAs foto-Fenton e sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, assim como a fotodegradação por radiação ultravioleta em três pesticidas, sendo eles o 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenóxiacético), o MSMA (Metilarsenato monossódico), e o Glifosato (N-fosfometil glicina). Foi observada a influência da variação de peróxido de hidrogênio nas taxas de degradação dos processos estudados, assim como a eficiência da fotodegradação por luz UV. Em síntese, os melhores resultados se deram para o 2,4-D na concentração de 20 mg/L de peróxido de hidrogênio atingindo aproximadamente 100% de degradação nos primeiros 60 minutos de ensaio e glifosato nos três ensaios realizados, sendo o de proporção [C] [OH<sup>-</sup>] [1]:[1] o mais efetivo em termos de taxa de degradação. Os experimentos apresentaram resultados de degradação importantes conferindo efetividade aos processos de oxidação avançada estudados.

**Palavras-chave:** Pesticidas, Processos Oxidativos Avançados, 2,4-D, MSMA, Glifosato

## **Degradation of glyphosate, MSMA and 2,4-D herbicides through advanced oxidative processes and photodegradation using ultraviolet radiation**

### **ABSTRACT**

Agrochemicals are everyday in the environment by eliminating raw sewage, effluent from treatment plants and indiscriminate use in crops, causing damage to the aquatic and terrestrial biota. Forms of degradation that allow a complete elimination of these pollutants, which act by oxidizing them to substances in the subject, were the subject of research of the present work. Advanced oxidation methods (POAs) emerge as a new technology with the potential to obtain excellent results in the oxidation of complex organic substances, as they allow the complete degradation of organic substances by oxidizing them like carbon dioxide, water and inorganic ions or enabling a transformation of substances Complex in other more biodegradable. There is no work to study the feasibility of photo-Fenton POAs and UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system, as well as ultraviolet photodegradation in three pesticides, 2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid), MSMA (Monosodium methylarsenate ), and Glyphosate (N-phosphonomethyl glycine). It was observed an influence of the hydrogen peroxide variation in the degradation rates of the studied processes, as well as an update of the photodegradation by UV light. Second, the best results were for 2,4-D at the concentration of 20 mg / L of hydrogen peroxide in approximately 100% degradation in the first 60 minutes of the test and glyphosate in the three tests carried out, [C] [OH<sup>-</sup>] [1]: [1] the most effective in terms of rate of degradation. The experiments showed important degradation results, giving effectiveness to the oxidation processes.

**Key words:** Pesticides, Advanced Oxidative Processes, 2,4-D, MSMA, Glyphosate

## 1. INTRODUÇÃO

É evidente a importância da utilização de pesticidas na agricultura mundial, uma vez que são compostos que possibilitam a otimização do processo de plantação e colheita em culturas de todo o mundo, pois agem no controle de ervas classificadas como daninhas. Em contrapartida, são substâncias comprovadamente tóxicas e o uso em larga escala sem o devido critério e sem total conhecimento dos efeitos secundários por parte dos pesticidas, vem desencadeando danos ao meio ambiente e comprometendo a qualidade de vida do homem (VIEIRA, *et al.*, 1999).

Desde 2010 o Brasil assumiu a liderança mundial no uso de agrotóxicos, com uma participação de 19% do mercado mundial, seguido dos EUA com 17%, sendo a área cultivada no Brasil correspondendo a apenas 37,4% da área cultivada dos EUA (ABRASCO, 2016). Destaque para o Rio Grande do Sul, onde a utilização de agrotóxicos é quase o dobro da média nacional (CIGANA, 2013).

O Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) da ANVISA (2011), realizou análises de alimentos consumidos cotidianamente pelos brasileiros, onde foram coletadas amostras em todos os estados da federação. Das porções analisadas, 63% apresentaram contaminação por agrotóxicos, sendo que 28% continham ingredientes ativos não autorizados (NA) para aquele cultivo e/ou ultrapassaram dos limites máximos de resíduos (LMR) considerados aceitáveis.

Inúmeros estudos associam o uso de agrotóxicos a efeitos nocivos à saúde humana. Segundo Mariconi (1986), os efeitos agudos podem ser divididos em efeitos muscarínicos (bradicardia, miose, espasmos intestinais e brônquicos, estimulação das glândulas salivares e lacrimais); nicotínicos (fibrilações musculares e convulsões); e centrais (sonolência, letargia, fadiga, cefaléia, perda de concentração, confusão mental e problemas cardiovasculares). O uso indiscriminado de agrotóxicos tem provocado crescente preocupação quanto à saúde pública, pois agricultores e consumidores são submetidos à exposição de altos níveis de substâncias nocivas cotidianamente.

O descarte de esgoto bruto e de efluentes de estações de tratamento, são as principais rotas de substâncias químicas danosas que irão ter como destino final, mananciais utilizados para abastecimento público (RAIMUNDO, 2007).

Desde a última década, as restrições para o descarte de efluente vem progredindo no Brasil. Mais de 100 leis, decretos, portarias e resoluções estão em vigor com a finalidade de normatizar as ações legais de estabelecimentos, indústrias e empresas perante o meio ambiente e os recursos naturais (FLORÊNCIO e MALPASS, 2014).

Tratamentos biológicos são amplamente utilizados na remoção de poluentes orgânicos, devido aos baixos custos com a implantação e operação e a possibilidade de tratar grandes volumes (KOSITZI *et al.*, 2004). Porém este tipo de tratamento possui limitações que restringem sua eficiência no tratamento de algumas classes de efluentes de alta toxicidade, como organoclorados e fenóis (SILVA, 2007; FEITKENHAUER *et al.*, 2003; SERPONE, 1997). Por sua vez, processos químicos como adsorção e incineração apresentam grande utilidade em unidades de tratamento de efluentes. Não obstante, são sistemas discutíveis quanto à completa eficiência, pois caracterizam-se primeiro por apenas possibilitarem a transferência de fase dos contaminantes e segundo por possuir altos custos e possibilidade de formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente (FREIRE *et al.*, 2000a).

Os processos de oxidação avançada (POA's) apresentam-se como possível solução na eliminação de substâncias orgânicas complexas. Tais processos possuem a mesma característica química, a produção de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), radical este caracterizado por possuir alto potencial de oxidação (2,8 V) superior a de outros radicais oxidantes como o  $\text{Cl}_2$  (1,36 V),  $\text{O}_3$  (2,07 V) e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1,77 V) (PERA-TITUS *et al.*, 2004).

Algumas das vantagens dos POA's podem ser identificadas: Modificar substancialmente os compostos, podendo levar a completa mineralização com a formação de gás carbônico e água, ou a formação de substâncias menos complexas e mais biodegradáveis (SARRIA *et al.*, 2002; TABRIZI & MEHRVAR, 2004); Os POA's não são processos que agem seletivamente, ou seja, degradam qualquer substrato de natureza química, provocando a eliminação de forma completa, ou transformando em

substâncias fáceis de tratar (GOGATE & PANDIT, 2004; KIWI *et al.*, 1994; PARRA, 2001; SCOTT & OLLIS, 1995); Não geram resíduos, com exceção de casos que podem envolver precipitação (por exemplo, óxidos férricos) (MORAIS, 2005); São aplicados no tratamento de efluentes onde o contaminante está presente em concentrações muito baixas (ppm, ppb) (DOMÈNECH *et al.*, 2001; GOGATE & PANDIT, 2004); Podem ser aplicados para reduzir concentração de compostos formados em etapas de pré-tratamento, como por exemplo, aromáticos halogenados formados durante a desinfecção convencional (TABRIZI & MEHRVAR, 2004). Há inúmeros estudos que mostram a eficácia deste método na oxidação de compostos orgânicos tóxicos (WANG *et al.*, (2015b); PAPOUTSAKIS *et al.*, (2015); SÝKORA *et al.*, 1997; KONG *et al.* (2016); GHALY *et al.*, 2001; PHILIPPOPOULOS & POULOPOULOS, 2003; LOPEZ *et al.*, 2004).

O presente trabalho estudou a degradação dos pesticidas Glifosato (N-fosfometilglicina), 2,4-D (2,4-diclorofenoxiacético) e MSMA (Metilarsenato monossódico). Tais substâncias são apontadas como causadoras de inúmeros danos a seres vivos expostos, além de serem largamente utilizadas em lavouras de todo o Brasil. O objetivo do trabalho é avaliar a eficiência de remoção dos herbicidas através dos processos oxidativos avançados utilizados e realizar o estudo cinético de reação dos pesticidas, visando avaliar a viabilidade dos processos adotados.

