



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA MULTIINSTITUCIONAL DE
DOUTORADO EM QUÍMICA -
UFU/UFMG/UFMS



Danilo Rodrigues de Souza

Aplicabilidade de reações de Fenton e foto-Fenton no tratamento de glifosato comercial

Tese de Doutorado apresentada Instituto de
Química, Universidade Federal de Uberlândia
para obtenção do Título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora
Machado

Uberlândia - MG

2011

Para mim, é muito melhor compreender o universo como ele realmente é do que persistir no engano, por mais satisfatório e tranquilizador que possa parecer.

Carl Sagan

AGRADECIMENTOS

José Marques de Souza e Lindamar de Fátima Rodrigues de Souza pelo estímulo e apoio à minha educação.

Patrícia Flávia da Silva Dias Moreira e minha filha Giovanna Marques Moreira e Souza, pessoas que dedico meu amor e carinho.

Marcos Dias Moreira e Rosangela T. S. Dias Moreira pelo apoio que recebi principalmente no início de meus estudos.

Antonio Eduardo da Hora Machado, um dedicado Professor, pela importante orientação, confiança e suporte para o bom desenvolvimento das atividades científicas.

Paulo Muller Jr. pelo apoio técnico e companheirismo que contribuíram muito para o andamento dos experimentos necessários.

Ao Professor Nelson Roberto Antoniosi Filho, do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, pelo apoio e disponibilização do Laboratório de Métodos de Extração e Separação (LAMES) para realização de medidas de HPLC.

Paulo dos Santos Batista pelas valiosas discussões que contribuíram para enriquecer o trabalho desenvolvido.

Aos demais colegas do LAFOT – Laboratório de Fotoquímica, Weverson, Diesley, Karen e Marcela, que de uma maneira ou outra contribuíram com a realização deste trabalho.

Ao Programa Multidisciplinar de Doutorado em Química – UFU – UFG – UFMS pelo apoio e a UFU, CAPES, CNPq, FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Dr. Carlos Machado dos Santos, Coordenador do Laboratório de Sementes do Instituto de Ciências Agrárias – UFU, por disponibilizar o espaço para os ensaios de germinação, e aos técnicos, Adílio e Sara pelo apoio.

Pobres indivíduos que encaram o crescimento intelectual como um fardo, uma obrigação... Não sabem o que estão perdendo ao apreciar cada partícula de conhecimento! Ao meu conhecimento adquirido... devo ao ensino público, gratuito e de qualidade. Sem isso, seria impossível alcançar qualquer possibilidade em minha vida!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS.....	IV
LISTA DE ABREVIATURAS.....	V
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Definição e classificação de agrotóxicos	1
1.2 Atividades agrícolas.....	4
1.3 Usos de herbicidas no Brasil.....	5
1.4 Glifosato	7
1.4.1 Mecanismo de ação do glifosato em plantas.....	8
1.4.2 Toxicidade aguda	9
1.4.2.1 Animais de laboratório	9
1.4.2.2 Pessoas	9
1.4.3 Toxicidade crônica.....	10
1.4.3.1 Efeitos sobre a reprodução	11
1.4.4 Persistência e movimento no solo	11
1.5 Processos Oxidativos Avançados.....	12
1.5.1 Reações de Fenton	14
1.5.2 Reações de foto-Fenton.....	15
1.5.3 Reações utilizando complexos orgânicos de ferro	18
1.6 Fotocatálise solar	20
1.7 Trabalhos anteriores.....	23
2 OBJETIVOS	25
3 PARTE EXPERIMENTAL	26
3.1 Reator fotoquímico utilizado para fotólise em escala de bancada	27
3.2 Procedimentos.....	29
3.2.1 Preparação da solução contendo o herbicida.....	29
3.2.2 Fotodegradação do glifosato comercial utilizando reator em escala de bancada	29
3.2.3 Monitoramento da fotodegradação do glifosato comercial	30
3.2.3.1 Acompanhamento da concentração de peróxido de hidrogênio durante a fotodegradação do glifosato comercial	30
3.2.3.2 Determinação da concentração de fosfato inorgânico dissolvido.....	31
3.2.3.3 Determinação da concentração de carbono orgânico total	32
3.2.4 Avaliação da fotodegradação do glifosato	33
3.2.4.1 Ensaios de fotodegradação com adição inicial de somente Fe ²⁺ (FeSO ₄ · 7H ₂ O) ou adição inicial de ambos, Fe ²⁺ (FeSO ₄ · 7H ₂ O) e Fe ³⁺ (Fe ₂ (SO ₄) ₃).....	33
3.2.4.2 Avaliação da influência da concentração Fe ²⁺ /Fe ³⁺ na mineralização do glifosato comercial.....	34

3.2.4.3 Avaliação da influência da concentração do oxalato de potássio na mineralização do glifosato comercial.....	34
3.2.4.4 Avaliação da influência da concentração do peróxido de hidrogênio na mineralização do glifosato comercial.....	35
3.2.4.5 Ensaios de fotodegradação do glifosato comercial utilizando Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e Fe^{3+} ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) e adição de oxalato de potássio.....	35
3.2.5 Acompanhamento da mineralização do glifosato utilizando HPLC – UV (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência).....	35
3.2.6 Ensaios de fotodegradação solar do glifosato comercial.....	37
3.2.7 Ensaios de toxicidade com sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i>).....	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1 Avaliação da fotodegradação do glifosato.....	40
4.1.1 Ensaios de fotodegradação com adição inicial de somente Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ou adição inicial de ambos, Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e Fe^{3+} ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$).....	40
4.1.2 Avaliação da influência da concentração inicial da combinação $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na mineralização do glifosato comercial.....	44
4.1.3 Avaliação da influência da concentração do oxalato de potássio na mineralização do glifosato comercial.....	46
4.1.4 Avaliação da influência da concentração do peróxido de hidrogênio na fotodegradação do glifosato comercial.....	49
4.1.5 Ensaios de fotodegradação do glifosato comercial utilizando Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e Fe^{3+} ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) e adição de oxalato de potássio.....	53
4.2 Fotodegradação do glifosato monitorada por HPLC – UV (Cromatografia Líquida de Alta Resolução, com detecção por absorção no UV).....	59
4.2.1. Medidas de HPLC com amostras de glifosato comercial submetido à fotodegradação usando $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	60
4.2.2 Medidas de HPLC com amostras de glifosato comercial submetido à fotodegradação usando $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	64
4.2.3 Medidas de HPLC com amostras de glifosato comercial submetido à fotodegradação usando $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Oxalato}$	67
4.3 Degradação do glifosato comercial em planta piloto pelo processo foto-Fenton solar por fotocatalise solar.....	71
4.4 Acompanhamento de redução de toxicidade utilizando-se ensaios de germinação com sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i>).	74
4.4.1 - Taxa de germinação de sementes.....	76
5 CONCLUSÕES.....	82
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	84
7 APÊNDICE.....	81
7.1 Produção Científica.....	81
7.1.1 Comunicações científicas.....	81

7.1.2 Artigos submetidos	81
7.1.3 Artigos em fase de redação	82
7.2 Curvas de calibração	82
7.3 – Estimativas de constante de velocidade aparente.....	83
7.3.1 – Estimativa de k_{ap} estimados e variação de concentração de Fe^{2+}/Fe^{3+} para ensaios de fotodegradação de glifosato comercial	83
7.3.2 – Estimativa de k_{ap} estimados e variação de concentração de $K_2C_2O_4$ para ensaios de fotodegradação de glifosato comercial	85
7.3.2 – Estimativa de k_{ap} estimados e variação de concentração de H_2O_2 para ensaios de fotodegradação de glifosato comercial.....	86
7.4 Ensaios de germinação.....	87
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Receita acumulada nas vendas de agrotóxicos no Brasil (SINDAG, 2010).	6
Figura 2. Quantidade de agrotóxicos adquiridos no Brasil (SINDAG, 2010).	6
Figura 3. Estrutura molecular do glifosato.....	7
Figura 4. Mecanismo proposto para degradação microbiana do glifosato em solo (DICK e QUINN, 1995).	12
Figura 5. Classificação de Processos Oxidativos Avançados (POYATOS, 2010).	14
Figura 6. Fotocatálise solar (VILAR e BOAVENTURA, 2008).	20
Figura 7. Radiação global diária – média anual típica. (ANEEL, 2000).	21
Figura 8. Coletor Parabólico em formato de Calha (PTC). (PSA, 2008).	22
Figura 9. Coletor Parabólico Composto (CPC). (PSA, 2008).	22
Figura 10. Detalhe da superfície refletora do CPC. (PSA, 2008).	23
Figura 11. Sistema fotocatalítico utilizado em laboratório para a fotodegradação do glifosato em escala de bancada.	28
Figura 12. Detalhe do reator utilizado na fotodegradação do glifosato em escala de bancada.	28
Figura 13. Espectro de emissão de lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (SOUZA, 2006).	29
Figura 14. Reator CPC utilizado, localizado no Laboratório de Fotoquímica – UFU.	37
Figura 15. Fotodegradação do glifosato comercial sob diferentes condições. Condições: glifosato = 100,0 mgL ⁻¹ , Fe ²⁺ = 15,0 mgL ⁻¹ ou Fe ²⁺ /Fe ³⁺ = 15,0 mgL ⁻¹ , H ₂ O ₂ = 0,5 mL ⁻¹ , T = 40,0 (±2,0) °C, pH = 2,8 (±0,2).	41
Figura 16. Cinética de mineralização (com base nos resultados obtidos da Figura 15) da matéria orgânica presente em solução de glifosato comercial. Fe ²⁺ /Fe ³⁺ ; r = 0,9978 e Fe ²⁺ ; r = 0,9955.	42
Figura 17. Variação de concentração de fosfato inorgânico dissolvido em relação ao tempo na degradação do glifosato comercial. Condições: glifosato = 100,0 mgL ⁻¹ , [Fe ²⁺] = 15,0 mgL ⁻¹ ou [Fe ²⁺ /Fe ³⁺] = 15,0 mgL ⁻¹ , H ₂ O ₂ = 0,5 mL ⁻¹ , T = 40,0 (±2,0) °C, pH = 2,8 (±0,2).	43
Figura 18. Relação entre k _{ap} estimados pelo monitoramento da redução de COT e concentração de Fe ²⁺ /Fe ³⁺ para ensaios de fotodegradação de glifosato comercial pelo processo de Fenton e foto-Fenton Condições: glifosato = 100,0 mgL ⁻¹ , H ₂ O ₂ = 0,5 mL ⁻¹ , T = 40,0 (±2) °C, pH = 2,8 (±0,2).	45
Figura 19. Relação entre as k _{ap} estimadas e a concentração de oxalato de potássio adicionado no início do processo Fenton e foto-Fenton. Condições: glifosato = 100 mgL ⁻¹ , Fe ²⁺ /Fe ³⁺ = 15 mgL ⁻¹ , H ₂ O ₂ = 0,5 mL ⁻¹ , T = 40,0 (±2) °C, pH = 2,8 (±0,2).	47
Figura 20. Formação de fosfato inorgânico dissolvido durante fotodegradação do glifosato comercial. Condições: glifosato = 100 mgL ⁻¹ , Fe ²⁺ /Fe ³⁺ = 15 mgL ⁻¹ , H ₂ O ₂ = 0,5 mL ⁻¹ , T = 40,0 (±2,0) °C, pH = 2,8 (±0,2).	48
Figura 21. Relação entre k _{ap} , estimados com a redução de COT, e volume de H ₂ O ₂ . Condições: glifosato = 100 mgL ⁻¹ , (Fe ²⁺ /Fe ³⁺) = 15,0 mgL ⁻¹ , T = 40,0 (±2,0) °C, pH = 2,8 (±0,2), Oxalato de potássio mgL ⁻¹ = 187,5 mgL ⁻¹	51
Figura 22. Avaliação da influência concentração de H ₂ O ₂ na degradação do glifosato. Condições: glifosato = 100 mgL ⁻¹ , Fe ²⁺ /Fe ³⁺ = 15,0 mgL ⁻¹ , T = 40,0 (±2,0) °C, pH = 2,8 (±0,2), Oxalato de potássio mgL ⁻¹ = 187,5 mgL ⁻¹	52

Figura 23. Avaliação da influência da concentração de H_2O_2 sobre a formação de fosfato inorgânico dissolvido, durante a fotodegradação do glifosato comercial. Condições: glifosato = 100 mgL^{-1} , $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 15,0\text{ mgL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ\text{C}$, $pH = 2,8 (\pm 0,2)$, Oxalato de potássio $\text{mgL}^{-1} = 187,5\text{ mgL}^{-1}$	52
Figura 24. Espectros de absorção.....	54
Figura 25. Etapa de degradação do glifosato (CIÉSLA, 2004).	54
Figura 26. Fotodegradação do oxalato. Condições: $(Fe^{2+}/Fe^{3+}) = 15\text{ mgL}^{-1}$, $H_2O_2 = 0,5\text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ\text{C}$, $pH = 2,8 (\pm 0,2)$, Oxalato de potássio $187,5\text{ mgL}^{-1}$	55
Figura 27. Fotodegradação do glifosato comercial. Condições: glifosato = 100 mgL^{-1} , $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 15\text{ mgL}^{-1}$, $H_2O_2 = 0,5\text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2)^\circ\text{C}$, $pH = 2,8 (\pm 0,2)$, Oxalato de potássio $\text{mgL}^{-1} = 187,5\text{ mgL}^{-1}$	56
Figura 28. Avaliação da cinética de mineralização do glifosato. Condições: glifosato = 100 mgL^{-1} , $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 15\text{ mgL}^{-1}$, $H_2O_2 = 0,5\text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ\text{C}$, $pH = 2,8 (\pm 0,2)$, Oxalato de potássio $\text{mgL}^{-1} = 187,5\text{ mgL}^{-1}$ (ensaio com adição de oxalato).....	57
Figura 29. Formação de fosfato inorgânico dissolvido durante degradação do glifosato comercial pelo processo de Fenton e foto-Fenton. Condições: glifosato = 100 mgL^{-1} , $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 15\text{ mgL}^{-1}$, $H_2O_2 = 0,5\text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ\text{C}$, $pH = 2,8 (\pm 0,2)$, Oxalato de potássio = $187,5\text{ mgL}^{-1}$	58
Figura 30. Cromatogramas obtidos antes e após aplicação de processo de Fenton e foto-Fenton. Adição inicial de Fe^{2+} . Condições experimentais de fotólise: glifosato = 100 mgL^{-1} , $Fe^{2+} = 15\text{ mgL}^{-1}$, $H_2O_2 = 0,5\text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ\text{C}$, $pH = 2,8 (\pm 0,2)$	61
Figura 31. Consumo do glifosato durante fotodegradação mediada por Fe^{2+} . Condições experimentais de fotólise: glifosato = 100 mgL^{-1} , $Fe^{2+} = 15\text{ mgL}^{-1}$, $H_2O_2 = 0,5\text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ\text{C}$, $pH = 2,8 (\pm 0,2)$	63
Figura 32. Cromatogramas obtidos para amostras fotolisadas com Fe^{2+}/Fe^{3+} . Condições experimentais de fotólise: glifosato = 100 mgL^{-1} , $[Fe^{2+}/Fe^{3+}] = 15\text{ mgL}^{-1}$, $H_2O_2 = 0,5\text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ\text{C}$, $pH = 2,8 (\pm 0,2)$	64
Figura 33. Consumo do glifosato durante fotodegradação utilizando Fe^{2+}/Fe^{3+}	66
Figura 34. Cromatogramas obtidos da fotodegradação pelo processo foto-fenton (Fe^{2+}/Fe^{3+} /Oxalato). Condições experimentais de fotólise: Glifosato = 100 mgL^{-1} , $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 15\text{ mgL}^{-1}$, $H_2O_2 = 0,5\text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ\text{C}$, $pH = 2,8 (\pm 0,2)$, oxalato de potássio = $187,5\text{ mgL}^{-1}$	67
Figura 35. Consumo de glifosato durante fotodegradação utilizando Fe^{2+}/Fe^{3+} /oxalato.	69
Figura 36. Consumo de glifosato em amostras submetidas à fotodegradação.	69
Figura 37. Relação entre k_{ap} , estimados com o consumo de glifosato e o método fotocatalítico adotado.	70
Figura 38. Esquema de sistema acoplado CPC e tratamento biológico (VILAR e BOAVENTURA, 2008).....	72
Figura 39. Fotodegradação solar do glifosato comercial. Condições: glifosato = 100 mgL^{-1} , $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 15\text{ mgL}^{-1}$, $H_2O_2 = 0,5\text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ\text{C}$, $pH = 2,8 (\pm 0,2)$, Oxalato de potássio = $187,5\text{ mgL}^{-1}$	73
Figura 40. Formação de fosfato inorgânico dissolvido na fotodegradação solar do glifosato comercial.	73
Figura 41. Avaliação da germinação de sementes de alface utilizando água deionizada (branco) e potencial de toxicidade de soluções contendo $15\text{ mgL}^{-1} Fe^{+2}/Fe^{+3}$ e $187,5\text{ mgL}$ de oxalato de potássio.	76
Figura 42. Ensaio de germinação de sementes de alface expostas a uma solução com concentração de 100 mgL^{-1} de glifosato comercial.	77

<i>Figura 43. Ensaios de germinação de sementes de alface expostas a efluente contendo originalmente glifosato comercial na concentração de 100 mgL^{-1}, após ser submetido à fotodegradação. A amostra utilizada foi coletada após 60 minutos de reação.</i>	<i>78</i>
<i>Figura 44. Ensaios de germinação de sementes de alface expostas a efluente contendo originalmente glifosato comercial na concentração de 100 mgL^{-1}, após ser submetido à fotodegradação. A amostra utilizada nos ensaios foi coletada após 120 minutos de reação.</i>	<i>79</i>
<i>Figura 45. Comprimento médio do caule de sementes de alface germinadas (cm).</i>	<i>80</i>
<i>Figura 46. Curva de calibração para determinação de concentração de H_2O_2. $R^2 = 0,99972$, $\text{ABS} = 0,03112 + 60,27353 ([\text{H}_2\text{O}_2])$.</i>	<i>82</i>
<i>Figura 47. Curva de calibração para determinação de concentração de PO_4^{-3}. $R^2 = 0,99878$, $\text{ABS} = 5,45 \times 10^{-2} + 12,11 \times 10^{-2} [\text{PO}_4^{-3}]$.</i>	<i>83</i>
<i>Figura 48. Curva de calibração para determinação de concentração de glifosato. $R^2 = 0,99995$, Área = $622,45 + 9,815 \times 10^7$ (glifosato).</i>	<i>83</i>
<i>Figura 49. Estimativa de constante de velocidade aparente em relação à concentração de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$</i>	<i>84</i>
<i>Figura 50. Estimativa de constante de velocidade aparente em relação à concentração de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$.</i>	<i>85</i>
<i>Figura 51. Estimativa de constante de velocidade aparente em relação à concentração de H_2O_2.</i>	<i>86</i>
<i>Figura 52. Amostra de controle: germinação de sementes de alface utilizando água deionizada (branco).</i>	<i>87</i>
<i>Figura 53. Ensaio de germinação de sementes de alface expostas a uma solução com concentração de 15 mgL^{-1} de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.</i>	<i>87</i>
<i>Figura 54. Ensaio de germinação de sementes de alface expostas a uma solução com concentração de $187,5 \text{ mgL}^{-1}$ de oxalato de potássio.</i>	<i>87</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1. Classificação toxicológica de agrotóxicos (BRASIL, 1989).</i>	2
<i>Tabela 2. Potenciais de redução de alguns oxidantes (POYATOS, 2010).</i>	13
<i>Tabela 3. Espécies de Fe^{3+} hidratado em solução e a faixa de pH onde eles são predominantes</i>	16
<i>Tabela 4. Lista dos reagentes utilizados.</i>	26
<i>Tabela 5. Instrumentação: equipamentos e vidrarias.</i>	27
<i>Tabela 6. Constantes de velocidade aparentes (k_{ap}) determinadas para diferentes concentrações do par Fe^{2+}/Fe^{3+}. A relação de massas entre os íons metálicos foi mantida em 1:1.</i>	44
<i>Tabela 7. Constantes de velocidade aparentes estimadas pelo monitoramento da redução de COT para diferentes concentrações de oxalato de potássio.</i>	47
<i>Tabela 8. Formação de fosfato inorgânico dissolvido obtido após 120 min de fotólise do glifosato comercial pelo processo Fenton e foto-Fenton.</i>	49
<i>Tabela 9. Constante de velocidade aparente para a degradação do glifosato comercial, estimadas em função da variação da concentração do peróxido de hidrogênio (50 % m/v).</i>	50
<i>Tabela 10. Resultados obtidos com a avaliação da concentração de H_2O_2.</i>	53
<i>Tabela 11. Redução de área dos picos, observada durante a degradação fotocatalítica do glifosato, utilizando Fe^{2+}</i>	62
<i>Tabela 12. Redução da concentração de glifosato durante a degradação fotocatalítica induzida por Fe^{2+}.</i>	63
<i>Tabela 13. Redução de área dos picos. Fotólise do glifosato utilizando Fe^{2+}/Fe^{3+}.</i>	65
<i>Tabela 14. Redução de concentração de glifosato durante fotodegradação utilizando Fe^{2+}/Fe^{3+}.</i>	66
<i>Tabela 15. Redução de área dos picos. Fotocatálise do glifosato utilizando Fe^{2+}/Fe^{3+}/oxalato.</i>	68
<i>Tabela 16. Redução de concentração de glifosato durante fotodegradação utilizando processo de Fenton e foto-Fenton com Fe^{2+}/Fe^{3+}/oxalato.</i>	68
<i>Tabela 17. Comprimento médio do caule de sementes de alface germinadas (cm), redução de toxicidade e comparação com redução de COT.</i>	80

LISTA DE ABREVIATURAS

ABQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

CPC – *Compound Parabolic Concentrator*

EPA – *Environmental Protection Agency*

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography* (Cromatografia líquida de alta eficiência)

LAFOT - Laboratório de Fotoquímica

POA – Processos Oxidativos Avançados

ppm – partes por milhão

PTC – *Parabolic Trough Collector*

SINDAG – Sindicato Nacional das Indústrias de Produtos para Defesa Agrícola

UV – Ultravioleta

USEPA – *United States Environmental Protection Association*

Vis – Visível

RESUMO

No presente trabalho, as reações de Fenton térmica e fotoquímica foram adotadas para a fotodegradação do glifosato comercial. Além disso, foi proposta a adição simultânea de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e oxalato de potássio para potencializá-las.