## 2. MATERIAS E MÉTODOS

Para a degradação dos pesticidas 2,4-D, Glifosato e MSMA avaliou-se os POA's: UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e foto-Fenton, os quais foram conduzidos com variações de concentrações do reagente peróxido de hidrogênio. As concentrações de pesticida mantiveram-se constantes, assim como a concentração de ferro(II) no sistema foto-Fenton. Para o MSMA foram realizados ensaios variando o pH em 3, 6 e 8 na fotodegradação com luz UV e no sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nos experimentos com glifosato, foi realizada a complexação com Cu(II), metodologia utilizada para possibilitar a análise do glifosato em espectrofotômetro.

### *2.1 Procedimento de degradação do 2,4-D*

Os processos oxidativos testados nos experimentos de degradação do 2,4-D foram: UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e foto-Fenton em reator fotoquímico. A reação permaneceu à temperatura ambiente. No reator, 500 mL de solução de 2,4-D na concentração de 10 mg L<sup>-1</sup> foi submetida à degradação. Avaliou-se a oxidação do pesticida frente a variação da concentração de peróxido de hidrogênio (10-40 mg L<sup>-1</sup>). Uma alíquota de 10 mL era então retirada nos tempos de 0, 15, 30, 60, 120 e 180 minutos de ensaio e submetida imediatamente à análise em espectrofotômetro. Realizou-se a varredura do 2,4-D, de onde obtivemos o comprimento de onda de máxima absorção, sendo ele 283 nm. A curva de calibração foi também construída, a fim de identificar as concentrações residuais do pesticida nas alíquotas retiradas do reator.

### *2.2 Procedimento de degradação do MSMA*

Nos experimentos realizados com MSMA, analisou-se os processos UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e foto-Fenton, com variação de pH em 3, 6 e 8 no sistema UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nos três processos analisados, as concentrações de peróxido de hidrogênio testadas variaram em 25, 50, 75 e 100 mg L<sup>-1</sup>. Uma solução de 500 mL de MSMA na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>, era submetida à degradação sob agitação constante e à temperatura ambiente. Todos os

ensaios foram realizados no tempo de 240 minutos com a retirada de alíquotas de 10 mL em períodos pré-determinados para serem submetidas à análise em espectrofotômetro. No sistema foto-fenton a concentração de ferro(II) permaneceu constante em todos os ensaios, sendo ela  $12,5 \text{ mg L}^{-1}$ . A variação do pH foi realizada com o objetivo de investigar os efeitos do potencial hidrogeniônico na degradação do pesticida, inúmeros trabalhos testam esta variável obtendo resultados satisfatórios, motivo pelo qual foi analisada no presente estudo.

### 2.3 Degradação do Glifosato

Ensaio com o glifosato foram realizados apenas com o sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nas concentrações de 50, 100 e 200 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A agitação permaneceu constante em todos os testes, assim como a temperatura. O herbicida glifosato apresenta a particularidade de não absorver em comprimentos de onda acima de 200 nm, pois não possui grupos cromóforos em sua estrutura molecular (SATO *et al.*, 2001). No entanto, a complexação da molécula com metais, tal como Cu(II), possibilita sua análise direta (COUTINHO *et al.*, 2006). Alíquotas de 10 mL eram retiradas do reator em tempos pré-determinados e submetidas à complexação com óxido de cobre. Em tubos falcon contendo 0,4g de CuO, a solução de degradação era adicionada, em seguida submetida a agitação manual por dois minutos e então posicionados na centrífuga durante cinco minutos sob agitação de 2000 rpm. Ao fim, percebia-se a formação de duas fases com a formação de um corpo de fundo e o sobrenadante. Com a ajuda de uma pipeta, o sobrenadante era retirado e colocado em cubeta de quartzo para ser submetido à análise no espectrofotômetro.

### 2.4 Reagentes

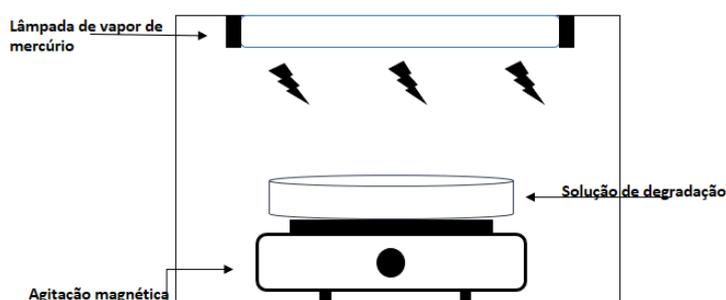
Formulações comerciais dos herbicidas foram utilizadas, sendo elas: 2,4-D (Nortox), MSMA (Volcane) e Glifosato (Roundup) preparados em solução aquosa padrão de  $10 \text{ g L}^{-1}$  para o 2,4-D e  $50 \text{ mg L}^{-1}$  para o MSMA e glifosato e mantidas ao abrigo da luz. Os reagentes usados no presente trabalho foram: óxido de cobre (CuO, PróQuímicos), sulfato ferroso heptahidratado (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, Dinâmica) e peróxido de hidrogênio

(VETEC, 30% m/m). Outros reagentes (ácidos e bases), usados no ajuste de pH das soluções, foram obtidos de soluções preparadas a 1M no próprio laboratório.

### 2.5 Reator

O tratamento fotoquímico foi realizado em reator, com lâmpada de UV (1,5 W) acoplada na parte superior na posição horizontal. Na base está o agitador magnético e sob ele a solução de degradação.

**Figura 1:** Representação esquemática do reator



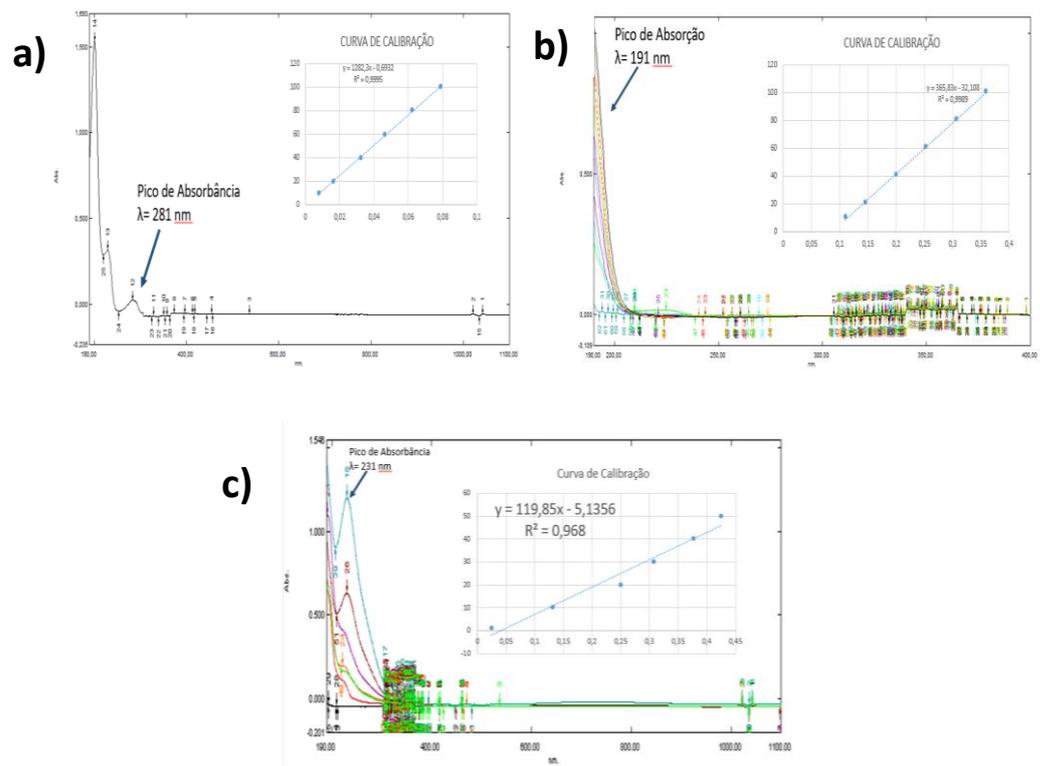
### 2.6 Controle analítico

Os espectros de absorção na região do ultravioleta visível (190-700 nm) foram obtidos em espectrofotômetro, utilizando-se de cubetas de quartzo de 1cm de caminho óptico.

### 2.7 Varredura

Os espectros do UV-visível são mostrados para o 2,4-D, MSMA e glifosato nos gráficos abaixo. É possível visualizar alguns picos de absorção máxima na faixa de luz visível. Os comprimentos de onda de maior absorção dos herbicidas utilizados foram 283 nm, 191nm e 231 nm para o 2,4-D, MSMA e glifosato, respectivamente. No caso do glifosato a varredura foi realizada após a complexação com o CuO.

Figura 2: Picos de absorção máxima UV-visível de (a) 2,4-D, (b) MSMA e (c) Glifosato.



### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

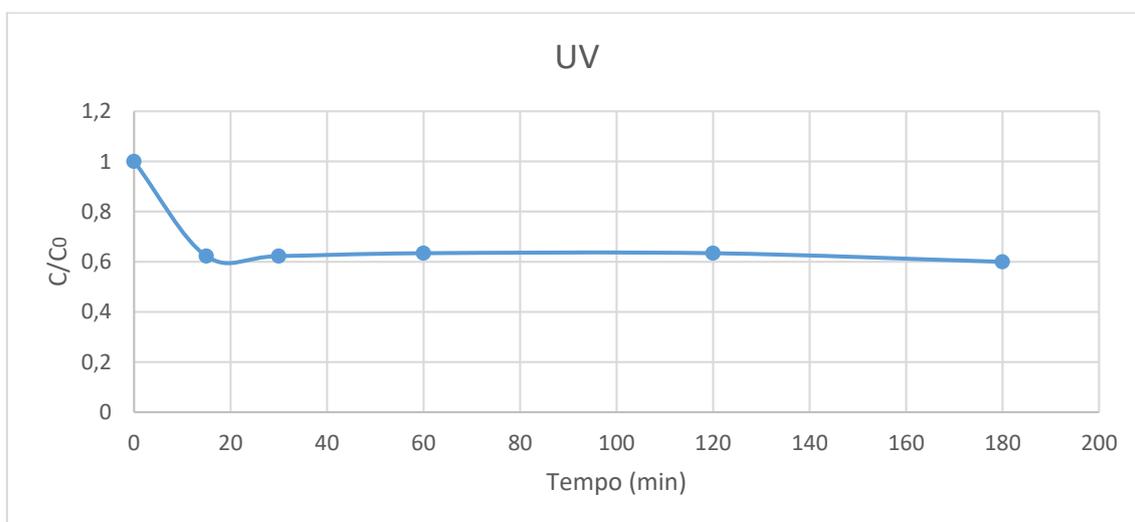
#### 3.1 2,4-D

##### 3.1.1 UV

O comportamento da degradação do 2,4-D via fotoclivagem esta apresentado na figura 3. Jung *et al.*, (2012) quantificaram a degradação e mineralização da amoxicilina através de fotodegradação com luz UV, alcançando taxa de degradação de aproximadamente 90% nos primeiros 30 minutos de reação.

O comportamento observado na figura 3 revela uma degradação de aproximadamente 40% nos primeiros 15 minutos de ensaio, permanecendo constante até o final do experimento.

**Figura 3:** Monitoramento do processo de degradação do herbicida 2,4-D: 10 mgL<sup>-1</sup> (500 mL).



As pequenas flutuações apresentadas foram causadas por erros de leitura no espectrofotômetro. É importante que seja investigada a fotodegradação antes mesmo de testar a degradação com peróxido de hidrogênio ou processos mais onerosos como foto-Fenton, pois dependendo do sucesso desta etapa, não há a necessidade de desenvolver processos mais complexos que demandariam maiores investimentos em estrutura, equipamentos e reagentes.

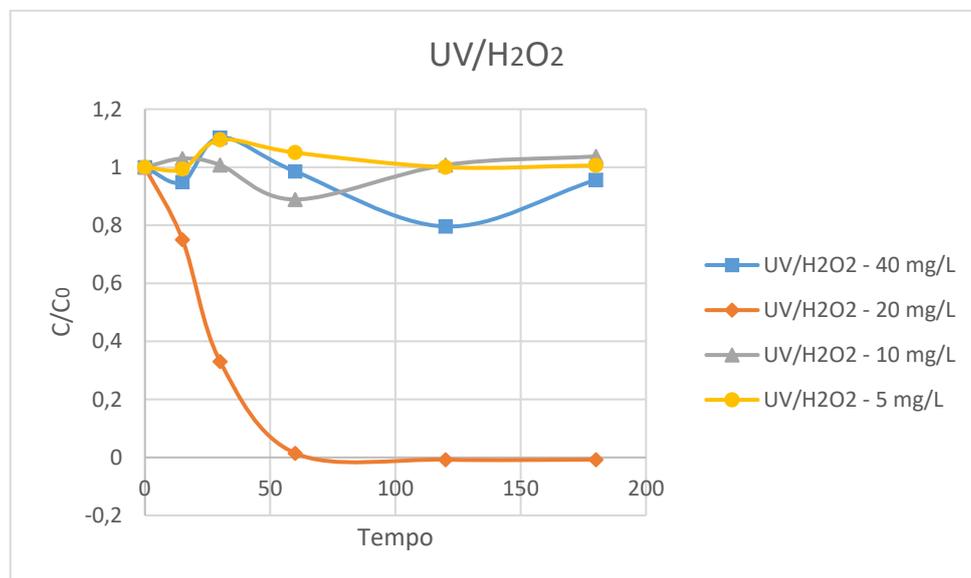
### 3.1.2 Sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Nos ensaios em que foram testadas a influência da luz UV juntamente com peróxido de hidrogênio, observamos que a degradação ocorre apenas na concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ou seja, na proporção de [C][OH<sup>-</sup>] [1]:[2].

O sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é bastante utilizado na degradação de pesticidas, fármacos e substâncias recalcitrantes. Alguns dos exemplos onde este processo se mostrou eficiente foi na remoção da cor em soluções de corantes e na oxidação da matéria orgânica gerada, através da análise dos índices da demanda química de oxigênio (DQO) (ARAÚJO *et al.*, 2006).

Na figura 4 visualizamos a redução de aproximadamente 100% na concentração do 2,4-D já nos primeiros 60 minutos de ensaio, para o teste de 20 mg L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio. Podemos associar as taxas de degradação menos expressivas à baixas concentrações de íons OH<sup>-</sup> nos ensaios de concentração 5 e 10 mg L<sup>-1</sup> e alta concentração no ensaio de concentração 40 mg L<sup>-1</sup>.

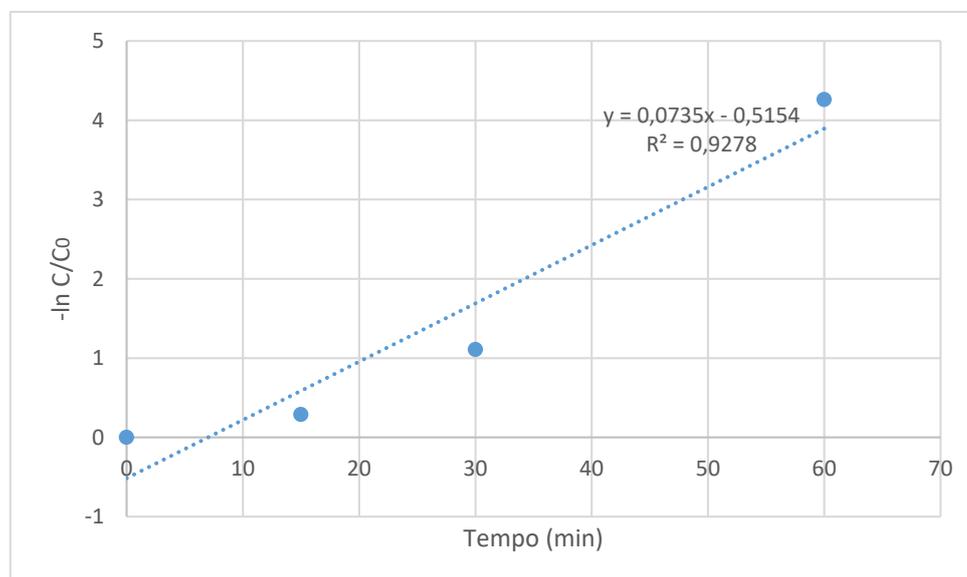
**Figura 4:** Monitoramento do processo de degradação do herbicida 2,4-D: 10 mgL<sup>-1</sup> (500 mL); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5, 10, 20, 40 mg L<sup>-1</sup>.