Em escala de bancada, empregando 4 L de solução contendo glifosato, foram avaliados parâmetros, sendo eles, a eficiência da degradação pela comparação de reações utilizando somente Fe^{2+} e reações utilizando Fe^{2+} e Fe^{3+} combinados, a influência da concentração de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, a influência da adição de oxalato de potássio e o efeito da sua concentração, adição de peróxido de hidrogênio e o efeito da sua concentração.

Os resultados mostram que o uso simultâneo de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} e oxalato de potássio foi mais eficaz na redução da carga orgânica, com a formação de fosfato inorgânico dissolvido evidenciando a degradação do glifosato. Foi alcançada uma redução no teor de carbono orgânico total de 74 % e quase 90% do peróxido de hidrogênio adicionado foi consumido. Quanto ao fosfato inorgânico, na presença de oxalato constatou-se a formação de aproximadamente 39 mgL^{-1} no efluente fotocatalisado, enquanto que nas reações sem oxalato chegou-se a até 21 mgL^{-1} . Além disso, pode-se comprovar também que o excesso de ferro, oxalato e peróxido de hidrogênio prejudica os ensaios fotocatalíticos.

Em regime de batelada, trabalhando com 50 L da solução contendo glifosato, empregando um reator coletor parabólico composto (CPC) para promover sua fotocátalise com radiação solar, foram mineralizados até 62% da matéria orgânica com um consumo de 100% do peróxido de hidrogênio adicionado. Já a formação de fosfato inorgânico dissolvido alcançou, neste caso, 41 mgL^{-1} após a fotocátalise do efluente.

Os resultados obtidos através de cromatografia líquida comprovaram a viabilidade de utilizar a combinação $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ /Oxalato. A mineralização específica do glifosato alcançou 100 % em apenas 60 min de fotocátalise.

A toxicidade das amostras fotocatalisadas foi avaliada com o auxílio de ensaios de germinação de sementes de alface. Resultados obtidos mostraram que, comparando-se com a amostra de controle, a taxa média de germinação após 120 min da fotocátalise do glifosato alcançou 100 %, enquanto que a taxa de crescimento do caule foi de até 74 % do valor encontrado na amostra de controle. A redução de toxicidade foi comprovada já que sementes de alface expostas ao glifosato comercial sem nenhum tratamento fotocatalítico, não apresentaram nenhuma germinação.

Palavras-chave: Reações de Fenton e foto-Fenton; fotodegradação; glifosato comercial; oxalato de potássio; fosfato inorgânico dissolvido; toxicidade.

ABSTRACT

In this study, the thermal and photochemical Fenton reactions were adopted for the photodegradation of commercial glyphosate. Furthermore, it was proposed the simultaneous addition of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and potassium oxalate to empower them.

In bench scale, employing 4 L of a solution containing glyphosate, the evaluated parameters were the degradation efficiency by comparing reactions based only in Fe^{2+} and reactions using simultaneously Fe^{2+} and Fe^{3+} , Fe^{2+} and Fe^{3+} concentration influence, potassium oxalate influence and its concentration effect, hydrogen peroxide influence and its concentration effect.

The results showed that the simultaneous use of Fe^{2+} and Fe^{3+} and potassium oxalate was more effective in reducing the organic load, with the formation of dissolved inorganic phosphate showing the glyphosate degradation. Total organic carbon was reduced by 74 % and nearly 90 % of added hydrogen peroxide was consumed. In the presence of oxalate, nearly 39 mgL^{-1} inorganic phosphate was produced in the photocatalytic effluent, whereas in reactions without oxalate only 21 mgL^{-1} were produced. Moreover, it can also be shown that the excess of Fe^{2+} , Fe^{3+} , oxalate and hydrogen peroxide affect the photocatalytic assays.

In a batch system, working with 50 L of the model-effluent, using a compound parabolic collector (CPC) reactor to promote photolysis with sunlight, 62% of organic matter was mineralized with a consumption of 100% of the added hydrogen peroxide. For these experiments the amount of inorganic phosphate reached 41 mgL^{-1} in the effluent after photocatalysis.

The results obtained by liquid chromatography proved the feasibility of using the combination of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ /oxalate. The specific mineralization of glyphosate reached 100% in just 60 min of photocatalysis.

The toxicity of the photocatalysed samples were evaluated by germination assays using lettuce seeds. Results showed that, in comparison to the control samples, the average germination after 120 min of photocatalysed glyphosate reached 100% while the rate of stem growth reached 74%. The reduction of toxicity was confirmed as lettuce seeds exposed to commercial glyphosate with no photocatalytic treatment, showed no germination.

Keywords: Reactions of Fenton and photo-Fenton; photodegradation; commercial glyphosate, potassium oxalate, dissolved inorganic phosphate; toxicity.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Definição e classificação de agrotóxicos

No Brasil o termo “agrotóxico” é usado para denominar as substâncias tóxicas utilizadas para matar, controlar ou afastar organismos indesejados da lavoura e/ou da área urbana (VAZ, 2006). O termo “agrotóxico” guarda relação com a Toxicologia, ciência que estuda os efeitos nocivos decorrentes das interações de substâncias químicas com o organismo. O vocábulo "tóxico", do grego "toxikon", do latim "toxicum", significa "o que tem a propriedade de envenenar, veneno" (ROSSI, 2001).

Essa definição exclui fertilizantes e insumos químicos administrados a animais para estimular crescimento ou modificar comportamento reprodutivo. O termo “agrotóxico”, ao invés de “defensivo agrícola”, passou a ser utilizado, no Brasil, para denominar os venenos agrícolas, após grande mobilização da sociedade civil organizada. Em outros países é utilizado o termo pesticida, em inglês, ou praguicida, em espanhol. Mais do que uma simples mudança da terminologia, esse termo coloca em evidência a toxicidade desses produtos para o meio ambiente e a saúde humana (OPAS, 1997).

Agrotóxicos são definidos como (BRASIL, 1989):

“Os produtos e os componentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento”.

Já os componentes adicionados aos agrotóxicos são definidos da seguinte forma (BRASIL, 2002):

Aditivo: substância ou produto adicionado a agrotóxicos, componentes e afins, para melhorar sua ação, função, durabilidade, estabilidade e detecção ou para facilitar o processo de produção;

Adjuvante: produto utilizado em mistura com produtos formulados para melhorar a sua aplicação;

Agente biológico de controle: o organismo vivo, de ocorrência natural ou obtido por manipulação genética, introduzido no ambiente para o controle de uma população ou de atividades biológicas de outro organismo vivo considerado nocivo;

Produto de degradação: substância ou produto resultante de processos de degradação, de um agrotóxico, componente ou afim;

Produto formulado: agrotóxico ou afim obtido a partir de produto técnico ou de pré-mistura, por intermédio de processo físico, ou diretamente de matérias-primas por meio de processos físicos, químicos ou biológicos;

Produto técnico: produto obtido diretamente de matérias-primas por processo químico, físico ou biológico, destinado à obtenção de produtos formulados ou de pré-misturas e cuja composição contenha teor definido de ingrediente ativo e impurezas, podendo conter estabilizantes e produtos relacionados, tais como isômeros.

Os agrotóxicos são classificados, ainda, segundo seu poder tóxico. Esta classificação é fundamental para o conhecimento da toxicidade de um produto, do ponto de vista de seus efeitos agudos. No Brasil, a classificação toxicológica está a cargo do Ministério da Saúde. A Tabela 1 relaciona as classes toxicológicas com a "Dose Letal 50" (DL₅₀), comparando-a com a quantidade suficiente para matar uma pessoa adulta.

Tabela 1. Classificação toxicológica de agrotóxicos (BRASIL, 1989).

Classe	Classificação	Cor da faixa no rótulo
I	Extremamente tóxico (DL ₅₀ menor que 50 mg/kg de peso vivo)	Vermelho vivo
II	Altamente tóxico (DL ₅₀ de 50 mg a 500 mg/kg de peso vivo)	Amarelo intenso
III	Medianamente tóxico (DL ₅₀ de 500 mg a 5.000 mg/kg de peso vivo)	Azul intenso
IV	Pouco tóxico (DL ₅₀ maior que 5.000 mg/kg de peso vivo)	Verde intenso

Dada a grande diversidade dos produtos (cerca de 430 princípios ativos no Brasil) é importante conhecer a classificação dos agrotóxicos quanto à sua ação e ao grupo químico a que pertencem. Assim, os agrotóxicos podem ser classificados da seguinte maneira (ANVISA, 2008):

Inseticidas: possuem ação de combate a insetos adultos e larvas. Os principais inseticidas pertencem a quatro grupos químicos distintos:

- Organofosforados: são compostos orgânicos derivados do ácido fosfórico, do ácido tiofosfórico ou do ácido ditofosfórico. Ex.: malation, metamidofós;
- Carbomatos: são derivados do ácido carbâmico. Ex.: aldicarbe, carbaril, carbofuran, fenoxicarbe;
- Organoclorados: compostos à base de carbono, com radicais de cloro. São derivados do clorobenzeno, do ciclo-hexano ou do ciclodieno. Foram muito utilizados na agricultura, como inseticidas, porém seu emprego tem sido progressivamente restringido ou mesmo proibido. Ex.: aldrin, endrin, endossulfan, heptacloro, lindano;
- Piretróides: compostos sintéticos que apresentam estruturas semelhantes à piretrina, substância existente nas flores do *Chrysanthum (pyrethrum) cinenariaefolium*. Alguns desses compostos são: deltametrina, aletrina, resmetrina, decametrina, cipermetrina.

Fungicidas: combatem fungos. Existem muitos fungicidas no mercado. Os principais grupos químicos são:

- Etileno-bis-ditiocarbonatos: maneb, mancozeb, tiram;
- Trifenil estânico: Duter e Brestan;
- Captan: Ortocide a Merpan;
- Hexaclorobenzeno.

Herbicidas: combatem ervas daninhas. Nas últimas duas décadas, este grupo tem tido uma utilização crescente na agricultura. Seus principais representantes são:

- Paraquat: comercializado com o nome de Gramoxone;
- Glifosato;
- Pentaclorofenol;
- Derivados do ácido fenoxiacético: 2,4 diclorofenoxiacético (2,4D) a 2,4,5 triclorofenoxiacético (2,4,5T). A mistura de 2,4D com 2,4,5T representa o principal

componente do agente laranja, utilizado como desfolhante na Guerra do Vietnã. O nome comercial dessa mistura é Tordon;

- Dinitrofenóis

Outros grupos importantes compreendem:

- Raticidas (dicumarínicos): utilizados no combate a roedores;
- Acaricidas: ação de combate a ácaros diversos;
- Nematicidas: ação de combate a nematóides;
- Molusquicidas: ação de combate a moluscos, basicamente contra o caramujo da Esquistossomose;
- Fumigantes: ação de combate a insetos, bactérias: fosfetos metálicos (fosfina) e brometo de metila.

1.2 Atividades agrícolas

O uso de agrotóxicos pode gerar impactos no meio ambiente, como por exemplo, a contaminação do solo e água. O cerrado, que possui um solo não muito fértil para agricultura, vem sofrendo uma ampla expansão da atividade agrícola de monoculturas associadas ao uso intensivo de agrotóxicos e fertilizantes, para que possam ser atingidos os recordes de produtividade obtidos ao longo dos anos. Além disso, a política de modernização da agricultura subsidiou o crédito e estipulou a implantação da indústria de agrotóxicos no país, ignorando carências estruturais e institucionais, como o despreparo da mão-de-obra para os novos pacotes tecnológicos de difícil execução e a fragilidade das instituições voltadas à proteção ambiental e da saúde dos trabalhadores (PORTO, 2005).

A negligência de fatores como a capacitação e o treinamento dos trabalhadores rurais tornou-os um grupo particularmente vulnerável diante da expansão de uma tecnologia com expressivos riscos ambientais e ocupacionais. Apenas recentemente, os instrumentos de regulação ambiental passaram a incorporar questões relacionadas ao uso dos agrotóxicos, como por exemplo, a Lei nº 9.974/00 (BRASIL, 2000) e o Decreto nº 4.074/02 (BRASIL, 2002), que dispõe sobre o destino final das embalagens vazias de agrotóxicos e as suas respectivas tampas. No caso dos agrotóxicos aplicados pelo próprio produtor, há ainda outro fator complicador: a ignorância ou desprezo quanto aos efeitos de

médio e longo prazo à própria saúde humana, ecossistemas, fauna, flora, qualidade da água e solo (PEARCE e CROWARDS, 1996), fora o custo que acarreta ao sistema de saúde e previdenciário (SOARES e PORTO, 2007). Muitos agricultores tendem a superestimar o uso e os benefícios do agrotóxico e é aí que entram os instrumentos de regulação ambiental, que promovem a racionalização do uso dos agroquímicos na agricultura (SOARES e PORTO, 2007).

1.3 Usos de herbicidas no Brasil

A descoberta do poder de algumas substâncias organossintéticas para o controle de agentes indesejáveis ou nocivos como insetos, fungos, plantas daninhas etc., proporcionou a expansão das áreas cultivadas e o aumento da produção de alimentos em todo mundo. Em menos de quarenta anos, esses produtos químicos de utilização agrônômica, tornaram-se os insumos mais utilizados na produção agrícola de larga escala, tendo seu uso intensificado em meados dos anos 70, com a chamada Revolução Verde. A crescente demanda na produção de alimentos e o aumento da população mundial tem resultado em grande consumo de agrotóxicos, que são responsáveis por mais de 20 mil mortes não intencionais por ano, sendo a maioria países em desenvolvimento, onde se estima que, anualmente, 25 milhões de trabalhadores agrícolas sejam intoxicados de forma aguda (FERREIRA, 1993).

Atualmente, o uso de insumos agrícolas faz parte da rotina dos sistemas altamente produtivos, apesar das evidências de alguns problemas de caráter ambiental. O fato é que esse modelo, implantado no país desde a década de 70, tende a se desgastar rapidamente frente às exigências globais de uma produção agrícola com tecnologias “mais limpas”. Nesse contexto, a questão ambiental ganha amplo espaço com a tendência, cada vez maior, de exigências em relação à sustentabilidade dos sistemas de produção (FERREIRA, 1993).

O consumo de agrotóxicos no Brasil vem crescendo ao longo dos anos. A Figura 1 ilustra este fato no período entre 2003 e 2009.

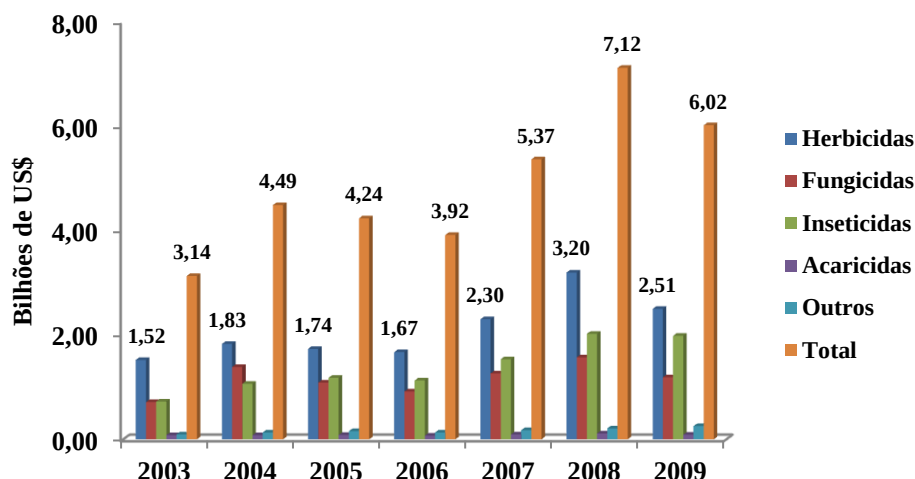


Figura 1. Receita acumulada nas vendas de agrotóxicos no Brasil (SINDAG, 2010).

Embora tenha ocorrido uma redução na receita entre 2008 e 2009 (Figura 1), houve aumento de consumo de agrotóxicos (Figura 2). Entre os fatores que influenciam, podem ser citados: queda de preço (por causa da redução da cotação do dólar), concorrência, maior poder de compra do agricultor, facilidade de acesso ao crédito, etc.

A Figura 2 ilustra o volume de compra de agrotóxicos.

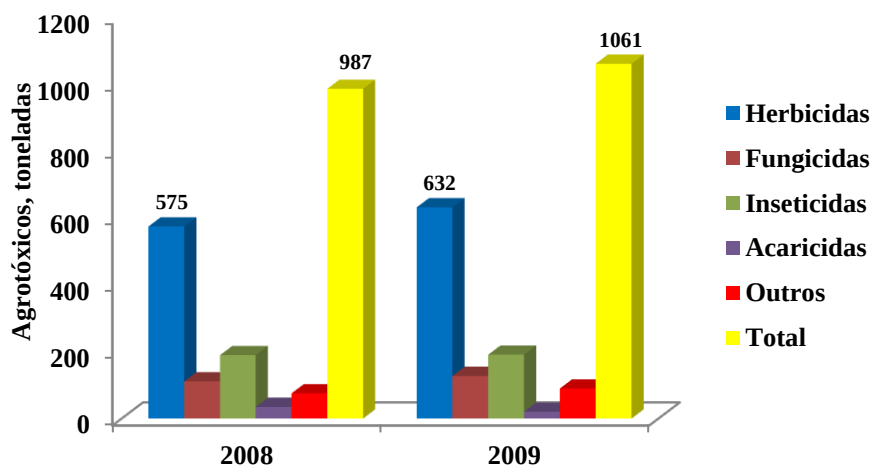


Figura 2. Quantidade de agrotóxicos adquiridos no Brasil (SINDAG, 2010).

O Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo, já superando os EUA desde 2008 (BLOG, 2009; FUNVERDE, 2010). Parte expressiva desse crescimento se deu pela evolução do plantio da soja transgênica no Brasil e aumento da demanda por seu principal defensivo, o glifosato. Aproximadamente 90% dos herbicidas genéricos vendidos são à base de glifosato. Em 2009, os herbicidas responderam sozinhos por 60% da

demanda de defensivos (INACIO, 2010). Só em 2009 foram gastos US\$ 221 milhões na importação de glifosato (ABQUIM, 2010).