Segundo MOREIRA (2011), peróxido de hidrogênio em excesso, diminui a razão de degradação da matéria orgânica, isto ocorre uma vez que o  $H_2O_2$  em excesso reage capturando radicais hidroxilas, formando reações paralelas. Portanto, altas concentrações de  $H_2O_2$  podem provocar um efeito de sequestro de radicais hidroxilas, afetando o processo de maneira negativa. Em contrapartida, o  $H_2O_2$  é fator limitante na reação, fato que deve estar associado à não degradação nos experimentos com concentração de 5 e 10  $mg L^{-1}$ .

A cinética de degradação do experimento de proporção de íons  $[C][OH\cdot] [1]:[1]$  foi obtida, gerando expressões gráficas juntamente com a regressão linear dos dados experimentais e suas respectivas constantes cinéticas ( $k$ ) e coeficiente de determinação ( $R^2$ ). O teste apresentou resultados de  $R^2= 0,92$  para cinética de pseudo-primeira ordem e  $R^2= 0,79$  para cinética de pseudo-segunda ordem, com valores de  $k= 0,07$  e  $k= 0,13$  respectivamente. Portanto, sugere-se que o ensaio se ajustou melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem.

**Figura 5:** Ajuste linear de equação de pseudo-primeira ordem para a cinética de degradação via sistema UV/ $H_2O_2$ , 20  $mg L^{-1}$  de  $H_2O_2$ .



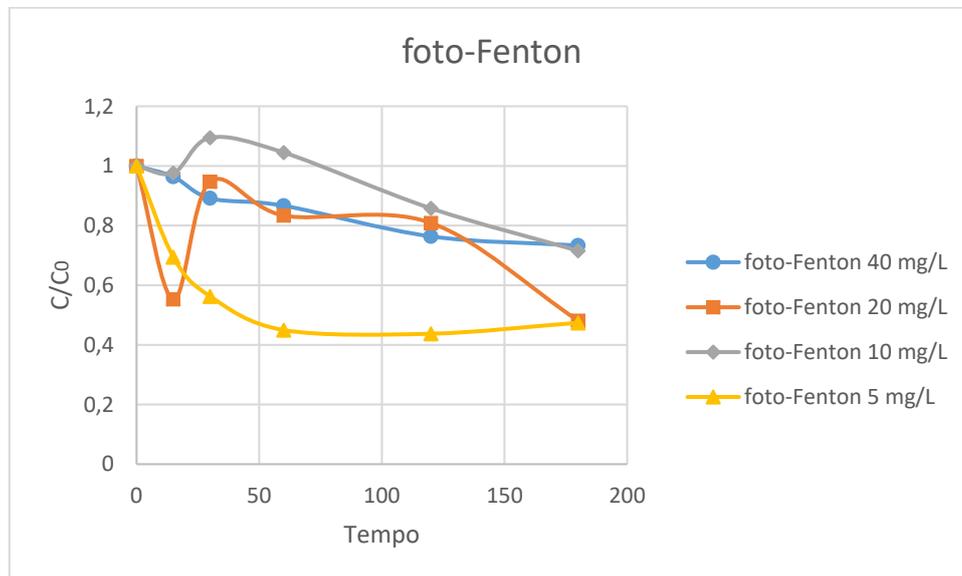
### 3.1.3 Foto-Fenton

Através da figura 6, observamos degradações suaves de 28% e 27% para concentrações de 10 e 40 mg L<sup>-1</sup> enquanto que para concentrações de 5 e 20 mg L<sup>-1</sup> as degradações são mais acentuadas atingindo 53% e 52% respectivamente.

Observamos que o efeito do processo UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> indica que a presença do íon Fe<sup>2+</sup> apresenta contribuição significativa para a remoção do 2,4-D, uma vez que houveram degradações mais efetivas nas quatro concentrações analisadas, se comparado ao processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o qual apontou taxa de degradação superior de remoção do 2,4-D apenas na concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

O melhor desempenho do processo foto-Fenton pode ser atribuído à geração rápida de maior quantidade de radicais hidroxilas, promovendo assim uma maior degradação. É esperado que o processo foto-Fenton seja mais eficiente que UV fotólise e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (RIBEIRO *et al.*, 2015).

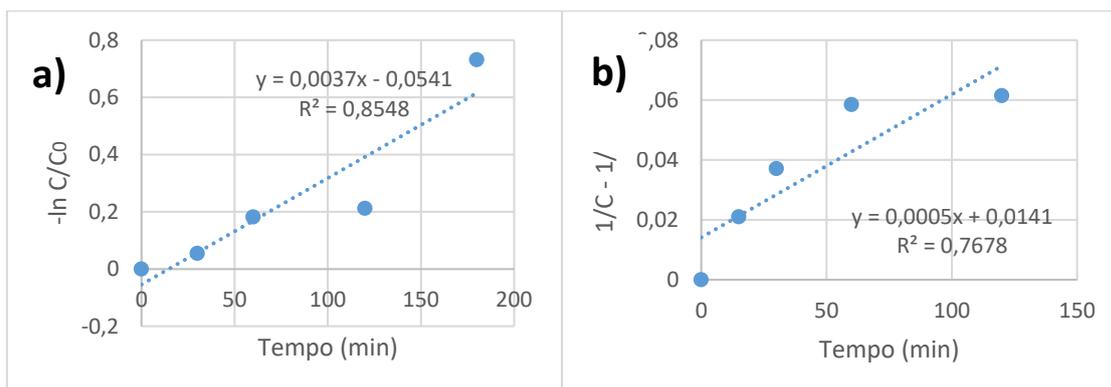
**Figura 6:** Monitoramento do processo de degradação do herbicida 2,4-D: 10 mg L<sup>-1</sup> (500 mL); pH 3; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5, 10, 20, 40 mg L<sup>-1</sup>; Fe<sup>2+</sup> 5 mg L<sup>-1</sup>



Um dos inconvenientes desta técnica é o meio ácido para se efetuar o processo, pois as espécies férricas em pH > 3 têm a habilidade de formar hidróxidos férricos enquanto libera íons H<sup>+</sup> para a solução (GALLARD *et al.*, 1998).

Quanto à cinética de degradação, o ajuste linear dos ensaios de concentração 5 e 20 mg L<sup>-1</sup> seguiu o modelo de primeira ordem para concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 5 mg L<sup>-1</sup> e segunda ordem para concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 20 mg L<sup>-1</sup>. Obtivemos valores de R<sup>2</sup> próximos de 1, sendo eles R<sup>2</sup>= 0,85 e R<sup>2</sup>=0,76.

**Figura 7:** Ajuste linear para a cinética de degradação via processo foto-Fenton de 2,4-D (a) 5mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (b) 20mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

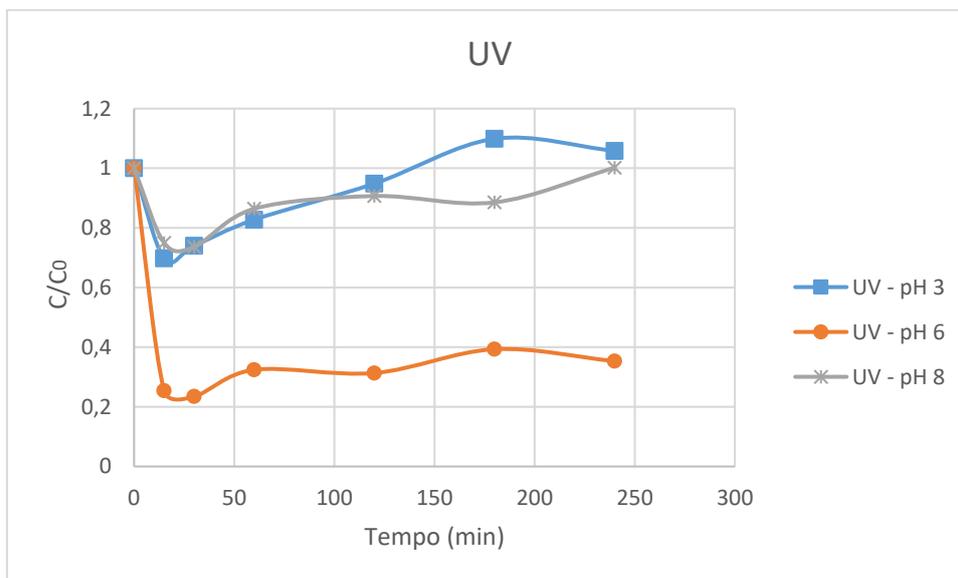


### 3.2 MSMA

#### 3.2.1 UV

Os testes de fotólise UV com o herbicida MSMA foram realizados em três pHs específicos. Na figura 8, podemos visualizar as taxas de degradação para os pHs 3 e 6 e 8. Os testes com pHs 3 e 8 apresentaram degradação de aproximadamente 20% nos primeiros 15 minutos de experimento, enquanto que para pH 6 obtivemos valores próximos de 60%, mantendo-se constante até o final do experimento.

**Figura 8:** Monitoramento do processo de degradação do herbicida MSMA: 50 mgL<sup>-1</sup> (500 mL); pH 3, 6 e 8.



### 3.2.2 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – pH 3

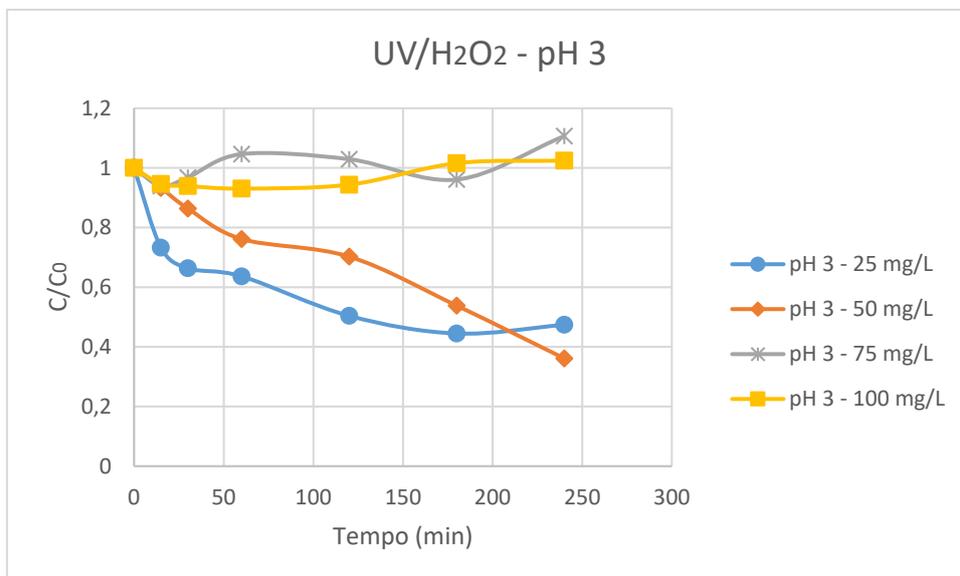
Inúmeros trabalhos realizam estudos de degradação de compostos orgânicos variando o pH. Os resultados têm demonstrado que o pH reacional influencia na reatividade dos compostos, podendo aumentar ou diminuir a velocidade da reação (BOJANOWSKA-CZAJKA *et al.*, 2006; HOMLOK *et al.*, 2010).

Ao final dos 240 minutos de ensaio é possível notar uma degradação de aproximadamente 50% para 25 mg L<sup>-1</sup> e 60% para 50 mg L<sup>-1</sup>. Em concentrações maiores, menores taxas de degradação são atribuídas à alta concentração de peróxido, o que ao invés de induzir, atrapalha a formação de íons OH<sup>•</sup>. A maior degradação na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> sugere que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é fator limitante, ou seja, está em pequena quantidade no primeiro ensaio.

A potência da lâmpada pode ser responsável pelas taxas menos significativas de degradação. SHU *et al.*, (2013), testou a degradação de cafeína através do POA UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, com lâmpada de potência 1000 W, concentração de cafeína 15 mg L<sup>-1</sup> e concentração de peróxido de 50 mg L<sup>-1</sup> e obteve taxa de 90% de degradação, enquanto ENELTON *et al.*, (2013a) testou com lâmpada de potência 15 W, concentração de cafeína de 20 mg L<sup>-1</sup> e concentração de peróxido de 759 mg L<sup>-1</sup> e obteve taxa de degradação de apenas 43%.

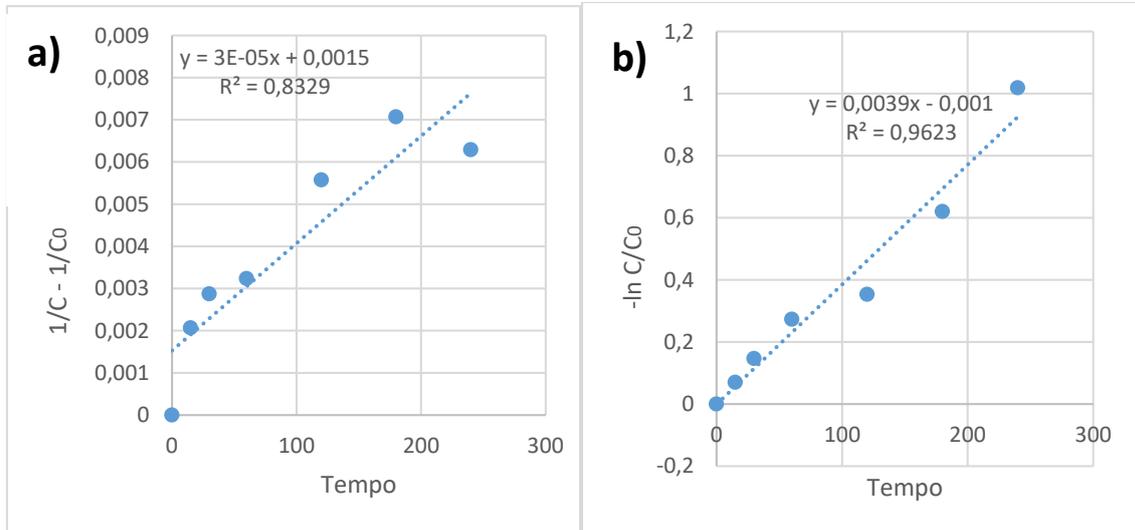
O aumento da potência da lâmpada UV proporciona uma economia de reagentes, tanto no processo de fotólise, quanto no ajuste de pH, pois é permitido uma maior faixa de operação sem prejudicar a eficiência.

**Figura 9:** Monitoramento do processo de degradação do herbicida MSMA: 50 mg L<sup>-1</sup> (500 mL); pH 3; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5, 10, 20, 40 mg L<sup>-1</sup>.



Os modelos cinéticos para as concentrações de 25 mg L<sup>-1</sup> e 50 mg L<sup>-1</sup> foram testados, pois são os experimentos que obtiveram degradação significativa. Para a concentração de 25 mg L<sup>-1</sup> a cinética de pseudo-segunda ordem se adequou mais à reação, atingindo valor de R<sup>2</sup>= 0,83 e k= 0,00003. A cinética do teste de concentração 50 mg L<sup>-1</sup> seguiu o modelo de pseudo-primeira ordem, apresentando um valor de R<sup>2</sup>= 0,96 e constante cinética k= 0,0039.