1.4 Glifosato

O Glifosato, N-(fosfometil) glicina (Figura 3) é um herbicida sistêmico, não-seletivo e de amplo espectro, usado para exterminar espécies de folhas largas, gramíneas e ciperáceas (COX, 1998). É registrado nos EUA desde 1974 é usado para controlar plantas daninhas em meios agrícolas, urbanos, domésticos, aquáticos e florestais (USEPA, 1986). Representa 60% do mercado mundial de herbicidas não seletivos, contabilizando um total de US\$ 1,2 bilhão/ano com vendas do produto (INACIO, 2010).

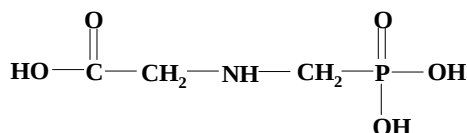


Figura 3. Estrutura molecular do glifosato.

O glifosato tem fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$ (m.m. = 169,1 g/mol) e, na forma de sal de isopropilamônio, apresenta-se acrescido do grupo $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3^+$ (m.m. = 228,2 g/mol) (JUNIOR, 2002). Em condições normais de temperatura e pressão, o glifosato e seus sais são sólidos cristalinos, muito solúveis em água (12 gL^{-1} a 25°C , para o glifosato) e praticamente insolúveis em solventes orgânicos comuns, tais como acetona e etanol, entre outros. O glifosato funde a 200°C com densidade aparente de $0,5 \text{ g/cm}^3$ e é bastante estável em presença de luz, inclusive em temperaturas superiores a 60°C (JUNIOR, 2002). Seu principal metabólito é o ácido aminometilfosfônico (AMPA), sendo este mais tóxico que o glifosato, e mais resistente à degradação. Estudos comprovaram que a meia-vida do AMPA no solo varia de 119 a 958 dias (JUNIOR, 2002; ASSALIN, 2010).

Na formulação do glifosato comercial (marca do produto adotado não será apresentado) está presente, geralmente, um surfactante (ex. polioxietilenoamina, 1,4 dioxano, etc.) que auxilia o glifosato a penetrar no tecido celular das plantas (COX, 1998). Estes surfactantes são mais tóxicos que o glifosato puro e a combinação dos dois torna a mistura ainda mais tóxica (JUNIOR, 2002). Ensaio realizados em trabalhos anteriores comprovaram sua presença em rios depois de ter sido aplicado em florestas, áreas urbanas e agrícolas (TORSTENSSON e STARK, 1979; BALCI, 2009). Descritos pelos fabricantes

como pesticidas de “baixa toxicidade e boa compatibilidade ambiental”, o glifosato oferece uma série de riscos para a saúde e meio ambiente (COX, 1998). O nível máximo de glifosato em água potável é de 500 ppb e o limite de tolerância em alimentos está entre 0,02 ppm – 10,0 ppm (ANVISA, 2008).

1.4.1 Mecanismo de ação do glifosato em plantas

Uma das mais importantes características do glifosato é seu rápido deslocamento das folhas para as raízes, rizomas (tipos de caule) e meristemas apicais (tecido vegetal que fica nas extremidades de caules, raízes e ramificações). Esta propriedade sistêmica resulta na destruição total de plantas invasoras perenes, difíceis de matar (FRANZ, 1985; GRUYS e SIKORSKI, 1999).

O mecanismo de ação do glifosato é bastante singular porque ele é o único herbicida capaz de inibir especificamente a enzima 5-enolpiruvil-chiquimato-3-fosfato-sintase (EPSPS) que catalisa a condensação do ácido chiquímico e do fosfato piruvato, evitando, assim, a síntese de três aminoácidos essenciais ao desenvolvimento da planta – triptofano, fenilalanina e tirosina (JAWORSKI, 1972; ZABLOTOWICZ e REDDY, 2004).

Quando o glifosato é aplicado sobre as plantas, ocorre inicialmente uma rápida penetração, seguida por uma longa fase de lenta penetração, sendo que a duração dessas fases depende de numerosos fatores, incluindo espécie, idade, condições ambientais e concentração do glifosato e surfactante. Os sintomas comuns observados após a aplicação de glifosato são clorose foliar (descoloração) seguida de necrose. Outros sintomas foliares são: enrugamento ou malformações. Em contraste com muitos herbicidas de contato, os sintomas fitotóxicos causados pelo glifosato geralmente desenvolvem-se lentamente, com a morte ocorrendo após vários dias e mesmo semanas. Devido ao longo tempo requerido, a estabilidade *in vivo* do glifosato é uma importante característica que contribui para seus efeitos fitotóxicos irreversíveis. Nas plantas, o glifosato é muito estável, com pequena degradação detectável ocorrendo em longo período de tempo (GRUYS e SIKORSKI, 1999).

1.4.2 Toxicidade aguda

1.4.2.1 Animais de laboratório

A dose média letal de uso oral do glifosato (dose que mata 50% de uma população de animais de laboratório - DL_{50}) para ratos é entre 50 e 500 mg/kg de peso corporal. Isto coloca o herbicida na Categoria Toxicológica II (medianamente tóxico). A dose letal (DL_{50}) dermatológica para ratos, é entre 200 e 2000 mg/kg de peso corporal, o que o classifica também na Categoria Toxicológica II (USEPA, 1993b). No Brasil, é registrado como Classe IV, ou seja, pouco tóxico, com DL_{50} oral para ratos superior a 2000 mg/kg e DL_{50} dermatológica para ratos acima de 4000 mg/kg, e Classe III – Produto perigoso ao meio ambiente (MAPA, 2010).

Os herbicidas comerciais à base de glifosato são mais tóxicos que o próprio. A dose de glifosato vendido no mercado (glifosato mais o surfactante POEA) necessária para exterminar ratos corresponde a 1/3 da dose do glifosato puro (MARTINEZ e BROWN, 1991). Os produtos à base de glifosato podem ser mais tóxicos se inalados do que se ingeridos. Inalações induzidas em ratos provocaram “sintomas de toxicidade em todos os grupos testados”, mesmo sob concentrações mais baixas. Estes sintomas consistiram em falta de ar, irritação nos olhos, redução da atividade e perda de peso. A dose necessária para causar danos pulmonares e mortalidade após a aspiração do glifosato comercial foi de apenas 1/10 da dose oral causadora de dano físico (MARTINEZ, 1990).

1.4.2.2 Pessoas

A toxicidade aguda por glifosato para as pessoas foi pela primeira vez investigada por médicos japoneses que estudaram 56 tentativas de suicídio; nove foram fatais. Entre os sintomas podem ser citados, dor intestinal, vômito, excesso de líquido nos pulmões, pneumonia, letargia, e destruição dos glóbulos vermelhos. Foi estimado que as vítimas de casos fatais ingeriram em média cerca de 200 mL. Acredita-se que o polioxietilenoamina tenha sido a causa da toxicidade do glifosato comercial (SAWADA, 1988). Recentes revisões sobre incidentes de envenenamento detectaram sintomas similares, tais como disfunção pulmonar, erosão do trato gastrointestinal, alteração ao eletrocardiograma, hipotensão, danos ao fígado e à laringe (TOMINACK, 1991; TEMPLE e A., 1992).

1.4.3 Toxicidade crônica

Embora a toxicidade aguda do glifosato seja considerada baixa, alguns autores (TOMLIN, 1994; WHO, 1994) têm sugerido que o herbicida pode causar defeitos crônicos de nascimento em determinadas espécies de animais, quando administrado em baixas concentrações por um período prolongado. A dose diária aceitável por massa corpórea é relativamente baixa ($0,05 \text{ mg} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$). Estudos sobre a ingestão do glifosato mostraram perda de peso, efeitos ao sangue e pâncreas ou, ainda, evidência de carcinogenicidade nos seres humanos. No entanto, estudos feitos com ratos demonstraram perda de peso, descarga nasal e morte de matrizes grávidas, além de desordens digestivas (WHO, 1994). Em plantas, o glifosato apresenta grande toxicidade, exceto em caules suberizados (que tem aparência de cortiça). Entre os sintomas em seres humanos, são citados: dermatite de contato e síndrome tóxica após a ingestão de doses elevadas (epigastralgia, ulceração ou lesão de mucosa gástrica, hipertermia, anúria, oligúria, hipotensão, conjuntivite, edema orbital, choque cardiogênico, arritmias cardíacas, edema pulmonar não-carcinogênico, pneumonite, necrose tubular aguda, elevação de enzimas hepáticas, aumento da quantidade de leucócitos, acidose metabólica e hipercalcemia (NORTOX, 2008). Em ambientes aquáticos, a toxicidade do glifosato é acentuada com o aumento da temperatura e do pH (WHO, 1994).

O uso intenso pode causar danos às plantas que não são alvo da aplicação, aumentando o número de espécies que podem ser afetadas. O uso repetido tem resultado na maior resistência de ervas daninhas através de mecanismos de seleção natural (TOMLIN, 1994; WHO, 1994), que beneficia biótipos resistentes, preexistentes na população, levando ao aumento da quantidade desses indivíduos. Em consequência, a população de plantas resistentes tende a aumentar a ponto de comprometer o nível de controle das ervas daninhas. A toxicidade do glifosato em mamíferos e pássaros é supostamente baixa. No entanto, sendo não seletivo, o largo espectro de atividade do herbicida conduz à destruição de ambientes naturais e de fontes de alimento de alguns pássaros e anfíbios, levando à redução das populações (ALBINATI, 2009).

Os peixes e os invertebrados aquáticos são os mais sensíveis a este herbicida e aos outros componentes de seus produtos comerciais. Em estudos recentes, onde vários herbicidas foram avaliados quanto à sua ação sobre microorganismos, observou-se que o glifosato apresenta a segunda maior toxicidade para bactérias e fungos, apresentando,

ainda, efeitos adversos em alguns invertebrados do solo, incluindo ácaros (ALBINATI, 2009).

1.4.3.1 Efeitos sobre a reprodução

A exposição ao glifosato foi associada a problemas reprodutivos nos seres humanos. Um estudo em Ontário, Canadá, detectou que o uso de deste herbicida pelos pais acarretou em aumento no número de abortos e nascimentos prematuros nas famílias rurais (SAVITZ, 1997). Além disso, um relatório da Universidade da Califórnia discutiu o caso de uma atleta que apresentava redução dos intervalos menstruais sempre que competia em piscinas tratadas com glifosato (BARNARD e HEUSER, 1995).

Estudos laboratoriais também demonstraram inúmeros efeitos do glifosato sobre a reprodução. Em ratos, seu efeito reduziu a população espermática, sob as duas maiores concentrações utilizadas. Em coelhos, o glifosato, em concentrações de 1/10 e 1/100 de LD₅₀, aumentou a incidência de espermatozóides anormais e mortos (YOUSEF, 1995).

1.4.4 Persistência e movimento no solo

A persistência do glifosato no solo aparentemente depende do tipo de solo e das condições ambientais. De acordo com o fabricante, foram detectadas meias-vidas da ordem de 3 dias no Texas a 141 dias em Nova York (USEPA, 1993a). Outros estudos indicam grande persistência do glifosato no solo: 55 dias em uma floresta de Oregon Coast Range (NEWTON, 1984); 249 dias em áreas agrícolas da Finlândia (MULLER, 1981), entre 259 e 296 dias em oito áreas florestais da Finlândia (TORSTENSSON e STARK, 1979); 335 dias em uma área florestal de Ontário (FENG e THOMPSON, 1990); 360 dias em três áreas florestais de British Columbia (ROY, 1989); de 1 a 3 anos em onze áreas florestais da Suécia; e de 222 a 835 dias em estudos com dois tipos de solos brasileiros (ARAÚJO, 2003). A degradação (decomposição) inicial do glifosato é mais rápida do que a degradação subsequente dos subprodutos do glifosato (TORSTENSSON, 1989).

O Departamento de Ecologia da EPA (1993) declarou: “... este herbicida é extremamente persistente sob condições de aplicações regulares”. O glifosato tende a ser adsorvido pela maioria dos solos, o que o torna “essencialmente imóvel” (U.S.EPA, 1993). Daí a falácia de que em geral não contamina a água e solo. Entretanto esta adsorção é “reversível”. Por exemplo, um estudo detectou que após ocorrer a adsorção do glifosato

em quatro tipos de solo diferentes, percebeu-se que a liberação de partículas no solo ocorreu prontamente. Em certo tipo de solo, 80% do glifosato adicionado foi liberado dentro de um espaço de duas horas. O estudo concluiu que “este herbicida pode ser extensivamente móvel no solo...” (PICCOLO, 1994).

A Figura 4 ilustra, de maneira simplificada, a degradação microbiana do glifosato em solo.

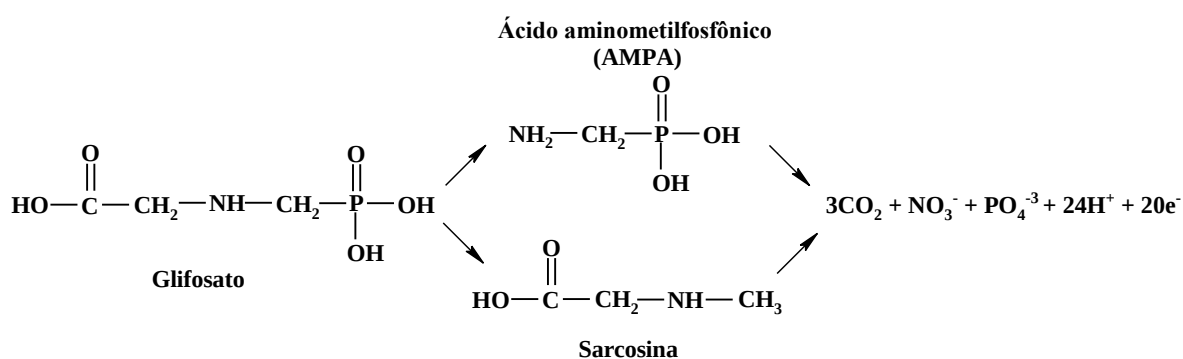


Figura 4. Mecanismo proposto para degradação microbiana do glifosato em solo (DICK e QUINN, 1995).

1.5 Processos Oxidativos Avançados

Entre as metodologias clássicas utilizadas para o tratamento de resíduos, efluentes, etc, podem ser citados por exemplo, a microfiltração, ultrafiltração, osmose reversa, adsorção com carvão ativado, filtros de areia e degradação biológica (MORENO, 2005). No entanto, nenhum desses procedimentos é eficaz para eliminar poluentes biorecalcitrantes e/ou tóxicos (por exemplo, fenóis, pesticidas, solventes, produtos químicos domésticos e medicamentos, etc) (MANTZAVINOS e PSILLAKIS, 2004; WALID e AL-QODAH, 2006). Em função da crescente necessidade de processos que apresentem maior eficiência no tratamento de efluentes, várias alternativas têm sido propostas nas últimas décadas. Os processos mais eficazes, denominados Processos Oxidativos Avançados (POA), têm oferecido alternativas bastante viáveis para a destruição de compostos orgânicos recalcitrantes presentes em efluentes. Os POA baseiam-se em geral, na ação de radicais hidroxila, de alto poder oxidante (Tabela 2) e por isso capaz de promover a degradação de uma ampla gama de poluentes orgânicos (HIRVONEN, 1996; ANDREOZZI, 2004).

Tabela 2. Potenciais de redução de alguns oxidantes (POYATOS, 2010).

Espécies	Potencial de redução (V)
Fluoreto	3,03
Radical hidroxila	2,80
Átomo de oxigênio	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical perhidroxila	1,70
Permanganato	1,68
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloreto	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Ácido hipoiódoso	1,45
Cloreto	1,36
Brometo	1,09
Iodeto	0,54

Quando efluentes são submetidos ao tratamento baseado em algum POA, o resultado é a mineralização completa ou parcial dos poluentes em água, CO₂ e compostos inorgânicos, ou a transformação dos poluentes em produtos menos tóxicos (Reação 1).



Além disso, a decomposição parcial de poluentes orgânicos biorecalcitrantes pode levar a intermediários biodegradáveis. Por esta razão, os POA combinados com outras formas de tratamento, tais como os processos biológicos, podem ser eficientes e, assim, economicamente viáveis (SARRIA, 2002; FARRE, 2007; LAPERTOT, 2007; FARRE, 2008; ELSELLAMI, 2009).

Os POA podem ser classificados como homogêneos e heterogêneos. A Figura 5 apresenta uma ampla gama de sistemas de oxidação avançada, que atualmente estão sendo estudados.

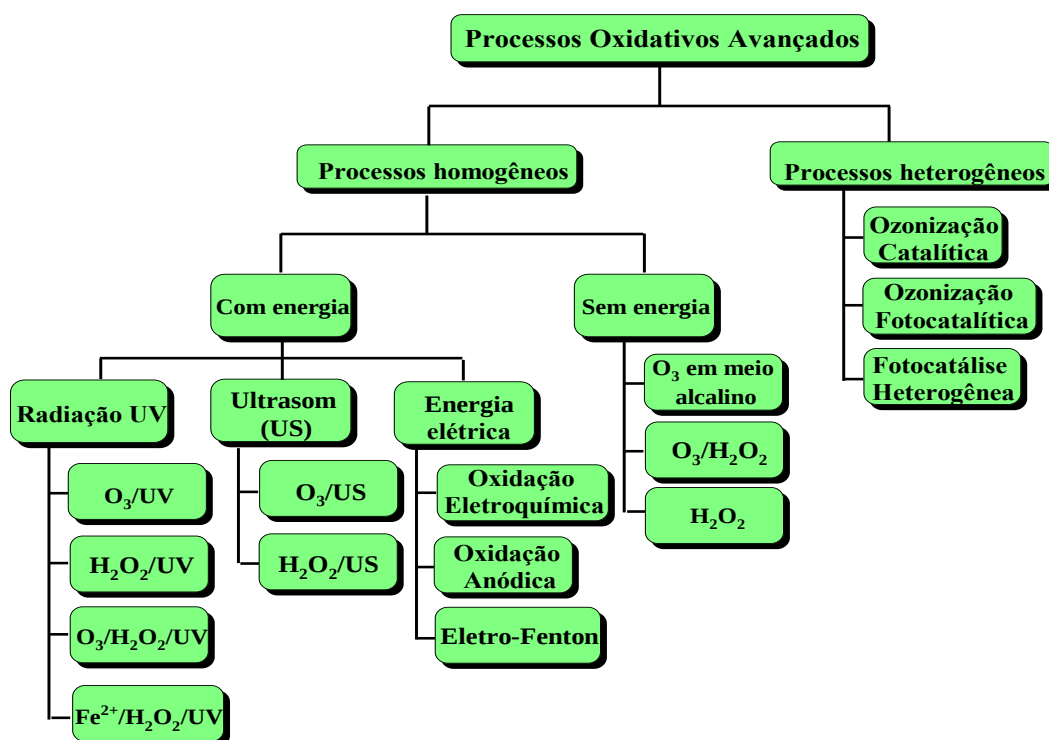


Figura 5. Classificação de Processos Oxidativos Avançados (POYATOS, 2010).

O uso das reações de Fenton e foto-Fenton no pré-tratamento de efluentes contendo agrotóxicos têm sido amplamente estudados, tais como, o herbicida feniluréia (BENITEZ, 2007), endossulfan (FALLMANN, 1999), diuron e linuron (MAZELLIER e SULZBERGER, 2001; FARRE, 2007), atrazina (LAPERTOT, 2006; LAPERTOT, 2007)(LAPERTOT, 2006; LAPERTOT, 2007), nitrofenóis e nitraminas (PERCHET, 2009) (PERCHET, 2009) e glifosato (ASSALIN, 2010).

1.5.1 Reações de Fenton

Os conhecidos ensaios de Fenton (descobertos por Henry John Horstman Fenton) demonstraram ao final do século XIX que as soluções de peróxido de hidrogênio e sais de ferro, eram capazes de oxidar os ácidos tartárico, málico e outros compostos orgânicos (FENTON, 1894). Mais tarde, foi sugerida a formação de radicais hidróxi (Reação 2) (HABER e WEISS, 1934; HOFFMANN, 1995; SARRIA, 2003; NOGUEIRA, 2007).



No entanto, quando está em excesso, o radical hidroxila pode oxidar o íon Fe^{2+} (Reação 3) prejudicando o processo de reação do radical OH e matéria orgânica.



O $\text{pH} < 3$ impede a formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sendo assim o Fe^{+3} , pode formar um complexo com o H_2O_2 (complexo hidroperoxil), o qual se decompõe para formar posteriormente o Fe^{2+} e radical hidroperoxido (Reações 3 e 4). Assim como também o Fe^{+3} pode reagir com o hidroperoxido e formar mais Fe^{2+} , Fe^{3+} e deste modo tem-se um reação autocatalítica (Reações 6 e 7) (DE LAAT e GALLARD, 1999; SARRIA, 2002; SARRIA, 2003; NOGUEIRA, 2007).