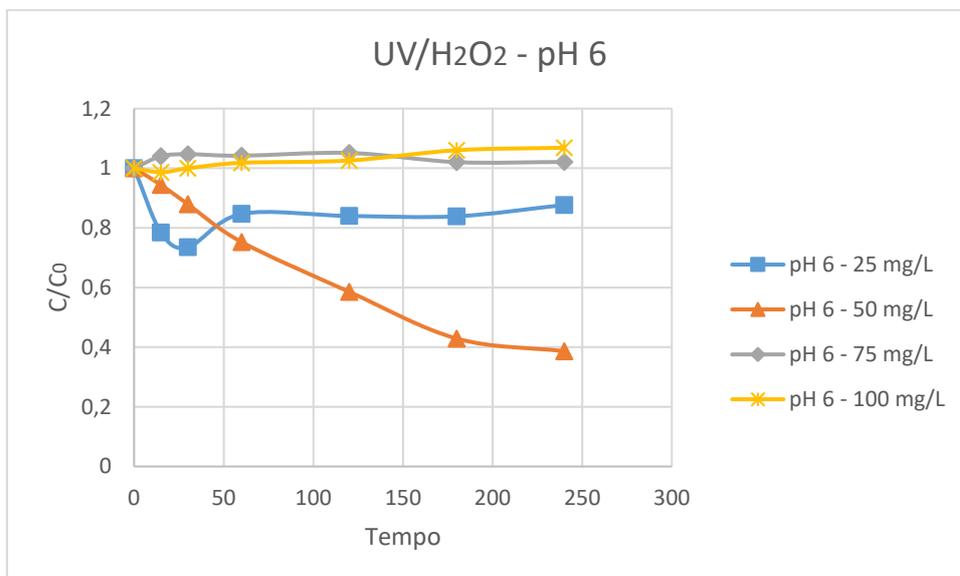
**Figura 10:** Ajuste linear de equação de primeira e segunda ordem para a cinética de degradação via processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de MSMA, pH 3 (a) 25mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (b) 50 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



### 3.2.3 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – pH 6

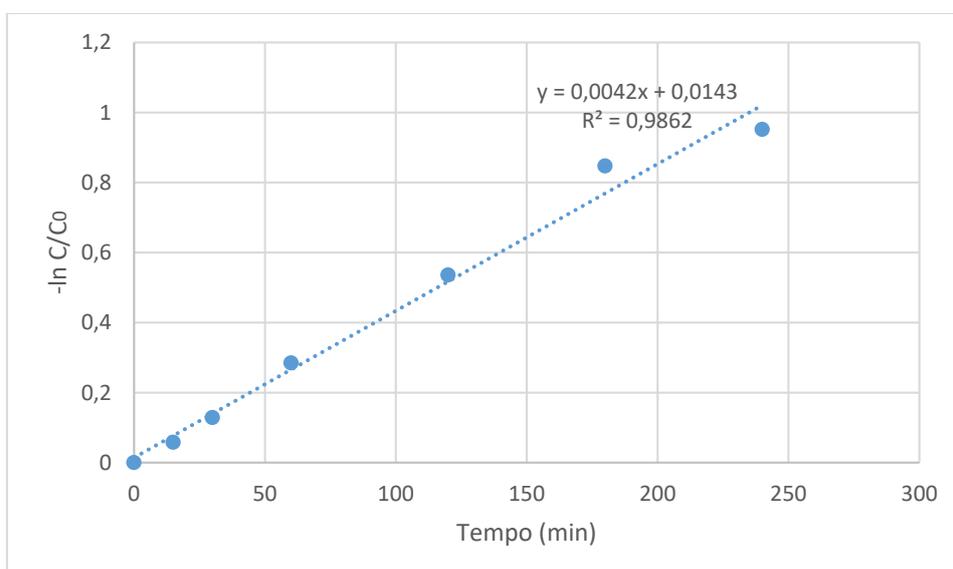
Em pH 6 apenas o ensaio de concentração 50 mg L<sup>-1</sup> obteve resultado considerável, chegando ao nível de 53% de decaimento ao final das 4 horas de ensaio. Os testes com concentrações de 25, 75 e 100 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, não apresentaram resultados relevantes.

**Figura 11:** Monitoramento do processo de degradação do herbicida MSMA: 50 mgL<sup>-1</sup> (500 mL); pH 6; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 25, 50, 75, 100 mg L<sup>-1</sup>.



O ajuste linear para o teste de 50 mg L<sup>-1</sup> demonstra um valor de R<sup>2</sup>= 0,98 e constante cinética k= 0,0042. A reação segue o modelo de pseudo-primeira ordem. Considerando a cinética, ao analisar o efeito do pH na concentração de 50 mg/L, observamos que o aumento do pH contribui para o aumento da velocidade de degradação, em pH 3 o R<sup>2</sup> = 0,96 e em pH 6 o R<sup>2</sup> = 0,98.

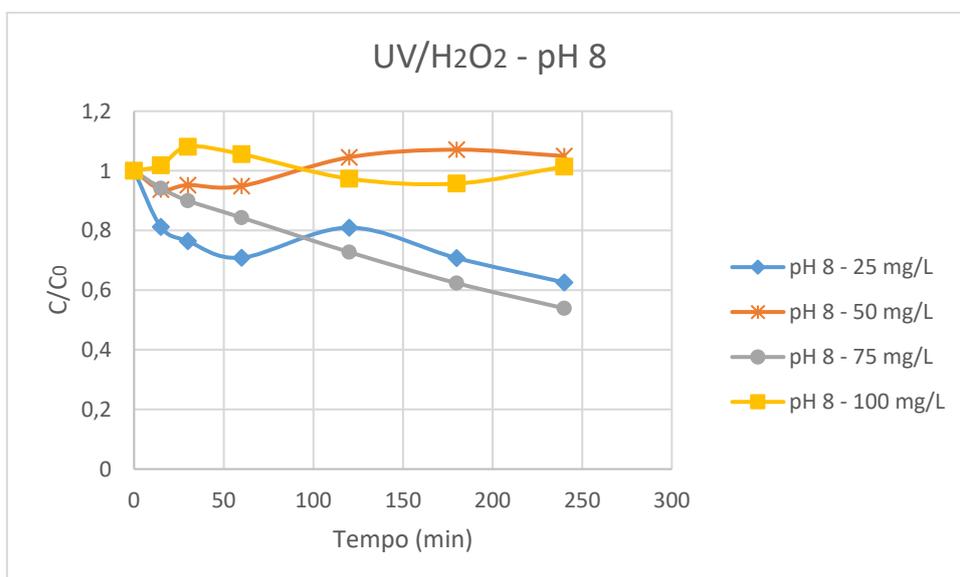
**Figura 12:** Ajuste linear de equação de pseudo-primeira ordem para a cinética de degradação via sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 50 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



### 3.2.4 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – pH 8

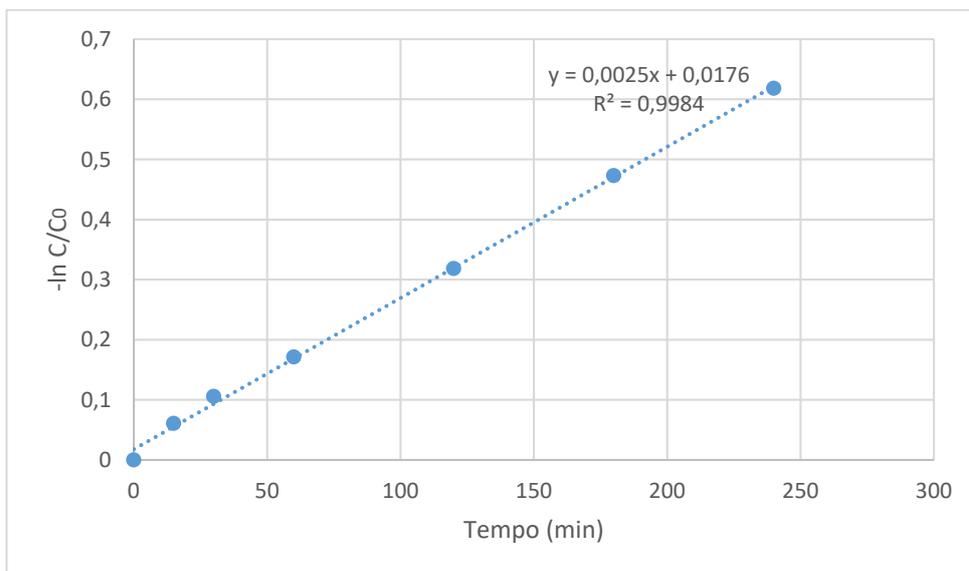
Em pH 8, observamos degradação considerável apenas nas concentrações de 25 e 75 mg L<sup>-1</sup>, atingindo níveis de 31% e 42% respectivamente. Com o aumento do pH, os testes com concentrações maiores de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se mostram mais apreciáveis. Em todas as experiências, na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> não houve degradação, corroborando com o fato de que altas concentrações do íon OH<sup>-</sup> provoca o sequestro de radicais hidroxila, formando reações paralelas.

**Figura 13:** Monitoramento do processo de degradação do herbicida MSMA: 50 mgL<sup>-1</sup> (500 mL); pH 8; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 25, 50, 75, 100 mg L<sup>-1</sup>.



No teste de concentração 75 mg/L, o valor de R<sup>2</sup> aproximou-se da unidade atingindo o valor de R<sup>2</sup>=0,99 e constante cinética k= 0,0025. O ajuste linear para a concentração de 75 mg L<sup>-1</sup> apresentou resultados mais relevantes se comparado às outras concentrações estudadas, motivo pelo qual foi apresentado o gráfico do seu comportamento cinético.

**Figura 14:** Ajuste linear de equação de primeira ordem para a cinética de degradação via processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de MSMA, pH 8, 75 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

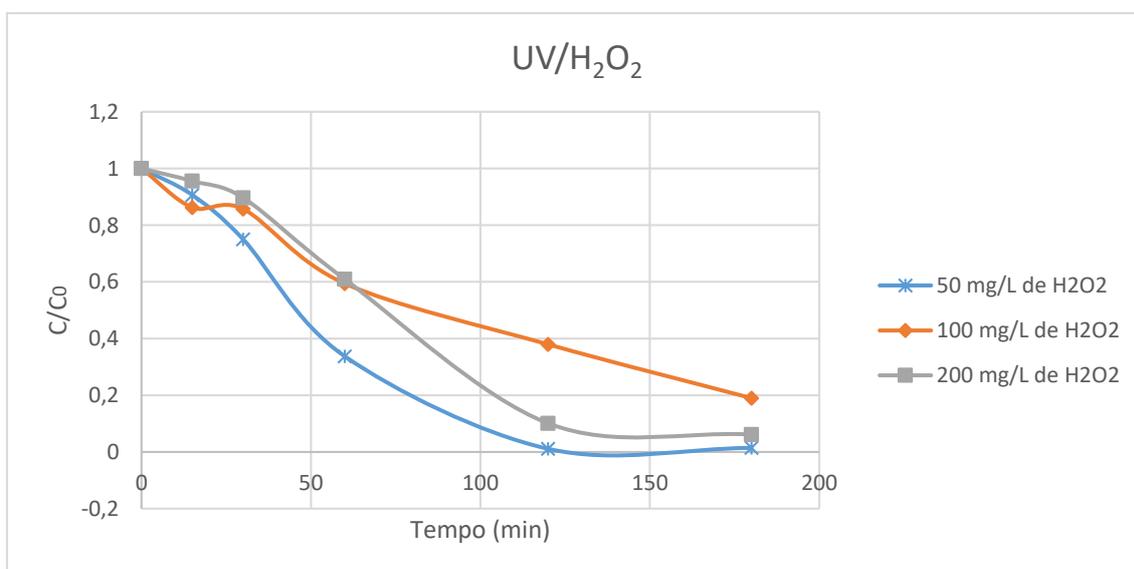


### 3.3 Glifosato

#### 3.3.1 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

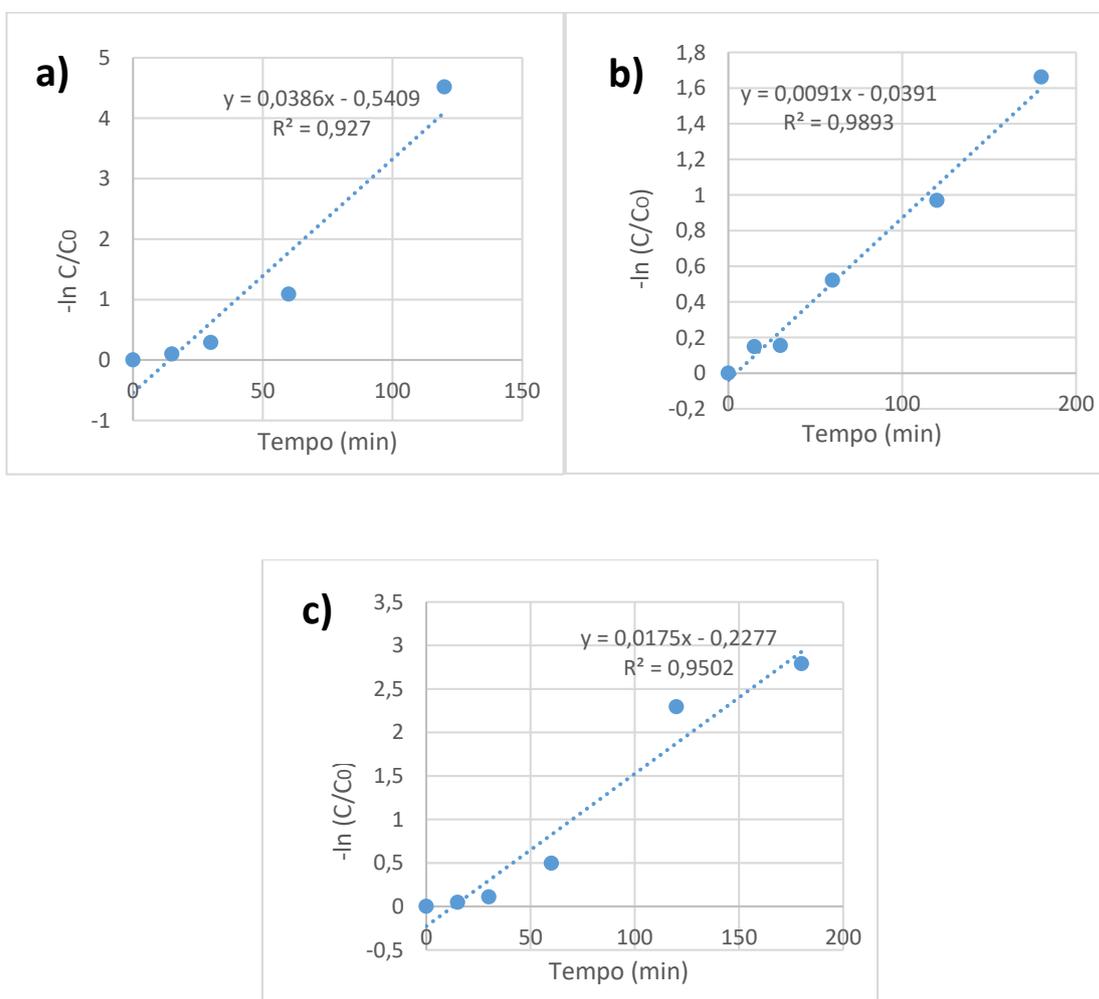
Os ensaios com glifosato apontam excelente degradação nos três testes analisados. Observamos uma sensível vantagem na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ou seja na proporção de íons [C][OH<sup>-</sup>] [1]:[1].

**Figura 15:** Monitoramento do processo de degradação do herbicida Glifosato: 50 mg L<sup>-1</sup> (500 mL); pH 5; CuO 0,4 g; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5, 10, 20, 40 mg L<sup>-1</sup>.



A cinética de pseudo-primeira ordem apresentou melhor ajuste nos três ensaios, com valores de  $R^2$  mais próximos da unidade. Nos gráficos abaixo, observamos que o ensaio de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  indicou maior valor de  $R^2 = 0,98$  e  $k = 0,0091$ . Conclui-se que na concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , a velocidade de degradação obteve o melhor resultado, corroborando com a taxa de degradação mais acentuada.

**Figura 16:** Ajuste linear de equação de primeira ordem para a cinética de degradação via processo UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  de Glifosato (a)  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (b)  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (c)  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



## 4. CONCLUSÕES

Nas condições em que os ensaios foram realizados, é possível afirmar que:

- O reator utilizado mostrou-se eficiente na oxidação dos pesticidas analisados, apresentando resultados importantes na degradação dos pesticidas 2,4-D, Glifosato e MSMA.
- O processo usando apenas radiação UV mostra que há fotólise. Desse modo este processo deve ser considerado relevante para o processo de degradação dos pesticidas. Os dados mostram importante remoção dos dois pesticidas analisados, mesmo que em taxas menos acentuadas.
- Os resultados de degradação dos pesticidas indicam que o processo oxidativo avançado baseado em UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é mais eficiente que o uso de cada um deles separadamente para degradação do 2,4-D, Glifosato e MSMA. Nos ensaios realizados, os dados revelam que concentrações altas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acabam por inibir a reação. Em baixas concentrações de peróxido de hidrogênio, ocorre a paralização da reação, uma vez que não existe mais agente oxidante.
- O processo UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentou resultados importantes na degradação do 2,4-D. Os dados revelam melhor desempenho comparado ao processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- As cinéticas de degradação seguiram comportamentos variando de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem nos ensaios que obtiveram melhor degradação. Os valores de R<sup>2</sup> evidenciam que as reações se ajustaram bem aos modelos propostos, uma vez que são valores próximos da unidade.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRASCO – **Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. ABRASCO, Rio de Janeiro, abril de 2016. 1ª Parte. 98p.