Se o peróxido de hidrogênio estiver em excesso, pode reagir com os radicais OH, possibilitando a formação do radical hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$) (Reação 8), cujo potencial de redução ($E^0 = 1,70 \text{ V}$) é menor do que o potencial de redução do radical OH ($E^0 = 2,8 \text{ V}$) (TORRADES, 2003; PATERLINI e NOGUEIRA, 2005b).



1.5.2 Reações de foto-Fenton

Reações foto-Fenton podem usar fótons com comprimento de onda próximo de 400 nm. Devido à absorção de fótons de baixa energia, então os processos foto-Fenton terão seu custo reduzido, pois podem ser aplicados sobre radiação solar, que é uma fonte de energia barata e abundante e pode ser utilizado o ano todo em boa parte do Brasil (DE LAAT e GALLARD, 1999; NOGUEIRA, 2005; TROVÓ, 2005).

Embora, a reação de Fenton seja eficiente, possui duas limitações: (1) excesso de produção de Fe^{3+} e (2) na ausência de luz a reação do Fe^{3+} com peróxido é mais lenta (DE LAAT e GALLARD, 1999; NOGUEIRA, 2007).

A velocidade de degradação de poluentes orgânicos usando reação foto-Fenton é melhorada quando a irradiação está presente. O efeito positivo é devido a fotoredução do complexo de Fe^{3+} para Fe^{2+} , neste caso, o complexo $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, ou de forma simplificada, $[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]$ (Tabela 3). Este complexo é uma das espécies dominantes em solução na faixa de pH 2,0 – 3,0 e faixa de comprimento de onda de maior absorção entre 280 - 370 nm (BENKELBERG e WARNECK, 1995; SAGAWA, 2001; NOGUEIRA, 2007). A etapa produz mais radicais hidróxi e regenera o Fe^{2+} para reagir novamente com mais moléculas de H_2O_2 . O pH pode também influenciar na formação de outras espécies hidroxiladas (Tabela 3) (BALZANI e CARASSITI, 1970; PIGNATELLO, 2006; NOGUEIRA, 2007).

Tabela 3. Espécies de Fe^{3+} hidratado em solução e a faixa de pH onde eles são predominantes

Espécies de ferro	pH
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	1-2
$\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	2-3
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^{+}$	3-4

Em soluções com pH mais baixo, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ é a espécie predominante. Esta espécie apresenta menor eficácia de absorção de luz e, conseqüentemente, de regeneração do Fe^{2+} . Esse problema também ocorre em soluções a pH mais altos onde a espécie predominante é o $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^{+}$, onde há risco de formação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (BENKELBERG e WARNECK, 1995; SAGAWA, 2001; NOGUEIRA, 2007).

Abaixo de pH 2,5, a velocidade de degradação também diminui apesar das espécies de ferro permanecerem solúveis, pois altas concentrações de H^{+} podem seqüestrar radicais hidroxila (Reação 12) (SPINKS e WOODS, 1990):



A principal espécie responsável pela geração de radicais OH, é representada na reação 9.



O $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, quando irradiado, produz o íon Fe^{2+} e o radical $\bullet\text{OH}$ (LANGFORD e CAREY, 1975), como mostra a reação 10.



A partir desse ponto a reação de Fenton (Reação 2) pode se iniciar, desde que esteja presente o peróxido de hidrogênio. Estabelecendo-se um ciclo em que Fe^{2+} é regenerado. O efeito da irradiação na presença do par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na degradação de um contaminante orgânico tem sido amplamente estudado. Observou-se, por exemplo, a eficiente degradação de herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) (PIGNATELLO, 1992) além de outros herbicidas (NOGUEIRA, 2005; PATERLINI e NOGUEIRA, 2005a) e de efluentes industriais (MACHADO, 2004; SOUZA, 2006).

Juntamente com as reações de Fenton e foto-Fenton, pode ocorrer a fotólise do H_2O_2 , neste caso, uma cisão homolítica. Nesta reação são gerados dois radicais OH (Reação 11), porém, a baixa absorvidade molar do H_2O_2 ($18,7 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 254 nm) faz com que esse processo tenha um papel pouco expressivo comparado ao processo foto-Fenton (TROVÓ, 2005; NOGUEIRA, 2007).

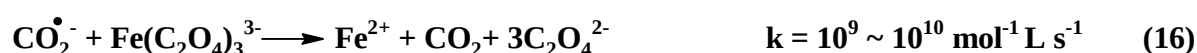
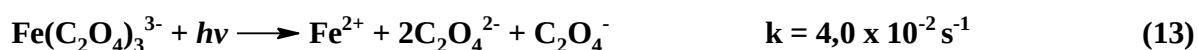


O efeito do pH possui grande relevância, trabalhos anteriores demonstraram que a faixa de pH, entre 2,6 e 3,0, proporciona adequada eficiência de degradação (NOGUEIRA, 2005; PATERLINI e NOGUEIRA, 2005a; SOUZA, 2006; NOGUEIRA, 2007). Esta estreita faixa de pH, é uma de suas grandes limitações, pois necessita de uma posterior neutralização para descarte em rios, lagos etc. Novas pesquisas vem sendo realizadas no intuito de aumentar a faixa ótima de pH para atuação de reações de Fenton e foto-Fenton. A utilização de complexos organometálicos é uma alternativa viável, pois são mais estáveis para atuar faixas de pH maiores que 3, além disso, podem absorver em comprimentos onda próximos de 500 nm, possibilitando a utilização de radiação solar, (SUN e PIGNATELLO, 1992; APLIN, 2001; NOGUEIRA, 2007).

1.5.3 Reações utilizando complexos orgânicos de ferro

A fotossensibilidade de complexos carboxilatos de Fe^{3+} já é conhecida há muitos anos (PARKER, 1954; LEE, 2003; CHEN, 2007; SALEM, 2009). Policarboxilatos (oxalato, malonato e citrato) formam fortes complexos com Fe^{3+} que sofrem rápida reação fotoquímica sob irradiação solar gerando Fe^{2+} (PARKER, 1954; BOLTON, 1996; BALMER e SULZBERGER, 1999; FENG, 1999; HUANG, 2010). Esses complexos formados ampliam a faixa de pH de atuação e absorvem em faixas de comprimento de onda na região do visível favorecendo a maior formação de radicais OH. Além disso, são facilmente mineralizados durante o processo fotocatalítico (SAFARZADEH-AMIRI, 1996; LEE, 2003; NOGUEIRA, 2007).

Dentre os complexos mais conhecidos, pode ser citado o ferrioxalato de potássio, que é um reagente bastante sensível em comprimentos de onda entre 200 e 500 nm com absorvidade molar máxima na ordem de 10^3 a $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Seu processo fotodegradação gera Fe^{2+} e CO_2 em meio ácido (LEE, 2003; NOGUEIRA, 2007). As principais reações desse sistema são apresentadas nas reações 13 – 16 (BALMER e SULZBERGER, 1999; NOGUEIRA, 2007).

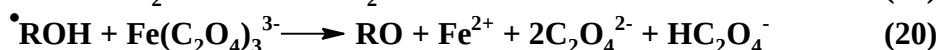


A reação 13 demonstra a principal rota de formação de íons Fe^{2+} , porém observando-se as reações 14 e 16, os íons Fe^{2+} também podem ser formados por essas vias, mas sem a influência de luz (BALMER e SULZBERGER, 1999; NOGUEIRA, 2007). O oxalato exerce muita influência no rendimento quântico de geração de Fe^{2+} , comparando os valores estimados em comprimento de onda de 300 nm, sem a presença de oxalato o rendimento é de 0,14, já na presença de oxalato o valor sobe para 1,24 (FAUST e HOIGNÉ, 1990; TROVÓ, 2005; NOGUEIRA, 2007).

Outros complexos podem ser formados durante a fotocatalise do ferrioxalato, entre eles, o Fe(II)-oxalato (Reação 17), que pode reagir rapidamente para formar mais radicais OH (BALMER e SULZBERGER, 1999; NOGUEIRA, 2007).



Após ocorrer a formação de radicais OH, este pode atacar a matéria orgânica presente (Equação 18), e promover a formação de outros radicais, tais como o radical $\text{HO}_2\cdot$ (que é um radical menos oxidante que o radical OH) (Equação 19). O radical $\text{HO}_2\cdot$ pode reagir com o ferrioxalato formando mais íons Fe^{2+} (Equação 20) e favorecendo assim as reações de Fenton (HISLOP e BOLTON, 1999; NOGUEIRA, 2007).



Para que a formação de Fe^{2+} seja favorável, o radical orgânico da equação 20 precisa ser facilmente oxidável, como exemplo, o 2-propanol e metanol (HISLOP e BOLTON, 1999; NOGUEIRA, 2007). Por outro lado, o radical orgânico pode interagir com outro par (Equação 21) ou interagir com Fe^{2+} competindo com o H_2O_2 pode prejudicando as reações de Fenton (Equação 22).



As reações de Fenton e foto- Fenton podem ser melhoradas em até 30 vezes na presença de oxalato e quando foram realizados sob influência de radiação solar resultados anteriores apresentaram eficiência até 120 vezes maior (NOGUEIRA, 2007). Além disso, corantes e efluentes não-biodegradáveis foram efetivamente tratados utilizando ferrioxalato de potássio (BOLTON, 1996; MAZELLIER e SULZBERGER, 2001; LEE, 2003; PATERLINI e NOGUEIRA, 2005a; DONG, 2008; KATSUMATA, 2010).

1.6 Fotocatálise solar

Uma alternativa que pode ser viável do ponto de vista econômico e ecológico é o emprego de radiação solar como fonte de energia (Figura 6). Como comentado anteriormente, os processos de Fenton, que utilizam ferrioxalato, podem atuar em faixas na região do visível, até 500 nm, tornando viável seu uso (Figura 6).

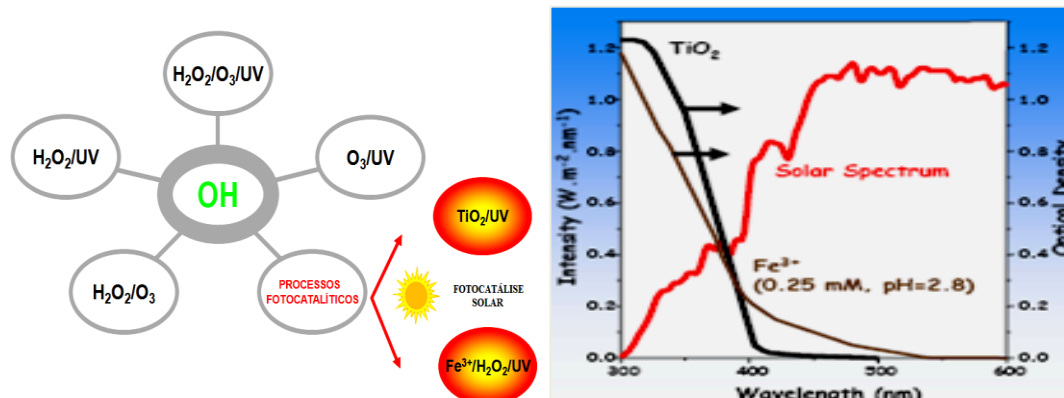


Figura 6. Fotocatálise solar (VILAR e BOAVENTURA, 2008).

A utilização econômica de processos baseados no aproveitamento da radiação solar no tratamento de águas residuárias vem sendo proposta tendo em vista seu baixo custo, principalmente em países com elevado grau de insolação (MATTHEWS e MCEVOY, 1992; DUARTE, 2005; VILAR e BOAVENTURA, 2008; CHOINA, 2010; HILAL, 2010; SILVA, 2010). No Brasil a luz solar é abundante, e principalmente na região do Triângulo Mineiro onde a irradiância é intensa (Figura 7).

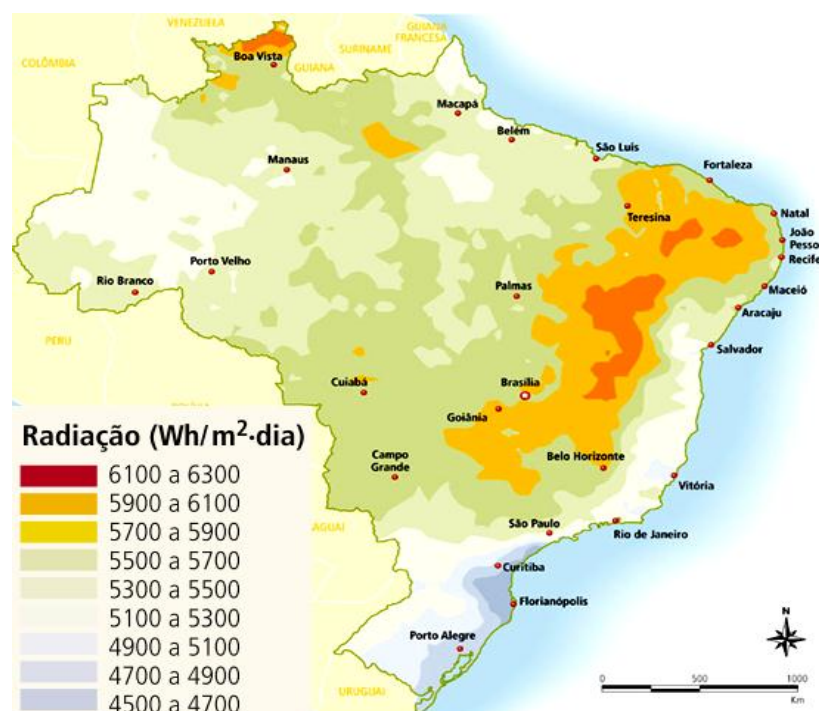


Figura 7. Radiação global diária – média anual típica. (ANEEL, 2000).

A tecnologia já se encontra disponível, pois trabalhos a respeito vem sendo desenvolvidos (MACHADO, 2004; DUARTE, 2005; SOUZA, 2006). Infelizmente, embora plantas-piloto de tratamento em larga escala tenham tido sua viabilidade comprovada (MALATO, 2002; MACHADO, 2008; CHOINA, 2010), o envolvimento de potenciais usuários é importante para a difusão da tecnologia.

Os reatores que têm sido empregados na descontaminação fotocatalítica de águas residuárias usando radiação solar podem ser classificados em três grupos, quanto à forma como o efluente a ser tratado circula através do reator (vaso agitado, filme corrente ou tubular), e em dois grupos, quanto ao modo como o catalisador é aplicado (em suspensão ou imobilizado) (MALATO, 2002; GUILLARD, 2003).

Os reatores CPC (*Compound Parabolic Concentrators*) e PTC (*Parabolic-Trough Concentrators*) são exemplos de reatores tubulares. Os PTC, mais antigos, têm os refletores com formato de calha parabólica. Tubos de vidro borossilicato, através dos quais o efluente a ser tratado circula, são montados nos focos dessas calhas. A principal desvantagem desses reatores é o fato de não aproveitar a radiação solar difusa, mas apenas a radiação direta. A eficiência óptica típica para esse tipo de reator é por volta de 50% (MALATO, 2002). Nos reatores CPC, que possuem eficiência óptica por volta de 70%, suas superfícies refletoras são moldadas no formato de involuta, posicionadas ao redor dos tubos cilíndricos de vidro borossilicato (Figuras 9 e 10) por onde circula o efluente a ser

tratado (DUARTE, 2005). Esses reatores sobressaem-se pelo seu baixo custo, por não necessitarem de partes móveis, serem de fácil instalação e manutenção, e apresentarem bom aproveitamento da radiação solar incidente, inclusive das componentes difusas (BLANCO, 1999; MENDEZ-ARRIAGA, 2009). As Figuras 8 e 9 (CPC) ilustram esses reatores.

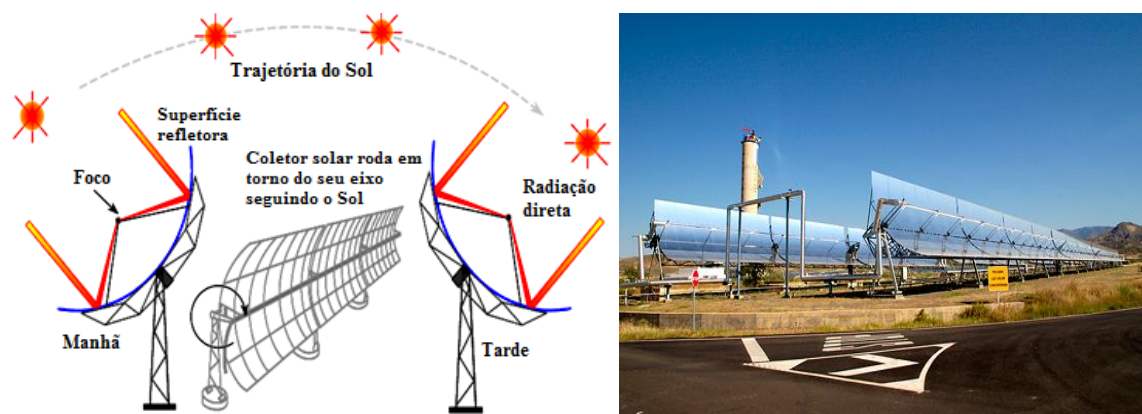


Figura 8. Coletor Parabólico em formato de Calha (PTC). (PSA, 2008).



Figura 9. Coletor Parabólico Composto (CPC). (PSA, 2008).

Diferentes dos reatores PTC, os CPC podem captar a luz solar UV tanto direta quanto difusa (MALATO, 2002). A Figura 10 ilustra o formato da involuta.

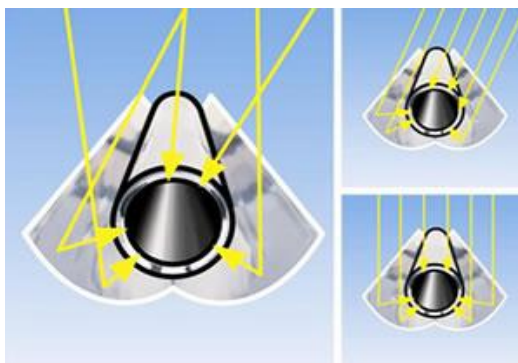


Figura 10. Detalhe da superfície refletora do CPC. (PSA, 2008).

As vantagens do uso do CPC, além do baixo custo com energia elétrica, são listadas a seguir (MALATO, 2002):

- Nenhum sistema de procura solar;
- Captação de radiação direta e difusa;
- Baixo custo de construção;
- Inexistência de contaminação;
- A superfície tubular pode ser modificada com a adsorção de catalisadores heterogêneos na superfície interna;
- Resistência às condições atmosféricas;
- Inexistência de superaquecimento.

Todos esses itens acima são atraentes para a aplicabilidade dessa tecnologia, principalmente para viabilizar reações fotocatalíticas solares.

1.7 Trabalhos anteriores

Diante do que foi exposto, torna-se atraente o uso desta tecnologia para aplicar em tratamento de efluentes tóxicos, além disso, pode ser conveniente avaliar a combinação com tratamento biológico, como já realizado em trabalhos anteriores (PARRA, 2000; SARRIA, 2003; FARRE, 2008). A definição de parâmetros importantes para a fotodegradação da matéria orgânica presente em efluentes é o ponto-de-partida para a definição de uma metodologia eficaz e segura para o desenvolvimento de metodologia baseada em POA, para remediação ambiental. No presente estudo, foram consideradas as ações bem-sucedidas neste sentido, desenvolvidas em trabalhos prévios (SOUZA, 2004;

SOUZA, 2006), além do conhecimento disponibilizado na literatura. Reações de Fenton e foto-Fenton induzidas pela ação sinérgica de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} tiveram sua eficiência confirmada, pois apresentaram as melhores condições de fotodegradação do glifosato (MACHADO, 2004; SOUZA, 2006).

O emprego de reações de foto-Fenton vem sendo amplamente aplicado no tratamento de agrotóxicos (PIGNATELLO, 1992; BENITEZ, 2007; FARRE, 2007; KAICHOUH, 2008). Para o estudo da degradação do glifosato não são muitos os trabalhos a respeito (BALCI, 2009; NETO e ANDRADE, 2009; ASSALIN, 2010; MANASSERO, 2010) e para a degradação do glifosato utilizando o sistema foto-Fenton com a presença de oxalato, são poucos (HUSTON e PIGNATELLO, 1999; CHEN e LIU, 2007; CHEN, 2007).

Além disso, esses trabalhos anteriores utilizavam pequenas concentrações de glifosato comercial (no máximo 10 mgL^{-1}) e/ou padrões de glifosato. As contaminações causadas por agrotóxicos podem ser acumulativas, alcançando níveis tóxicos bem acima dos valores propostos para se tratar. O diferencial desse trabalho a ser desenvolvido é o uso de glifosato comercial e a concentração de 100 mgL^{-1} , uma concentração alta comparada aos demais trabalhos anteriores, o que o torna mais atraente a aplicação das reações de Fenton e foto-Fenton no tratamento de glifosato.

2 OBJETIVOS

Este estudo visou os seguintes objetivos:

- Avaliação de parâmetros importantes para a fotodegradação do glifosato comercial empregando reações de Fenton e foto-Fenton, entre eles:
 - Influência da adição combinada de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e efeito da sua concentração;
 - Influência da adição de oxalato de potássio e o efeito da sua concentração;
 - Influência da adição de peróxido de hidrogênio e o efeito da sua concentração;
- Tratamento fotocatalítico solar do glifosato em escala piloto, utilizando um reator CPC a fim de verificar o potencial de aplicação dessa tecnologia, empregando reações de Fenton e foto-Fenton;
- Acompanhamento da fotodegradação do glifosato empregando HPLC acoplado com detector de UV/vis (Cromatografia Líquida de Alta Resolução)
 - Acompanhar a redução de picos observados em cromatogramas obtidos com a fotocatalise do glifosato comercial;
 - Acompanhar a redução da concentração do glifosato.
- Redução de toxicidade do glifosato comercial através de ensaios de germinação de sementes de alface;
 - Monitoramento do total de sementes germinadas;
 - Monitoramento do tamanho do caule de sementes germinadas, para observar a influência da toxicidade.

3 PARTE EXPERIMENTAL

Para a realização dos ensaios, foram listadas a seguir as tabelas de reagentes, soluções e equipamentos utilizados.

Tabela 4. Lista dos reagentes utilizados.

Reagente	Grau analítico	Título, %	Procedência
Ácido ascórbico	P. A.	99,00	Vetec
Ácido fosfórico	P. A.	85,00	Merck
Ácido sulfúrico	P. A.	98,00	Vetec
Dióxido de titânio	P. A.	99,00	Degussa
Fosfato de potássio monobásico	P. A.	99,00	Vetec
Hidróxido de sódio	P. A.	98,00	Vetec
Metanol	HPLC/Espectroscópico	99,99	Tédia
Molibdato de amônio	P. A.	98,00	Vetec
Oxalato de potássio	P. A.	98,00	Vetec
Padrão Glifosato	P. A.	99,90	Sync
Peróxido de hidrogênio	P. A.	50,00	Vetec
Sulfato de ferro II heptahidratado	P. A.	99,00	Vetec
Sulfato de ferro III	P. A.	99,00	Reagen
Vanadato de amônio	P. A.	98,00	Vetec

Tabela 5. Instrumentação: equipamentos e vidrarias.

Equipamento	Modelo/Marca
Analizador de carbono orgânico total e nitrogênio	TOC-VCPH/CPN – Shimadzu
Balança analítica	Ohaus
Banho termostatizado	TE-184 – Tecnal
Coluna cromatográfica de troca iônica	Hypersil™ SAX
Deionizador	Elix 5 - Millipore
Desgaseificador	DGU-20As
Detector de UV-vis	SPD-10Avp - Shimadzu
Espectrofotômetro	Smart Spectro – La Motte
Espectrofotômetro	UV 1650 PC – Shimadzu
Estufa germinadora	Prolab
Frasco Mariotte 6 L	Vidrolabor
Cromatografia Líquida de Alta Resolução	SCL10Avp – Shimadzu
Lavadora ultrasônica	Unique
Micropipeta 1 – 5 ml	Digipet
Micropipeta 100 – 1000 µL	Digipet
Micropipeta 20 – 200 µL	Digipet
pHmetro digital	PH-100 – Phtek
Radiômetro com detector de UV-A	Solar Light - PMA 2100
Reator para digestão de DQO	Hach
Termômetro digital -50 °C – 300 °C	Incoterm

3.1 Reator fotoquímico utilizado para fotólise em escala de bancada

O sistema fotoquímico utilizado em escala de laboratório utilizou os seguintes itens:

- Lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão com potência de 400 W (HPL – N);
- Frasco Mariotte com capacidade de 6 L;
- Bomba para circulação do líquido;
- Reator de vidro borossilicato;
- Banho termostático.

A solução de glifosato comercial circulou (vazão de $0,142 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) continuamente pelo sistema de modo a ser irradiada continuamente pela lâmpada UV. Esta lâmpada está inserida no centro do reator de vidro borossilicato (volume de 280 mL, tempo de residência de ≈ 7 seg), por onde circula a solução que, em seguida, retornará ao reservatório (frasco Mariotte) para ser resfriada com o auxílio de um banho termostaticado para o controle da temperatura. As Figuras 11 e 12 ilustram o sistema fotocatalítico utilizado em laboratório e o reator de borossilicato com lâmpada acoplada.



Figura 11. Sistema fotocatalítico utilizado em laboratório para a fotodegradação do glifosato em escala de bancada.



Figura 12. Detalhe do reator utilizado na fotodegradação do glifosato em escala de bancada.

O reator utilizado absorve irradiação no UV até 300 nm. A Figura 13 ilustra o espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (SOUZA, 2006) utilizada nos experimentos.

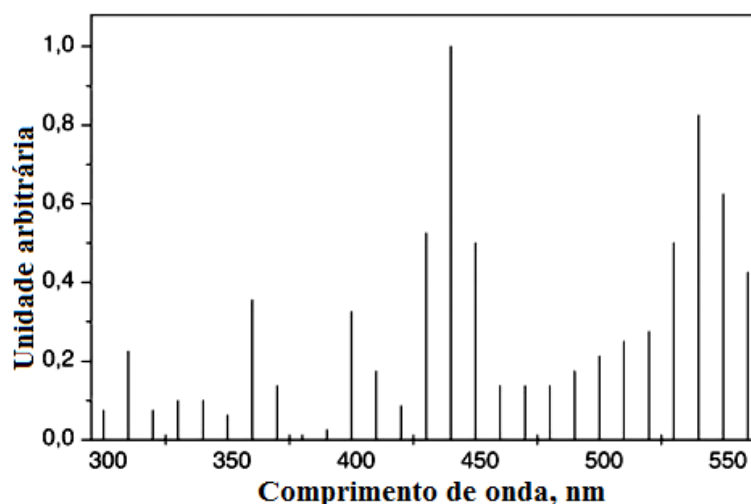


Figura 13. Espectro de emissão de lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (SOUZA, 2006).

3.2 Procedimentos

3.2.1 Preparação da solução contendo o herbicida

Um herbicida comercial de uso bastante difundido no Brasil foi adotado neste trabalho, cuja concentração do seu princípio ativo (o glifosato), informada pelo fabricante, é igual a 360 gL^{-1} ou $2,129 \text{ molL}^{-1}$. A concentração inicial de 100 mgL^{-1} ($0,5914 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ ou $21,3 \text{ mgCL}^{-1}$) de glifosato foi adotada para realizar os ensaios fotocatalíticos e o volume total da solução foi de 4 L. Após realizar estudo bibliográfico foi constatado que as concentrações de glifosato adotadas nos estudos eram na ordem de 10 mgL^{-1} (HUSTON e PIGNATELLO, 1999; BARRET e MCBRIDE, 2005; CHEN e LIU, 2007; CHEN, 2007; ECHAVIA, 2009; ASSALIN, 2010), por isso, foi adotado a concentração de 100 mgL^{-1} de glifosato, pois não foram encontrados trabalhos publicados com tal concentração utilizando glifosato comercial.

3.2.2 Fotodegradação do glifosato comercial utilizando reator em escala de bancada

Para a avaliação da fotodegradação do glifosato comercial foram adotados alguns parâmetros experimentais já dimensionados em trabalho anterior (SOUZA, 2006), tais como pH 2,8, temperatura em torno de $40,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 2,0$) e tempo de fotocatalise de 2 h. Em todos os ensaios realizados foram coletadas alíquotas de amostras (25 mL) em intervalos

de 15 minutos até alcançar 60 minutos, e, após isso, em intervalos de 30 minutos, até o final do tempo de reação (120 min).

3.2.3 Monitoramento da fotodegradação do glifosato comercial

Os seguintes ensaios foram realizados: acompanhamento do consumo de peróxido de hidrogênio, a redução de carga orgânica com o auxílio de um analisador de carbono orgânico total (COT), formação de fosfato inorgânico dissolvido, eficiência da redução de concentração de glifosato por de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC-UV) e monitoramento da toxicidade através de ensaios de germinação de sementes de alface.

3.2.3.1 Acompanhamento da concentração de peróxido de hidrogênio durante a fotodegradação do glifosato comercial

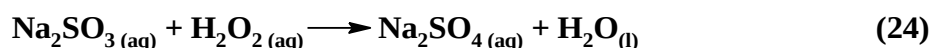
A determinação da concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi baseada em uma adaptação de método já previamente definido (OLIVEIRA, 2001). Consiste numa reação de oxi-redução do ânion vanadato com o peróxido de hidrogênio em meio ácido, formando o cátion peroxovanádio que absorve fortemente em 450 nm. A Equação 23 ilustra a reação.



Para estimar a concentração de peróxido de hidrogênio, foram adicionados, diretamente à cubeta de quartzo, 2,5 mL de uma solução de vanadato de amônio, fortemente ácida, com concentração $0,01 \text{ molL}^{-1}$ e 1,0 mL da alíquota de amostra fotolisada. Foi elaborada uma curva de calibração (ver apêndice) com o auxílio do espectrofotômetro para estimar as concentrações de peróxido de hidrogênio. O branco foi feito com 2,5 mL de solução de vanadato e 1,0 mL de água deionizada. Após estimar sua concentração foi possível também neutralizar o peróxido residual, quando necessário.

Neutralização do H₂O₂

Ao final da reação fotocatalítica, o peróxido de hidrogênio residual presente em solução pode ser neutralizado utilizando-se uma solução de sulfito de sódio (Na₂SO₃) 2 molL⁻¹. Ao determinar a concentração de peróxido de hidrogênio residual, é possível estimar o volume necessário de sulfito para a neutralização. O volume de sulfito foi determinado com base na Reação 24.



O sulfito de sódio foi adicionado diretamente à solução contendo o peróxido de hidrogênio residual.

3.2.3.2 Determinação da concentração de fosfato inorgânico dissolvido

A determinação do fosfato inorgânico dissolvido (PO₄)³⁻ em meio aquoso foi realizada com o intuito de acompanhar a mineralização do glifosato, sendo usado o método do azul de molibdênio (STRICKLAND e PARSONS, 1965). A reação entre o fosfato e o molibdato de amônio, em meio ácido, ocorre de acordo com a Reação 25.



Foi construída uma curva de calibração (ver apêndice) no comprimento de onda onde ocorre a máxima absorção do azul de molibdênio (7(NH₄)₃PO₄·12MoO₃), neste caso 835 nm.

As determinações consistiram das seguintes etapas:

A. Preparação do reagente misto

- 5,0 mL de solução de molibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O), 2,43 x 10⁻² molL⁻¹.
- 12,5 mL de solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄), 1,86 molL⁻¹.

- 5,0 mL de solução de ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) (preparada no dia do ensaio), $0,31 \text{ molL}^{-1}$.
- 2,5 mL de solução de tartarato de antimônio e potássio ($K(SbO)C_6HO_6$), $4,07 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$.

Esses reagentes foram adicionados em um balão volumétrico de 25,0 mL, obtendo-se o reagente misto, necessário para a determinação do fosfato inorgânico dissolvido.

B. Reação do reagente misto e amostras

Em cada tubo de ensaio foram adicionados 10,0 mL de amostra e 1,0 mL do reagente misto. Após agitar vigorosamente os tubos, aguardou-se 20 minutos antes de realizar as medidas. O branco nas medidas foi água deionizada.

C. Medida espectrofotômetro

Depois de aguardar o tempo necessário, mediu-se a absorvância das soluções em 835 nm, que é ponto onde ocorre a maior absorção do azul de metileno.

3.2.3.3 Determinação da concentração de carbono orgânico total

As medidas de carbono orgânico total (COT) foram feitas empregando-se um analisador de carbono TOC-VCPH/CPN da SHIMADZU. Para se obter as curvas de calibração, duas soluções-padrão estoque foram preparadas, uma correspondente à solução para o carbono total (CT) e a outra para o carbono inorgânico (CI). Para a solução do carbono total (CT) correspondente a uma concentração de 1000 mgCL^{-1} , foi feita a dissolução de 2,125 g de ftalato ácido de potássio previamente seco em estufa ($105^\circ - 120^\circ \text{ C}$) durante 1 hora, sendo logo em seguida resfriado em dessecador e transferido para um balão volumétrico de 1 L. Também foi preparada uma solução para aferição do carbono inorgânico (CI) em uma concentração de 1000 mgCL^{-1} partindo-se da dissolução de 3,50 g de bicarbonato de sódio - previamente seco em dessecador por 2 h, e 4,41 g de carbonato de sódio previamente seco em estufa durante um tempo de 1 h ($280^\circ - 290^\circ \text{ C}$). Após resfriamento do Na_2CO_3 em dessecador, as duas massas foram transferidas para um balão volumétrico de 1 L. Logo após a preparação das soluções-estoque, as respectivas curvas de

calibração para a determinação do COT das amostras foram obtidas ($COT = CT - CI$), partindo-se da diluição das soluções-estoque.

Para as medidas no Analisador de Carbono Orgânico Total, alíquotas de glifosato fotodegradadas foram colocadas no compartimento de amostras. Sendo então, introduzidas automaticamente uma a uma no tubo de combustão do aparelho, onde são aquecidas a uma temperatura de 680°C . O gás de arraste (O_2), flui a uma taxa de 150 mL min^{-1} , conduz as amostras para o tubo de combustão, carregando os produtos de combustão para um desumidificador eletrônico, onde os mesmos são resfriados e desidratados. O gás, então, carrega os produtos da combustão através de um tubo onde o cloro e outros halogênios são removidos. Finalmente, o gás de arraste carrega os produtos de combustão da amostra para uma célula de infravermelho não-dispersivo onde o CO_2 é detectado.

3.2.4 Avaliação da fotodegradação do glifosato

A fotocatalise do glifosato comercial foi realizada com uso das reações de Fenton e foto-Fenton. Os ensaios possibilitaram avaliar alguns parâmetros e assim estimar as melhores condições de sua fotodegradação.

3.2.4.1 Ensaios de fotodegradação com adição inicial de somente Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ou adição inicial de ambos, Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e Fe^{3+} ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)

A quantidade total de peróxido de hidrogênio utilizada nos ensaios foi de 2 mL ($0,5 \text{ mL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 50%). Os ensaios seguiram os seguintes parâmetros:

- Adição inicial de $15,0 \text{ mgL}^{-1}$ de Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$);
- Adição inicial de $7,5 \text{ mgL}^{-1}$ de Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e $7,5 \text{ mgL}^{-1}$ de Fe^{3+} ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) totalizando $15,0 \text{ mgL}^{-1}$ de ferro solúvel.

As demais condições experimentais de fotodegradação seguiram os tópicos 3.2.1 e 3.2.2.

3.2.4.2 Avaliação da influência da concentração $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na mineralização do glifosato comercial

A quantidade total de peróxido de hidrogênio utilizada em todos os ensaios foi de 2 mL ($0,5 \text{ mL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 50%). Para avaliar a concentração de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ foi utilizado trabalho anterior como referência (SOUZA, 2004). Os ensaios estão citados a seguir.

- $5,0 \text{ mgL}^{-1}$ de Fe^{2+} e $5,0 \text{ mgL}^{-1}$ de Fe^{3+}
- $10,0 \text{ mgL}^{-1}$ de Fe^{2+} e $10,0 \text{ mgL}^{-1}$ de Fe^{3+}
- $20,0 \text{ mgL}^{-1}$ de Fe^{2+} e $20,0 \text{ mgL}^{-1}$ de Fe^{3+}
- $40,0 \text{ mgL}^{-1}$ de Fe^{2+} e $40,0 \text{ mgL}^{-1}$ de Fe^{3+}
- $50,0 \text{ mgL}^{-1}$ de Fe^{2+} e $50,0 \text{ mgL}^{-1}$ de Fe^{3+}

As demais condições experimentais de fotodegradação seguiram os tópicos 3.2.1 e 3.2.2.

3.2.4.3 Avaliação da influência da concentração do oxalato de potássio na mineralização do glifosato comercial

Para realizar ensaios na presença de oxalato de potássio ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$), seguiram-se os seguintes parâmetros: $15,0 \text{ mgL}^{-1}$ de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e 2,0 mL ($0,5 \text{ mL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 50%) de peróxido de hidrogênio. Para se avaliar a concentração de oxalato de potássio baseou-se em trabalhos anteriores (BALMER e SULZBERGER, 1999; SOUZA, 2004). As concentrações de oxalato de potássio utilizadas são citadas a seguir:

- $37,5 \text{ mgL}^{-1}$
- $75,0 \text{ mgL}^{-1}$
- $131,25 \text{ mgL}^{-1}$
- $187,5 \text{ mgL}^{-1}$
- $281,25 \text{ mgL}^{-1}$
- $375,0 \text{ mgL}^{-1}$

As demais condições experimentais de fotodegradação seguiram os tópicos 3.2.1 e 3.2.2.

3.2.4.4 Avaliação da influência da concentração do peróxido de hidrogênio na mineralização do glifosato comercial

O volume de peróxido de hidrogênio adicionado (50 % m/v) na fotodegradação do glifosato foi avaliado. Para avaliar a concentração de peróxido de hidrogênio foi utilizado trabalho anterior como referência (SOUZA, 2004). Realizaram-se os seguintes ensaios:

- 1,0 ml de H_2O_2 ($0,250 \text{ mL}^{-1}$)
- 1,5 ml de H_2O_2 ($0,375 \text{ mL}^{-1}$)
- 2,0 ml de H_2O_2 ($0,50 \text{ mL}^{-1}$)
- 2,5 ml de H_2O_2 ($0,625 \text{ mL}^{-1}$)
- 3,0 ml de H_2O_2 ($0,750 \text{ mL}^{-1}$)

Para cada ensaio, foram adicionados $15,0 \text{ mgL}^{-1}$ de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e $187,5 \text{ mgL}^{-1}$ de oxalato de potássio. As demais condições experimentais de fotodegradação seguiram os tópicos 3.2.1 e 3.2.2.

3.2.4.5 Ensaios de fotodegradação do glifosato comercial utilizando Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e Fe^{3+} ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) e adição de oxalato de potássio

Ensaios com e sem a presença de oxalato de potássio foram realizados, seguindo os tópicos a seguir:

- $15,0 \text{ mgL}^{-1}$ de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e 2,0 mL de H_2O_2 .
- $15,0 \text{ mgL}^{-1}$ de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, 2,0 mL de H_2O_2 e $187,5 \text{ mgL}^{-1}$ de oxalato de potássio.

As demais condições experimentais de fotodegradação seguiram os tópicos 3.2.1 e 3.2.2.

3.2.5 Acompanhamento da mineralização do glifosato utilizando HPLC – UV (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)

A análise foi realizada com o intuito de monitorar a fotodegradação da matéria orgânica presente no glifosato comercial. Além disso, a concentração do glifosato foi determinada ao longo de sua fotodegradação.

As condições experimentais adotadas foram:

A. Condições cromatográficas

- Comprimento de onda (λ): 195 nm;
- Volume de injeção: 20 μL ;
- Modo de eluição: sistema isocrático;
- Fase móvel: solução tampão de fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$) em $\text{pH} = 2,1$;
- Vazão: 2,0 mL min^{-1} .

B. Preparo da fase móvel

Dissolveu-se 0,8437 g de KH_2PO_4 em 960 mL de água deionizada. Adicionou-se 40 mL de metanol e misturou até a completa dissolução do sal. Ajustou-se o pH para 2,1 com H_3PO_4 . Após isso, filtrou-se a fase móvel em sistema a vácuo, com membrana Millipore de 45 μm e transferindo-a para frasco âmbar.