ARAUJO FVF, YOKOYAMA L, TEIXEIRA LAC. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. *Quím. Nova*. 2006; 29:1: 11-14.

BOJANOWSKA-CZAJKA, A.; DRZEWICZ, P.; KOZYRA, C.; NALECZ-JAWECKI, G; SAWICKI, J.; SZOSTEK, B.; TROJANOWICZ, M.; Radiolytic degradation of herbicide 4-chloro-2methyl phenoxyacetic acid (MCPA) by irradiation for environmental protection. *Ecotoxicology Environmental Safety* 65, 2065-277, 2006.

CIGANA, C. Proibidos, falsificados e perigosos: veneno do campo à cidade. Zero Hora, nº 17624 de 24 de novembro de 2013.

COUTINHO, C.F.B., TANIMOTO, S.T., GALLI, A., GARBELLINI, G.S., TAKAYAMA, M., AMARAL, R.B., MAZO, L.H., AVACA, L.A., MACHADO, S.A.S. Pesticidas: Mecanismos de degradação e toxidez. *Pesticidas: Revista de eco toxicologia e meio ambiente*, 2006, 15, 65-72

DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea*. Cap. 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.

ENELTON, F. *et al.* Degradation of Caffeine and Methylene Blue by Advanced Oxidation Process (AOPs) = Degradação de Cafeína e Azul de Metileno por processos oxidativos avançados (POA). *Holos Environment*, v. 13, n. 1, p. 85, 2013a. ISSN 15198634.

FEITKENHAUER, H.; SCHNICKE, S.; MÜLLER, R.; MÄRKL, H. Kinetic parameters of continuous cultures of *Bacillus thermoleovorans* sp. A2 degrading phenol at 65½°C. *J. Biotechnol.* 103, p.129-135, 2003.

FLORÊNCIO, T. M.; MALPASS, G. R. P. A brief explanation about environmental licenses in Brazil. **The Nexus – American Chemical Society**, 2014.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas técnicas para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, v.23, p.504-511, 2000a.

GALLARD, H.; LAAT, J; LEGUBE, B. - "Influence du pH sur la vitesse d'oxitacion de composés organiques par Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Mécanisme réactionnels et modélisation" - *New J. Chem.* (1998) p 263-268

GHALY, M. Y., HÄRTEL, G., MAYER, R., HASENEDER, R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton process. a comparative study, *Waste Management*, vol. 21, p. 41-47, 2001.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I. Oxidation technologies at amb conditions. *Advanced Environmental Research*. v.8, (3-4), p.501-551, 2004.

HOMLOK, R.; TAKACS, E. WOJNAROVITS, L.; Radiolytic degradation of 2,4-ichlorophenoxyacetic acid in dilute aqueous solution: pH dependence. *Journal of Radio analytical and Nuclear Chemistry* 284:415–9, 2010.

JUNG, Y. J.; KIM, W. G.; YOON, Y.; KANG, J.; HONG, Y. M.; KIM, H. W.; Removal of amoxicillin by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Science of the Total Environment* 420, p160–167, 2012.

KIWI, J.; PULGRAIN, C.; PERINGER, P. Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in water treatment. *Applied Catalysis. B: Environmental*. v.3, p.335-341, 1994.

KONG, X.; JIANG, J.; MA, J.; YANG, Y., LIU, W.; LIU, Y. Degradation of atrazine by UV/chlorine: Efficiency, influencing factors, and products. *Water Research*, v. 90, p. 15-23, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.068>

KOSITZI, M.; POULIOS, I.; MALATO, S.; CÁCERES, J.; CAMPOS, A. Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater. *Water Res*, v.38 (5), p.1147-54, 2004.

LOPEZ, A., MASCOLO, G., DETOMASO, A., Lovecchio, G., Villani, G. Temperature activated degradation (mineralization) of 4-chloro-3-methyl phenol by Fenton's reagent. *Chemosphere*, 2004.

MARICONI, F.A.M. *Inseticidas e seu Emprego no Combate às Pragas*. Ed. Agron. Ceres. São Paulo, 607p., 1986.

MORAIS, J. L. de. Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário. 2005. 207f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, 2005.

MOREIRA, KARLA. Aplicação dos processos oxidativos, redutivos e (foto) eletroquímicos na degradação de fármacos em meio aquoso. 2011. 147f. Tese (Doutorado) – Departamento de Química – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

PAPOUTSAKIS, S.; MIRALLES-CUEVAS, S.; GONDREXON, N.; BAUP, S.; MALATO, S.; PULGARIN, C. Coupling between high-frequency ultrasound and solar photoFenton at pilot scale for the treatment of organic contaminants: An initial approach. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 22, p. 527-534, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.05.003>

PARRA, S. Coupling of photocatalytic and biological process as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects. *Lusanne*, 2001. Thesis (Docteur ès sciences techniques), École Polytechnique Fédérale De Lausanne, EPFL, 2001.

PARRA, S. Coupling of photocatalytic and biological process as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects. *Lusanne*, 2001. Thesis (Docteur ès sciences techniques), École Polytechnique Fédérale De Lausanne, EPFL, 2001.

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINAA, V.; BAÑOSB, M. A.; GIMÉNEZA, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, p. 219– 256, 2004

PHILIPPOPOULOS, C. J., POULOPOULOS, S. G. Photo-assisted oxidation of an oily wastewater using hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials B*, vol.98, p. 201–210, 2003.

RAIMUNDO, C. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia. 2007. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007.

RIBEIRO, A. R. et al. 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, p. 33-51, 2// 2015. ISSN 0160- 4120.

RIBEIRO, A. R. et al. 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, p. 33-51, 2// 2015. ISSN 0160- 4120.

SARRIA, V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PÉRINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today*. v.76, p.301–315, 2002.

SATO, K.; JIN, J. Y.; TAKEUCHI, T.; MIWA, T.; SUENAMI, K.; TAKEKOSHI, Y.; KANNO, S. Integrated pulsed amperometric detection of glufosinate, bialaphos and glyphosate at gold electrode in anion-exchange chromatography. *J. Chromatogr. A*, v. 919, p. 313-320, 2001.

SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environmental Progress*. V.14, (2), p.88- 103, 1995.

SERPONE, N. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *Photochem. Photobiol.*, v.104, p.1-12, 1997.

SHU K, ZHANG H, WANG S, CHEN M, WU Y, TANG S, LIU C, FENG Y, CAO X, XIE Q. 2013. ABI4 regulates primary seed dormancy by regulating the biogenesis of abscisic acid and gibberellins in *Arabidopsis*. *PLoS Genetics* 9, e1003577.

SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at

circumneutral pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 191, p. 187-192, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.04.022>

SÝKORA, J., PADO, M., TATARKO, M., IZAKOVIC, M. Homogeneous photo-oxidation of phenols: influence of metals. *J. Photochem. Photobiol. A.: Chem.*, v.110, p.167-175, 1997.

TABRIZI, G. B.; MEHRVAR, M. Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances. *Journal of Environmental Science And Health. Part A.* v.39, (11-12), p.3029-3081, 2004.

TABRIZI, G. B.; MEHRVAR, M. Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances. *Journal of Environmental Science And Health. Part A.* v.39, (11-12), p.3029-3081, 2004.

VIEIRA, E. M.; PRADO, A. G. S.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. *Química Nova*, v. 22, p. 305-308, 1999.

WANG, J.; RIED, A.; STAPEL, H.; ZHANG, Y.; CHEN, M.; ANG, W.S. et al. A pilot-scale investigation of ozonation and advanced oxidation processes at Choa Chu Kang Waterworks. *Water Practice & Technology*, v. 10, n. 1, p. 43-49, 2015b. <http://dx.doi.org/10.2166/wpt.2015.006>