C. Preparo da solução estoque padrão de glifosato

Pesou-se 5,0 mg do padrão de glifosato em um becker. Este foi diluído em solução tampão (fase móvel) e transferido para balões volumétricos de 50,0 mL, aferindo o volume com a solução tampão. Ao final, obteve-se uma solução estoque de concentração de 100,0 mgL^{-1} . A partir dessa solução foi preparada a curva de calibração (ver apêndice) com variação de concentração de 10,0 a 100,0 mgL^{-1} .

Foi realizado o monitoramento da redução de matéria orgânica e concentração de glifosato para os seguintes ensaios fotoquímicos:

- 15,0 mgL^{-1} de Fe^{2+} , 2,0 mL de H_2O_2
- 15,0 mgL^{-1} de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, 2,0 mL de H_2O_2
- 15,0 mgL^{-1} de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, 2,0 mL de H_2O_2 e 187,5 mgL^{-1} de oxalato de potássio.

As demais condições experimentais (tempo de fotólise, temperatura, pH e preparo de solução) de fotodegradação seguiram os tópicos 3.2.1 e 3.2.2.

3.2.6 Ensaios de fotodegradação solar do glifosato comercial

O reator CPC utilizado, localizado no LAFOT, possui 10 tubos de borossilicato com 1,25 m de comprimento e 32 mm de largura, conectados em série e dispostos sob superfícies refletoras, em formato de involuta, de alumínio anodizado. A área de irradiação foi construída com inclinação de 19° (latitude de Uberlândia – MG). O reator possui superfície coletora de $1,62 \text{ m}^2$, volume efetivo de reação de 10,0 L (tempo de residência de 0,3 min) e volume total do tanque, de 140,0 L. Uma bomba centrífuga de 0,5 CV permite a circulação do efluente com vazão de $2,0 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ (DUARTE, 2005). A Figura 13 ilustra o reator CPC utilizado.

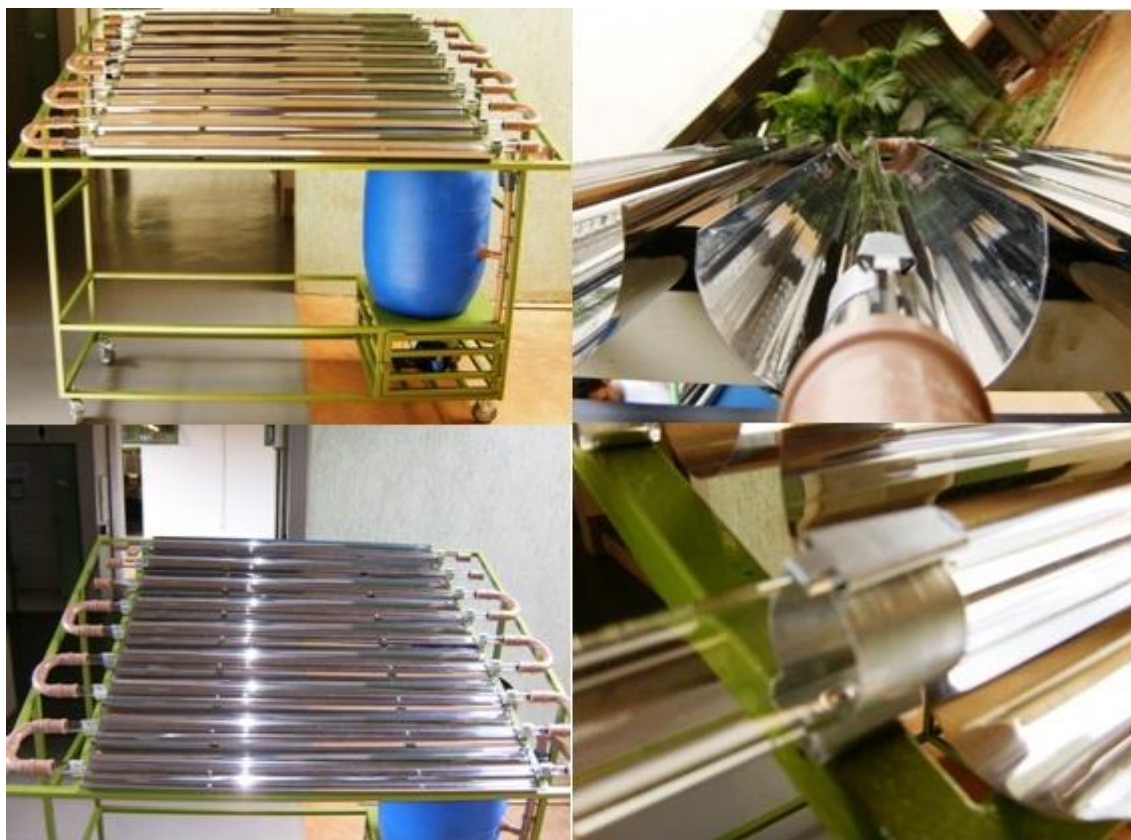


Figura 14. Reator CPC utilizado, localizado no Laboratório de Fotoquímica – UFU.

Os ensaios de fotodegradação solar foram realizados com o auxílio do reator CPC. As amostras de glifosato comercial foram fotodegradadas, utilizando as condições

experimentais adotadas foram volume de 50,0 L de efluente modelo, $15,0 \text{ mgL}^{-1}$ de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ($7,5 \text{ mgL}^{-1}$ cada), $0,5 \text{ mL}^{-1}$ (25 mL) H_2O_2 , pH $2,8 \pm 0,2$ e $187,5 \text{ mgL}^{-1}$ de oxalato de potássio, de acordo com as melhores condições experimentais avaliadas em laboratório

A irradiância solar incidente sobre os tubos do CPC é medida com o auxílio de um radiômetro acoplado a um detector de UV – A. O equipamento mede e soma toda irradiância que incide sobre o detector fornecendo valores em termos de dose (kJm^{-2}). O monitoramento da dose acumulada possui grande importância, já que a irradiância solar se altera segundo o ponto geográfico, e parâmetros como altitude, nebulosidade, estação do ano, etc. O monitoramento das reações fotocatalíticas solares em termos de tempo não é, portanto, uma via representativa e confiável, já que neste caso os parâmetros citados anteriormente não são considerados.

No decorrer da fotólise, as amostras foram coletadas em intervalos de 100 kJm^{-2} até alcançar uma dose acumulada de 800 kJm^{-2} .

3.2.7 Ensaios de toxicidade com sementes de alface (*Lactuca sativa*)

As sementes de alface utilizadas foram gentilmente cedidas pela empresa Eagle Sementes. Tomou-se o cuidado de selecionar amostras que não foram expostas a nenhum tratamento prévio ou qualquer substância que pudesse interferir nos resultados.

Os ensaios de germinação foram realizados nas dependências do Laboratório de Sementes do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Uberlândia.

Para realizar os ensaios de germinação, os recipientes (Germ Box[®]) foram lavados e devidamente esterilizados. Foram utilizados também papéis de filtro esterilizados, sendo posteriormente adicionados aos pares em cada recipiente. A influência de diferentes parâmetros na germinação de sementes de alface foi avaliada utilizando-se as seguintes amostras:

- Solução com mistura de íons Fe^{2+} (sulfato ferroso) e Fe^{3+} (sulfato férrico), $3,67 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ ($7,5 \text{ mgL}^{-1}$) e $4,83 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ ($7,5 \text{ mgL}^{-1}$) respectivamente;
- Solução de oxalato de potássio, $1,13 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ ($187,5 \text{ mgL}^{-1}$);
- Solução de glifosato comercial, $2,366 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ (100 mgL^{-1});
- Alíquota coletada após 60 min de fotocatalise do glifosato comercial;

- Alíquota coletada após 120 min de fotocatalise do glifosato comercial.

As 3 primeiras amostras referem-se às condições experimentais utilizadas na fotólise do glifosato comercial. As duas últimas são amostras obtidas após a fotocatalise do glifosato comercial. Considerou-se a amostra de 120 min como resultado do final do tratamento. Seu pH foi ajustado para 7,0 visando o descarte futuro.

Todos os ensaios de germinação foram realizados em quadruplicata. Em cada caixa foram adicionados 16 mL de cada amostra (no caso da amostra de controle, foi utilizada água deionizada).

Um total de 25 sementes de alface foram distribuídas por recipiente, que foi em seguida tampado, identificado e levado a uma estufa germinadora previamente ajustada à temperatura de 22 °C. O ensaio foi realizado na ausência de luz e o tempo total de incubação foi de 5 dias (120 h).

Ao final do tempo de incubação, os recipientes contendo as amostras foram retirados da estufa germinadora para a avaliação da quantidade de sementes que germinou. Para o caso das amostras em solução de glifosato comercial, alíquota após 60 minutos e alíquota após 120 minutos de fotólise, também foram feitas as medidas de crescimento de radícula (caule).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação da fotodegradação do glifosato

4.1.1 Ensaios de fotodegradação com adição inicial de somente Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ou adição inicial de ambos, Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e Fe^{3+} ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)

A temperatura do meio reacional foi adotada como sendo em torno de 40 °C. Resultados anteriores mostram não haver necessidade de utilizar temperaturas mais elevadas para promover a iniciação e propagação das reações de Fenton (MACHADO, 2004; SOUZA, 2006). Isso é uma vantagem, já que a região do Triângulo Mineiro apresenta altos índices de insolação em praticamente todo o ano, o que faz com que esta temperatura seja facilmente alcançada em ensaios de fotocatalise solar, empregando reator CPC (MACHADO, 2004; SOUZA, 2004).

Através da avaliação de influência de temperatura, estimou-se a energia de ativação aparente desses processos como sendo igual a 20,8 kJmol⁻¹, valor que justifica um processo de degradação por um mecanismo preponderantemente radicalar (MACHADO, 2004; SOUZA, 2006).

Com relação à cinética de mineralização, considerando que a concentração de radicais OH (como principal espécie reativa gerada) deva alcançar rapidamente um regime estacionário durante o processo fotocatalítico, a lei de velocidade para o processo de degradação foi tratado como sendo de pseudo-primeira ordem (BALL, 2006).

Como a degradação da matéria orgânica (C) foi monitorada em termos de medidas as Equações a seguir irão demonstrar como a estimativa de constante de velocidade aparente, k_{ap} .



$$-\frac{d[\text{COT}]}{dt} = k[\text{COT}] [\text{HO}\cdot] \quad (\text{Eq. 1})$$

$$-\frac{d[\text{COT}]}{dt} = k_{ap}[\text{COT}] \quad (\text{Eq. 2})$$

$$-(\ln [\text{COT}] - \ln [\text{COT}]_0) = k_{ap}t \quad (\text{Eq. 3})$$

$$-\ln [\text{COT}]_R = k_{ap}t \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde $[COT]$ = Teor de carbono orgânico total da matéria orgânica presente, $[\bullet OH]$ = concentração de radical OH, P = produtos, v é a velocidade da reação, k é a constante de velocidade para a reação, k_{ap} é a constante de velocidade aparente ($k_{ap} = k [\bullet OH]$) e COT_0 é a medida de carbono orgânico total da amostra inicial e $COT_R = COT/COT_0$.

A avaliação do efeito da combinação de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} contribuiu para confirmar a sua eficácia também na mineralização do glifosato comercial. A reação de Fe^{2+} com peróxido é influenciada pela temperatura (Fenton térmica) – reação 2, pag. 14, enquanto que reação do Fe^{3+} com água é influenciada por radiação UV – A (foto-Fenton). Neste último processo, o complexo $Fe(OH)^{2+}$ é formado, o qual dá origem ao radical hidroxila – reações 9 e 10, pag. 17 (YOON, 2001; SOUZA, 2004; PIGNATELLO, 2006).

O efeito da combinação dos íons Fe^{2+}/Fe^{3+} , H_2O_2 e oxalato de potássio foram avaliados a seguir, com o objetivo de encontrar as melhores condições de fotodegradação da matéria orgânica que constitui o glifosato comercial.

A combinação dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} resultou em efeito sinérgico, favorecendo o processo como um todo, como mostra a Figura 15.

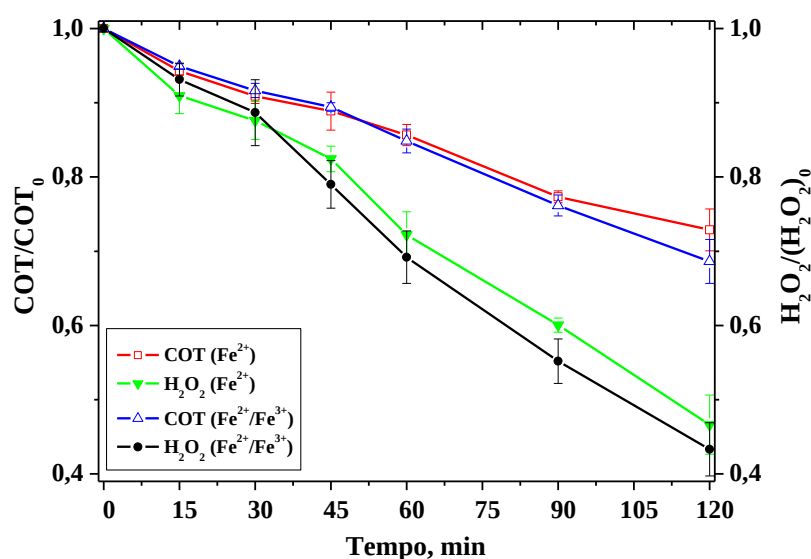


Figura 15. Fotodegradação do glifosato comercial sob diferentes condições. Condições: glifosato = $100,0 \text{ mgL}^{-1}$, $Fe^{2+} = 15,0 \text{ mgL}^{-1}$ ou $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 15,0 \text{ mgL}^{-1}$, $H_2O_2 = 0,5 \text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ \text{C}$, $pH = 2,8 (\pm 0,2)$.

Quando se efetuou a fotodegradação com a associação Fe^{2+}/Fe^{3+} , obteve-se uma redução de 31,26 % no COT e 56,68 % no conteúdo de H_2O_2 inicialmente adicionado para atuar como ‘reservatório de radicais’. Já na fotodegradação utilizando-se apenas íons Fe^{2+} ,

observou-se uma redução menor no COT (27,14 % - cerca de 13% menor) para uma redução aproximadamente equivalente (53,36 %) no conteúdo de H_2O_2 inicialmente adicionado, o que sugere uma menor eficiência neste processo frente ao outro.

A adição simultânea dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} aparentou uma pré-disposição de maior para uma eficiência na redução do COT. Ao serem adicionados ambos os íons, as reações de Fenton e foto-Fenton se iniciam simultaneamente, o que resulta em um consumo mais eficiente do H_2O_2 adicionado, com boa produção de radicais $\bullet\text{OH}$ (reações 2, 9 e 10). Esse efeito sinérgico pode manter constante a concentração de $\bullet\text{OH}$ assim como das espécies fundamentais para o andamento eficiente do processo (Fe^{+3} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ e Fe^{2+}) durante todo seu andamento (MACHADO, 2004). Trabalhos anteriores têm apresentado tendências muito similares para o uso combinado dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} (MACHADO, 2004; DUARTE, 2005; SOUZA, 2006; JIANG, 2010). No entanto, ao avaliar a cinética de mineralização do glifosato comercial, o efeito sinérgico dos íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ será mais bem visualizado, como mostra a Figura 16.

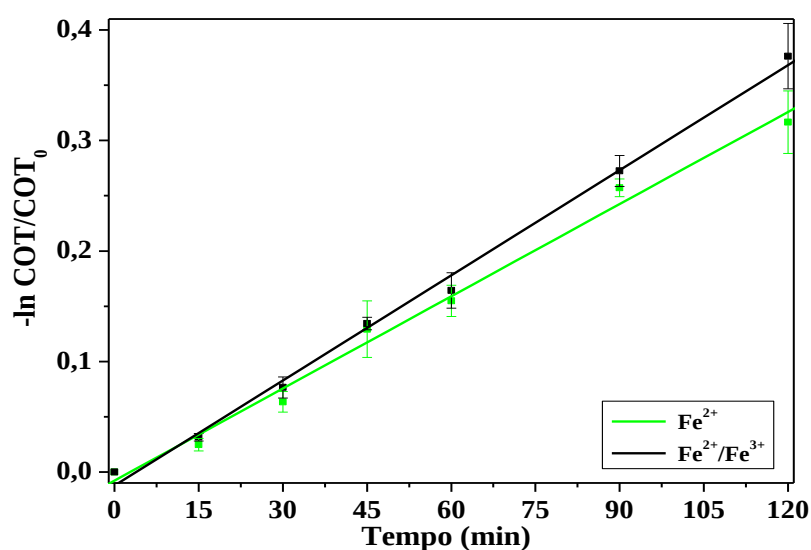
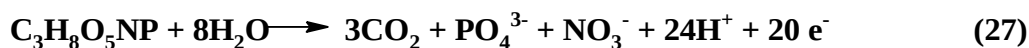


Figura 16. Cinética de mineralização (com base nos resultados obtidos da Figura 15) da matéria orgânica presente em solução de glifosato comercial. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$; $r = 0,9978$ e Fe^{2+} ; $r = 0,9955$.

Resultados obtidos através da Figura 16 mostraram que a constante de velocidade aparente para a degradação foi igual a $2,78 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ quando se utilizou somente Fe^{2+} , enquanto que com a associação $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ alcançou-se uma velocidade de degradação igual a $3,17 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ – cerca de 14% maior. Comprovando assim a tendência maior para o uso simultâneo de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

É evidente que o favorecimento na redução do COT implicou no consumo específico do glifosato, o que pode ser mais bem monitorado através de medidas de fosfato inorgânico dissolvido. A mineralização do glifosato resulta em produtos específicos, conforme retrata a Reação 27 (NETO e ANDRADE, 2009):



Os resultados das medidas de fosfato inorgânico dissolvido são apresentados na Figura 17.

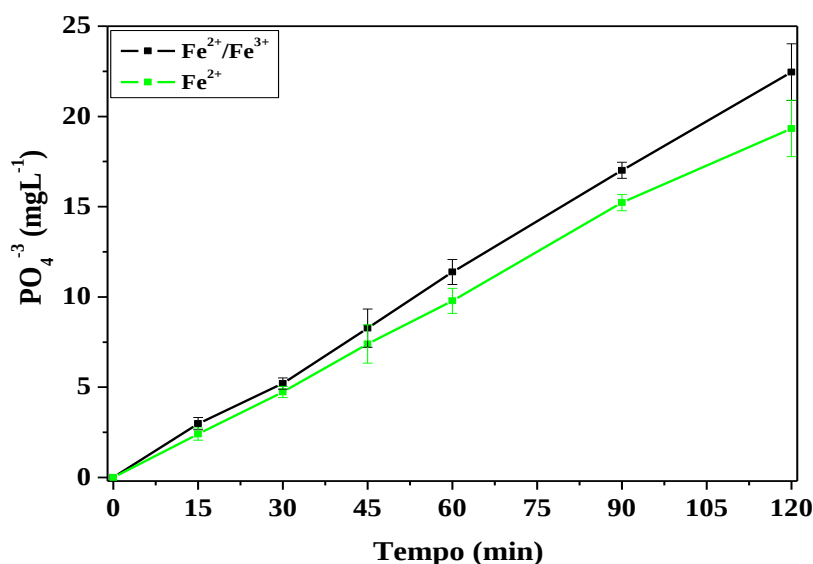


Figura 17. Variação de concentração de fosfato inorgânico dissolvido em relação ao tempo na degradação do glifosato comercial. Condições: glifosato = $100,0 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{Fe}^{2+} = 15,0 \text{ mgL}^{-1}$ ou $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 15,0 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5 \text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 2,8 (\pm 0,2)$.

Ensaios de fotodegradação que utilizaram a combinação $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Reação de Fenton e foto-Fenton com adição combinada de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) obtiveram desempenho melhor do que utilizando somente Fe^{2+} (Reação de Fenton e foto-Fenton com adição inicial de somente Fe^{2+}). Os resultados apresentados na Figura 17 mostram que na fotólise utilizando apenas o íons Fe^{2+} , ao final resultou em $19,33 \text{ mgL}^{-1}$, de fosfato enquanto que utilizando a combinação de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ o resultado foi de $22,45 \text{ mgL}^{-1}$ em 120 minutos de reação, o que implica em uma mineralização cerca de 16 % superior.

Com base na concentração de glifosato (teórica) deveria ser formado no máximo 56,2 mgL⁻¹ de fosfato, na prática utilizando o sistema combinado Fe²⁺/Fe³⁺ obteve-se 22,45 mgL⁻¹, ou seja, o rendimento da reação foi de aproximadamente 40 %.

4.1.2 Avaliação da influência da concentração inicial da combinação Fe²⁺/Fe³⁺ na mineralização do glifosato comercial

Tendo definido que a combinação de íons Fe²⁺/Fe³⁺ é mais viável na promoção da fotodegradação do glifosato comercial, torna-se importante avaliar a melhor concentração dessas espécies, de modo a aperfeiçoar o processo (SOUZA, 2006). A adequada avaliação das dosagens adequadas tende a garantir que as reações de Fenton e foto-Fenton alcancem o maior desempenho possível na fotodegradação de matéria orgânica. No entanto, deve-se procurar sempre o equilíbrio entre essa concentração e as normas ambientais vigentes para o descarte do efluente (MACHADO, 2004; SOUZA, 2004; SOUZA, 2006).

Considerou-se neste trabalho apenas a relação de massas 1:1 entre os íons Fe²⁺/Fe³⁺. Já que proporções diferentes foram avaliadas em trabalho anterior (SOUZA, 2004). A Tabela 6 apresenta as constantes de velocidade aparentes para a mineralização do glifosato comercial.

Tabela 6. Constantes de velocidade aparentes (k_{ap}) determinadas para diferentes concentrações do par Fe²⁺/Fe³⁺. A relação de massas entre os íons metálicos foi mantida em 1:1.

Fe ²⁺ /Fe ³⁺ (mgL ⁻¹)	$k_{ap} \times 10^{-3}$ (min ⁻¹)
10	1,99
20	3,02
40	4,99
60	5,40
80	5,28
100	5,87

Observa-se que após 40 mgL⁻¹ a constante de velocidade aparente passou a variar a uma taxa cada vez menor, logo tendendo a ficar constante (Figura 18).

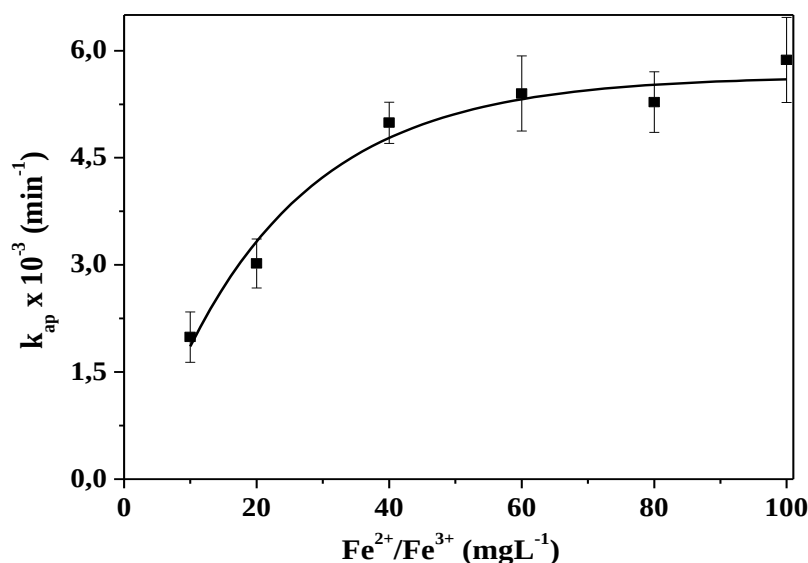


Figura 18. Relação entre k_{ap} estimados pelo monitoramento da redução de COT e concentração de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ para ensaios de fotodegradação de glifosato comercial pelo processo de Fenton e foto-Fenton Condições: glifosato = $100,0 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5 \text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2)^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 2,8 (\pm 0,2)$.

A razão para esse comportamento é que, a partir de certa concentração, um excesso nos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} tende a limitar o processo fotocatalítico que leva à mineralização. O excesso de Fe^{2+} em meio aquoso, por exemplo, compete com a matéria orgânica pelos $\text{HO}\bullet$, a uma taxa muito elevada, próxima do limite difusional, conforme apresentado na reação 3 (pag. 15). Já o excesso de íons Fe^{3+} tende a reagir com o peróxido de hidrogênio, resultando em espécies menos reativas, como o radical $\text{HO}_2\bullet$ conforme a reações 4 e 5, pag. 15 (DE LAAT e GALLARD, 1999; PÉREZ, 2002).

Outro problema que deve ser evitado é a turbidez do meio reacional, que pode ser induzida pelo excesso de íons ferro, o que tende a causar um ‘efeito filtro’, dificultando a passagem de luz e influenciando diretamente a eficiência das reações foto-Fenton (RODRIGUEZ, 2002; SOUZA, 2006). No entanto, dado o elevado valor da constante de velocidade apresentada na reação 3 (pag. 15), a concentração inicial de Fe^{2+} é o fator mais preocupante se o objetivo é elevar o desempenho da degradação.

Contrariando o que foi exposto acima, alguns pesquisadores tem proposto como vantajoso o uso de altas concentrações íons ferro no meio reacional para promover as reações de Fenton e foto-Fenton (PEREIRA e FREIRE, 2005; KIMA, 2008). No entanto, caso a concentração de ferro no efluente tratado esteja acima dos limites definidos pelo CONAMA é possível que seja necessária uma etapa adicional, pós-tratamento do efluente,

para a separação do excedente por precipitação o que, em alguns casos, pode influenciar nos custos de aplicação. Assim, é claro que é sempre preferível selecionar uma menor concentração, contornando a necessidade de tratamento adicional para a remoção do ferro adicionado (LAPERTOT, 2006; FARRE, 2008). No presente trabalho, optou-se por trabalhar com a quantidade máxima permitida de ferro solúvel em efluentes, de acordo com a legislação ambiental estabelecida pelo CONAMA (BRASIL, 2008), que é de 15 mgL⁻¹.

4.1.3 Avaliação da influência da concentração do oxalato de potássio na mineralização do glifosato comercial

Estudos prévios sugerem que a presença de oxalato nas reações de Fenton e foto-Fenton tendem a contribuir para aumentar o potencial de geração de radicais OH. Isso acontece pelo considerável aumento do rendimento quântico da reação em virtude da formação de certos complexos formados entre o oxalato e o Fe³⁺ (LEE, 2003; SOUZA, 2004; SALEM, 2009).

No entanto, quando em excesso, o oxalato tende a reduzir a eficiência do processo fotocatalítico, já que também pode formar complexos com o radical OH, suprimindo sua ação (LEE, 2003; CHEN, 2007; SALEM, 2009). O efeito prejudicial à fotodegradação do glifosato comercial causado pelo excesso de oxalato no meio reacional é causado pelo consumo de radicais OH, conforme apresentado nas reações 28 e 29 (BALMER e SULZBERGER, 1999; VARELA e TIEN, 2003):



As constantes de velocidade apresentadas junto às reações 28 e 29 são típicas de processos de transferência de elétrons (BALMER e SULZBERGER, 1999; VARELA e TIEN, 2003).

Para evitar prejuízos ao processo, o efeito da adição de diferentes concentrações de oxalato foi avaliado durante a degradação do glifosato e coadjuvantes, considerando-se a condição de concentração Fe²⁺/Fe³⁺ (15 mgL⁻¹). Com os resultados obtidos, foram estimadas as constantes aparentes de velocidade (k_{ap}) a partir dos dados de COT, e

monitorou-se a formação de fosfato inorgânico dissolvido. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para a mineralização.

Tabela 7. Constantes de velocidade aparentes estimadas pelo monitoramento da redução de COT para diferentes concentrações de oxalato de potássio.

$K_2C_2O_4$ (mgL ⁻¹)	$k_{ap} \times 10^{-3}$ (min ⁻¹)
37,5	4,01
75,0	4,93
131,3	5,91
187,5	7,30
281,3	7,91
375,0	8,47

Nota-se que a constante de velocidade aparente foi significativamente influenciada pela adição de oxalato ao meio reacional. No entanto, observa-se, porém, que a taxa de degradação tende a um platô a partir de uma concentração de 187,5 mgL⁻¹ de oxalato de potássio (Figura 19), sugerindo um ganho muito pequeno de eficiência do processo fotocatalítico a partir desse ponto.

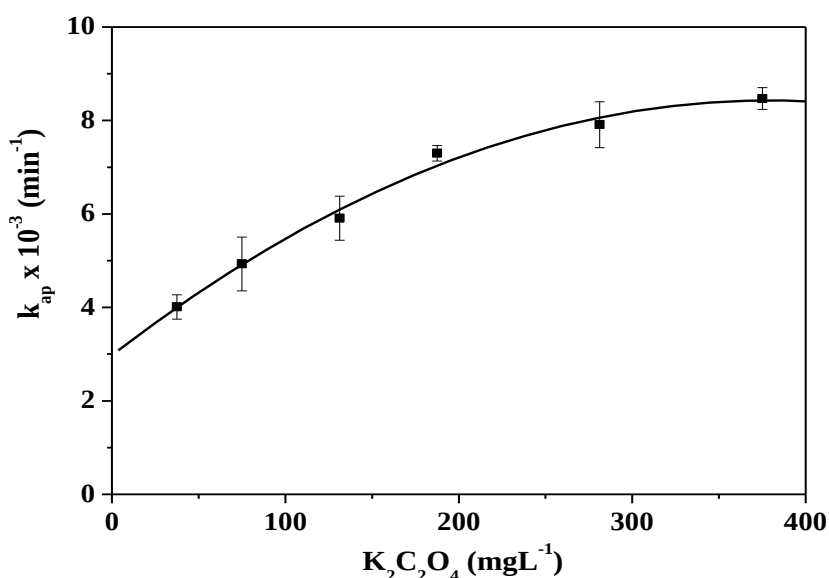


Figura 19. Relação entre as k_{ap} estimadas e a concentração de oxalato de potássio adicionado no início do processo Fenton e foto-Fenton. Condições: glifosato = 100 mgL⁻¹, Fe^{2+}/Fe^{3+} = 15 mgL⁻¹, H_2O_2 = 0,5 mL⁻¹, T = 40,0 (±2) °C, pH = 2,8 (±0,2).

Como o oxalato de potássio contribui para o aumento de carga orgânica, monitorou-se a formação de fosfato inorgânico dissolvido – indicativo direto da mineralização do glifosato neste caso. A Figura 20 apresenta o monitoramento da formação de fosfato inorgânico nessas reações.

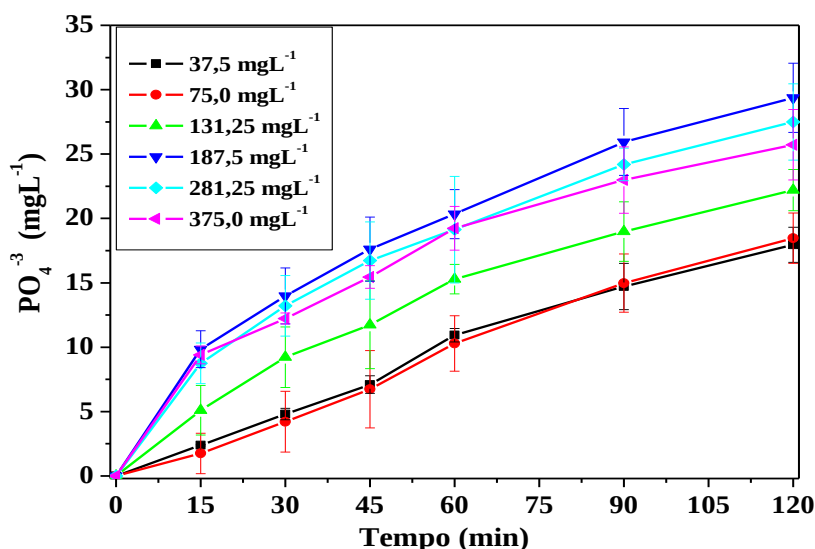


Figura 20. Formação de fosfato inorgânico dissolvido durante fotodegradação do glifosato comercial. Condições: glifosato = 100 mgL^{-1} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 15 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5 \text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 2,8 (\pm 0,2)$.

O resultado apresentado na Figura 20 sugere que a mineralização do glifosato foi realmente beneficiada pela adição de oxalato de potássio. Pode-se notar que o melhor resultado foi obtido na concentração de $187,5 \text{ mgL}^{-1}$ de oxalato de potássio. Os ensaios realizados com a concentração de oxalato acima desse valor apresentaram uma redução na eficiência de mineralização específica do glifosato (Tabela 8). Em outras palavras, a mineralização do glifosato foi efetivamente melhorada pela adição do oxalato, comparando-se com o resultado obtido sem a presença de oxalato, $22,45 \text{ mgL}^{-1}$ sua influência se torna mais evidente. Os motivos que influenciaram a redução na mineralização do glifosato são os mesmos apresentados pelas reações 28 e 29 e discutidos em seguida.

Tabela 8. Formação de fosfato inorgânico dissolvido obtido após 120 min de fotólise do glifosato comercial pelo processo Fenton e foto-Fenton.

$K_2C_2O_4$ (mgL ⁻¹)	PO_4^{3-} (mgL ⁻¹)
37,5	17,83
75,0	18,47
131,3	22,20
187,5	29,37
281,3	27,49
375,0	25,72

Deve-se ressaltar ainda que os complexos de oxalato com Fe^{3+} podem absorver energia em uma faixa de comprimento de onda de 250 a 500 nm, o que possibilita um melhor aproveitamento de componentes da radiação solar, tendendo a reduzir dispêndios com energia. Tem-se demonstrado a viabilidade do uso de ferrioxalato na fotodegradação de matéria orgânica, inclusive na degradação de agrotóxicos (BOLTON, 1996; BALMER e SULZBERGER, 1999; MAZELLIER e SULZBERGER, 2001; LEE, 2003; SOUZA, 2004; CHEN, 2007).

4.1.4 Avaliação da influência da concentração do peróxido de hidrogênio na fotodegradação do glifosato comercial

O peróxido de hidrogênio é uma fonte bastante apropriada de espécies reativas. Sua presença no meio reacional é efetivamente responsável pela geração de radicais OH, espécie crucial para degradar a matéria orgânica nos processos Fenton. Baixas concentrações de peróxido tendem a não fornecer a quantidade necessária de radicais OH. Por outro lado, altas dosagens desse oxidante pode causar um decréscimo na eficiência de fotodegradação, já que o excesso acaba por atuar como supressor de radicais OH (EVGENIDOU, 2007; DONG, 2008).

O excesso de H_2O_2 no meio aquoso pode influenciar nas reações de recombinação de radicais OH (LEGRINI, 1993; CHEN e PIGNATELLO, 1997; MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2004; SOUZA, 2006), conforme mostrado nas reações 2 e 3 (pags. 14 e 15), e 30 – 32:



O H_2O_2 pode atuar como seqüestrador de radicais OH formando o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$) o qual apresenta um menor potencial de redução ($E^0 = 1,42 \text{ V}$ versus ENH) e também pode reagir com radicais OH. Além disso, o excesso de H_2O_2 reage muito rapidamente com os íons Fe^{2+} (Reação de Fenton – Reação 2) reduzindo sua concentração. Com a concentração de Fe^{2+} baixa em relação à de Fe^{3+} , a reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 (Reação 4, pag. 15) lenta comparada à decomposição de H_2O_2 na presença de Fe^{2+} (Reação 2, pag. 15), o comprometimento da eficiência é evidente (PIGNATELLO, 1992; LEGRINI, 1993; EVGENIDOU, 2007).

Sendo assim, a avaliação da concentração ótima de peróxido de hidrogênio como coadjuvante na promoção das reações de Fenton é fundamental para a produção de bons resultados de redução de carga orgânica e redução de desperdício de H_2O_2 (PATERLINI e NOGUEIRA, 2005a; PIGNATELLO, 2006; SOUZA, 2006). Embora tenha sido adotado, com base em trabalho anterior (SOUZA, 2004), a concentração de $0,5 \text{ mL}^{-1}$ a avaliação da concentração mais adequada de H_2O_2 para promover a fotodegradação do glifosato comercial foi realizada. Os resultados estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Constante de velocidade aparente para a degradação do glifosato comercial, estimadas em função da variação da concentração do peróxido de hidrogênio (50 % m/v).

$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (mLL}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{ap}} \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$
0,25	2,26
0,38	4,96
0,50	6,46
0,63	4,58
0,75	4,53

As constantes velocidade aparente estimadas com a redução de COT mostram um declínio após $0,5 \text{ mL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ conforme pode ser visualizado na Figura 21.

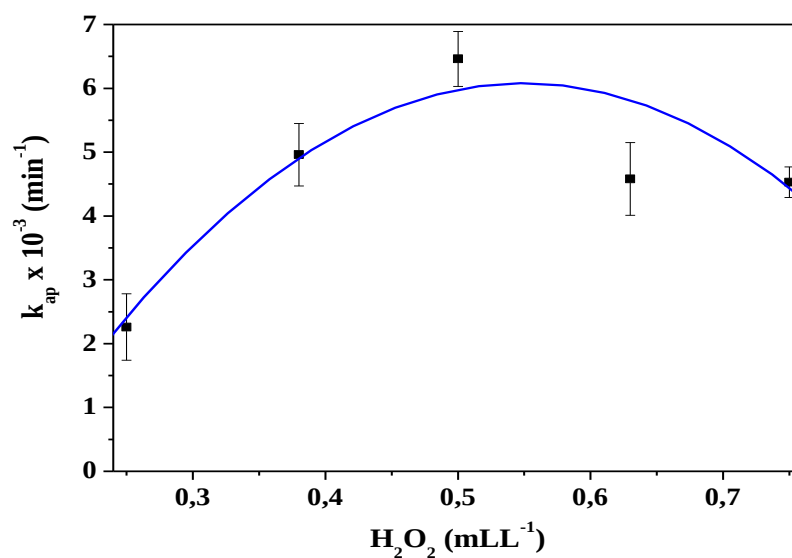


Figura 21. Relação entre k_{ap} , estimados com a redução de COT, e volume de H_2O_2 . Condições: glifosato = 100 mgL^{-1} , $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 15,0 \text{ mgL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ \text{ C}$, $pH = 2,8 (\pm 0,2)$, Oxalato de potássio $\text{mgL}^{-1} = 187,5 \text{ mgL}^{-1}$.

Os efeitos prejudiciais do excesso de H_2O_2 demandam, portanto, uma atenção especial para a escolha da concentração mais adequada. Os resultados apresentados pelas Figuras 22 e 23 demonstram o prejuízo causado pelo excesso de H_2O_2 sobre o desempenho da degradação do glifosato.

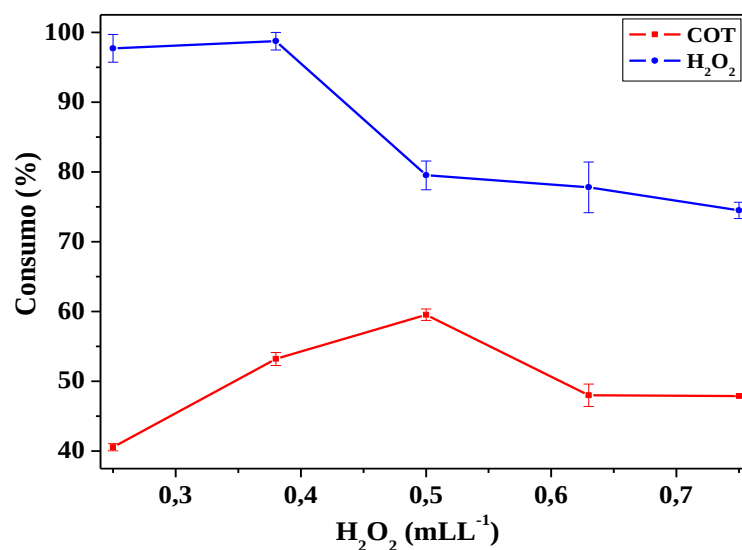


Figura 22. Avaliação da influência concentração de H_2O_2 na degradação do glifosato. Condições: glifosato = 100 mgL^{-1} , $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 15,0 \text{ mgL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ \text{C}$, $pH = 2,8 (\pm 0,2)$, Oxalato de potássio $\text{mgL}^{-1} = 187,5 \text{ mgL}^{-1}$.

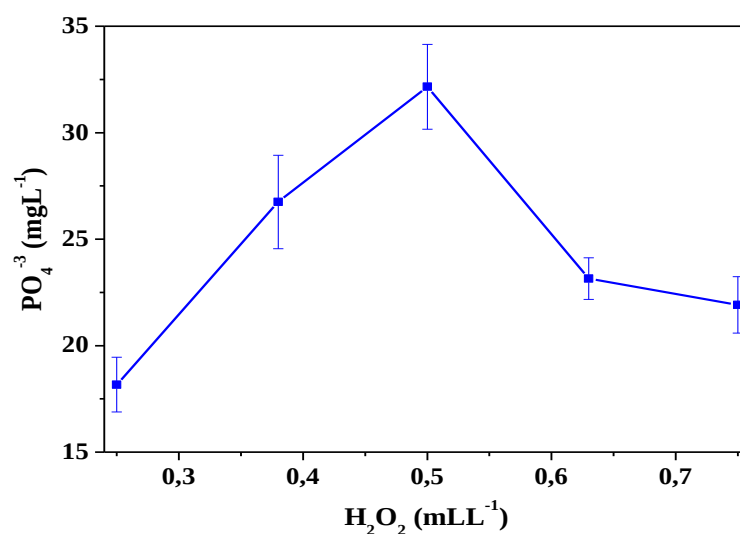


Figura 23. Avaliação da influência da concentração de H_2O_2 sobre a formação de fosfato inorgânico dissolvido, durante a fotodegradação do glifosato comercial. Condições: glifosato = 100 mgL^{-1} , $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 15,0 \text{ mgL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ \text{C}$, $pH = 2,8 (\pm 0,2)$, Oxalato de potássio $\text{mgL}^{-1} = 187,5 \text{ mgL}^{-1}$.

A Tabela 10 detalha os resultados obtidos.

Tabela 10. Resultados obtidos com a avaliação da concentração de H_2O_2 .

Resultados	H_2O_2 (mLL ⁻¹)				
	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
PO_4^{3-} (mgL ⁻¹)	18,17	26,75	32,16	23,14	21,91
Consumo de COT (%)	40,57	53,21	59,55	48,00	47,88
Consumo de H_2O_2 (%)	97,69	98,74	74,52	77,80	74,48

Percebe-se que acima da concentração de 0,5 mLL⁻¹ de peróxido de hidrogênio os resultados de COT, fosfato e H_2O_2 fugiram da tendência observada. Garantir a redução do excedente de peróxido de hidrogênio pode contribuir não somente com o processo fotocatalítico como também para redução de custos.

4.1.5 Ensaios de fotodegradação do glifosato comercial utilizando Fe^{2+} ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) e Fe^{3+} ($Fe_2(SO_4)_3$) e adição de oxalato de potássio

A fotoquímica dos complexos de Fe^{2+}/Fe^{3+} /Oxalato é estudada desde 1950 (PARKER, 1954). Entretanto, nos últimos anos, grande atenção tem sido dada ao seu uso na promoção de processos fotocatalíticos, sobretudo em fotocatalise ambiental (ZUO e HOIGNÉ, 1993; BOLTON, 1996; HISLOP e BOLTON, 1999; SOUZA, 2004; CHEN, 2007; DONG, 2008). Os complexos formados pela associação entre os íons $Fe(II)$ e $Fe(III)$ e o oxalato tendem a favorecer a absorção de radiação na região do UV e visível, tanto em termos de intensidade como em termos de ampliação da faixa de absorção (BARJA e SANTOS, 1998; LEE, 2003). A formação desses complexos não se limita apenas a isso: as reações fotoquímicas desencadeadas por esses complexos possuem rendimentos quânticos bastante elevados, muito superiores aos estimados para as reações de Fenton usuais, sobretudo o rendimento quântico de produção de radicais hidroxila.

A Figura 24 apresenta os espectros de absorção obtidos com diferentes soluções preparadas.

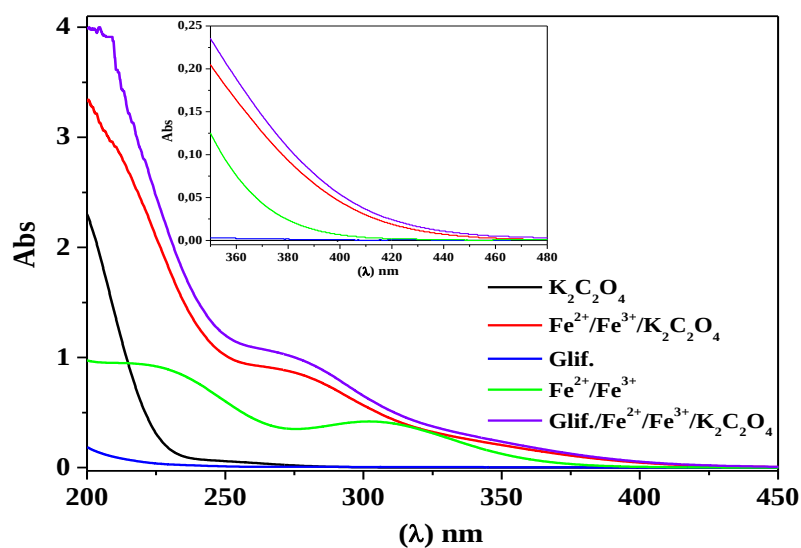


Figura 24. Espectros de absorção.

Observando os espectros 2 e 4, nota-se que adição de oxalato favoreceu consideravelmente a absorção na região do UV, estendendo a faixa de absorção da mistura para comprimentos de onda na região do visível, acima de 400 nm. Sabe-se que pela formação do complexo Fe^{3+} /oxalato pode-se estender a absorção até cerca de 500 nm (NOGUEIRA, 2007). Evidencia-se, ainda, que o glifosato (espectro 1) em combinação com o Fe(II) , Fe(III) e oxalato, tende a aumentar a intensidade de absorção. Trabalhos recentes sugerem a formação de um complexo Fe^{3+} /glifosato, com absorção máxima entre 200 nm e 250 nm (CHEN, 2007). Este complexo, quando irradiado por radiação UV sofre oxidação, via processo de transferência de carga entre o ligante (glifosato) e o metal (Fe^{3+}), gerando um radical orgânico mais suscetível à oxidação promovida pelo radical OH , o que deve favorecer a mineralização do glifosato (CIÉSLA, 2004) como mostra a Figura 25.

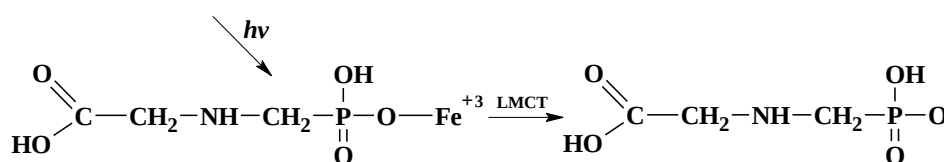


Figura 25. Etapa de degradação do glifosato (CIÉSLA, 2004).

A formação de complexos organometálicos pode favorecer as reações de foto-Fenton, pois com a ampliação da banda de absorção há a possibilidade de que mais íons Fe^{2+} sejam gerados em menor tempo, como mostram as reações 11 e 13, pags. 17 e 18. Além disso, outras reações paralelas tendem a favorecer a formação de mais íons Fe^{2+} ,

como sugerem as reações 14 e 16, pag.18. Os íons Fe^{2+} acabam por melhorar o desempenho das reações de Fenton, reação 2, pag.14.

A absorção em regiões próximas do visível torna interessante o uso de radiação solar para as reações de Fenton e foto-Fenton. Resultados confirmam o efeito positivo da adição de oxalato sobre a fotodegradação do herbicida 2,4-diclorofenoxiacético, em processos promovidos via reações de Fenton (LEE, 2003; SALEM, 2009). Além disso, como também citado anteriormente, além de favorecer a fotodegradação da matéria orgânica, o oxalato adicionado é totalmente mineralizado (LEE, 2003; NOGUEIRA, 2005). A Figura 26 mostra o ensaio de fotodegradação do oxalato sem a presença do glifosato.

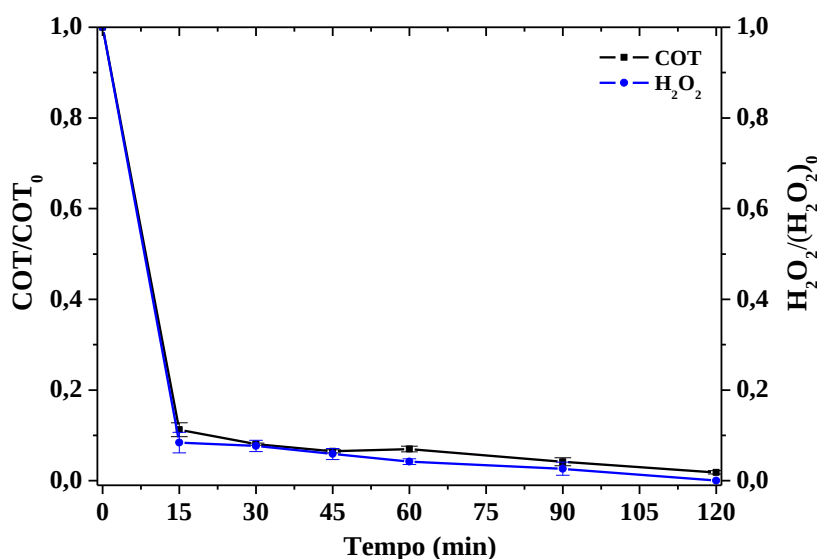


Figura 26. Fotodegradação do oxalato. Condições: $(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = 15 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5 \text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 2,8 (\pm 0,2)$, Oxalato de potássio $187,5 \text{ mgL}^{-1}$.

O resultado mostra a rápida fotodegradação e mineralização do oxalato presente no meio reacional, durante o processo fotocatalítico.

Em ensaios anteriores, comprovou-se que o efeito da adição do íon oxalato favoreceu não somente a redução de carga orgânica, como também a sua mineralização, confirmada pela a formação de fosfato inorgânico. A Figura 27 apresenta a fotodegradação do glifosato comercial, realizada com e sem oxalato.

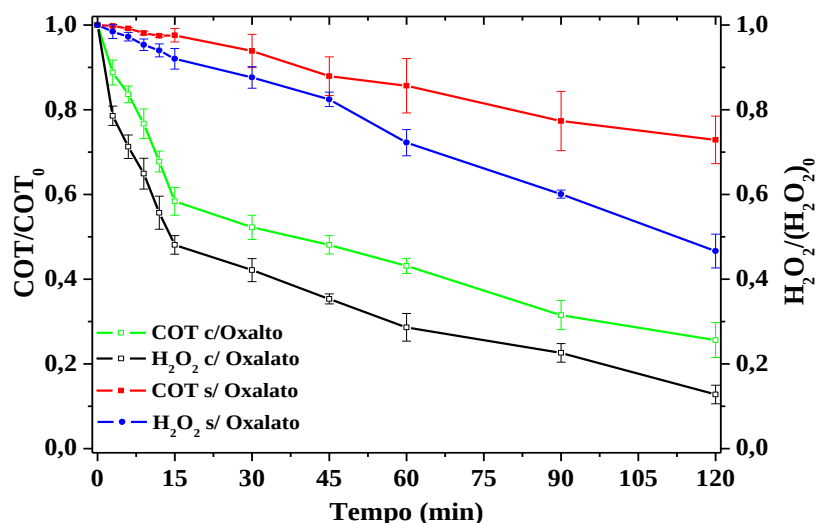


Figura 27. Fotodegradação do glifosato comercial. Condições: glifosato = 100 mgL^{-1} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 15 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5 \text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2)^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 2,8 (\pm 0,2)$, Oxalato de potássio $\text{mgL}^{-1} = 187,5 \text{ mgL}^{-1}$.

Os resultados mostram a influência positiva do oxalato na remoção de COT. Na presença de oxalato, a fotodegradação implicou em uma redução de 74,38 % no COT e 87,56 % no conteúdo de H_2O_2 , enquanto que na fotodegradação realizada na ausência de oxalato, obteve-se uma redução de 31,26 % no COT e 56,68 % no conteúdo de H_2O_2 . Comparando-se as eficiências de redução de COT com e sem oxalato, observou-se um aumento na eficiência de mineralização da matéria orgânica de 138 %, enquanto que o consumo do peróxido de hidrogênio adicionado foi por volta de 55 % maior, na presença de oxalato.

As cinéticas de mineralização do glifosato com e sem oxalato foram comparadas e as constantes de velocidades estimadas, como apresenta a Figura 28. Como a presença do oxalato apresentou forte influência na velocidade de mineralização, a fotodegradação do glifosato foi analisada em dois regimes diferentes, 0 – 15 minutos e 15 – 120 min.

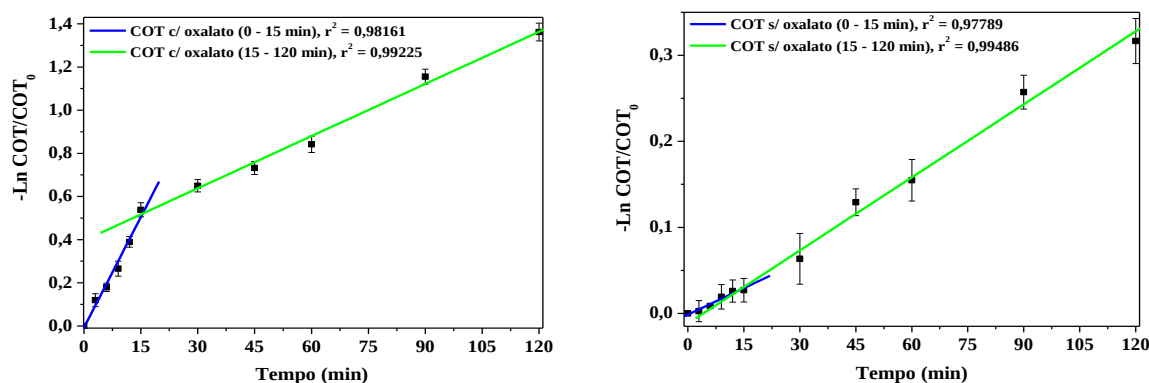


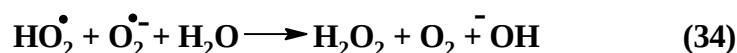
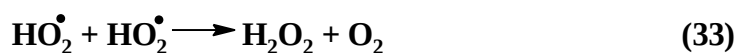
Figura 28. Avaliação da cinética de mineralização do glifosato. Condições: glifosato = 100 mgL^{-1} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 15 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5 \text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 2,8 (\pm 0,2)$, Oxalato de potássio $\text{mgL}^{-1} = 187,5 \text{ mgL}^{-1}$ (ensaio com adição de oxalato).

Como se observa nos primeiros 15 minutos, a velocidade de mineralização da matéria orgânica foi favorecida com a adição de oxalato. O experimento 1, com adição de oxalato, sugere que a velocidade de mineralização é bastante acentuada em relação ao experimento 2, sem adição de oxalato. Como o intervalo temporal dessa primeira etapa é pequeno, monitorou-se a degradação, neste caso, em intervalos de 3 minutos.

Após 15 minutos de reação, observa-se um decréscimo na velocidade de mineralização, provavelmente em decorrência da rápida redução da carga orgânica, inclusive o oxalato, ocorrida na primeira etapa. Pela Figura 26, verifica-se que o oxalato pode ser quase todo consumido nesta primeira etapa da degradação. Cabe ressaltar que a velocidade da degradação foi quase 17 vezes mais rápida na primeira etapa, sendo de $3,42 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ na presença de oxalato, e $2,05 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ na ausência, comprovando a influência positiva do oxalato na degradação do glifosato e coadjuvantes. Na segunda etapa, período de 15 a 120 minutos, a taxa de degradação foi $8,06 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ na degradação promovida na presença de oxalato, e de $2,83 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ na ausência de oxalato, denotando, ainda, um efeito residual do oxalato adicionado.

A influência do oxalato pode ser explicada não somente pela absorção de radiação UV e visível, mas também por que os íons Fe^{3+} formam os complexos $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ que podem produzir íons Fe^{2+} bem mais eficientemente do que o complexo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, conforme observado nas reações 11, pag. 17, e 13, pag. 18 (BALMER e SULZBERGER, 1999).

O uso do oxalato pode também favorecer a formação de radicais como $\text{HO}_2^\bullet$ e o $\text{O}_2^{\bullet -}$ que podem induzir a formação de mais H_2O_2 (CIÉSLA, 2004), reações 33 e 34.



O monitoramento da formação de fosfato inorgânico dissolvido torna-se importante, pois comprovar que o oxalato influenciou positivamente a mineralização do glifosato, como mostra a Figura 29.

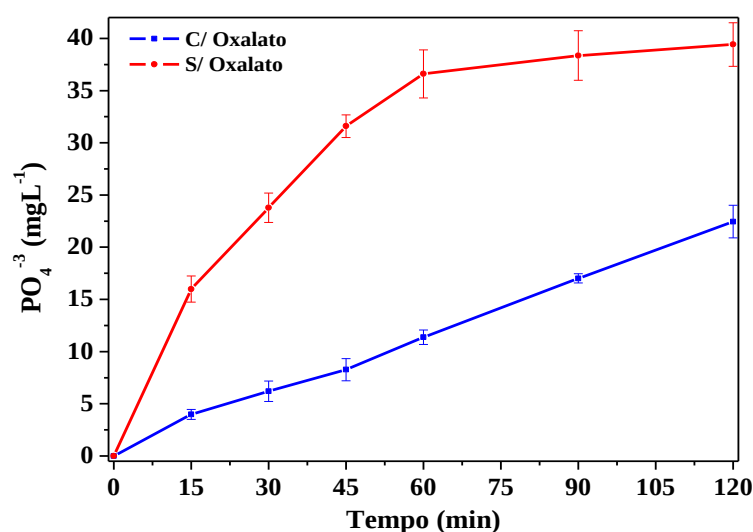


Figura 29. Formação de fosfato inorgânico dissolvido durante degradação do glifosato comercial pelo processo de Fenton e foto-Fenton. Condições: glifosato = 100 mgL^{-1} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 15 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5 \text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 2,8 (\pm 0,2)$, Oxalato de potássio = $187,5 \text{ mgL}^{-1}$.

A formação de fosfato inorgânico foi maior nos ensaios que ocorreram com a adição de oxalato de potássio. Resultados mostram que após 120 minutos de reação na presença de oxalato foram quantificados $39,42 \text{ mgL}^{-1}$ de fosfato inorgânico, enquanto que nas reações sem oxalato este valor é $21,45 \text{ mgL}^{-1}$, indicando que nos ensaios na presença de oxalato a formação de fosfato inorgânico e consequentemente a mineralização do glifosato é cerca de 84 % maior que na ausência de oxalato. Estudos anteriores mostraram que a redução de matéria orgânica, utilizando oxalato em reações de Fenton e foto-Fenton, tende a atingir valores superiores a 90%, quando comparada a reações ocorridas na sua ausência (BALMER e SULZBERGER, 1999; SOUZA, 2004).

Além de favorecer as reações de Fenton e foto-Fenton, o oxalato é ainda capaz de reduzir a complexação de íons de ferro com outros íons inorgânicos que possam estar presentes em solução, e que muitas vezes podem ser prejudiciais ao desempenho das reações, tais como fosfatos e sulfatos (MARTELL e SMITH, 1977; YOON, 2001; LEE, 2003).

4.2 Fotodegradação do glifosato monitorada por HPLC – UV (Cromatografia Líquida de Alta Resolução, com detecção por absorção no UV)

A redução de COT e formação de fosfato inorgânico dissolvido confirmaram a eficácia da degradação do glifosato comercial conduzida por reações de Fenton e foto-Fenton. As medidas realizadas por HPLC corroboram com os resultados obtidos, uma vez que pela avaliação dos cromatogramas é possível observar o consumo da matéria orgânica. Ensaio de cromatografia líquida têm sido usados de forma bastante difundida para confirmar o consumo da matéria orgânica, considerando-se a elevada confiabilidade da técnica (MACHADO, 2004; SOUZA, 2004; CALZA, 2005; CALZA, 2008; BARAN, 2009; SKIBIC, 2010).

Através da construção e uso de curvas de calibração (Apêndice, Figuras 48 e 49, pags. 83 e 84) foi possível quantificar tanto o fosfato inorgânico formado, como o glifosato consumido.

Por outro lado, como o monitoramento foi realizado em apenas um comprimento de onda, essa não é uma indicação conclusiva de que toda a matéria orgânica presente foi mineralizada, uma vez que os produtos de degradação podem absorver radiação eletromagnética em diferentes comprimentos de onda (MACHADO, 2004). No entanto, no caso da degradação do glifosato, o monitoramento da formação de fosfato inorgânico é uma comprovação incontestável da mineralização desse substrato. A partir da massa de fosfato inorgânico formado, é possível inferir quanto glifosato foi mineralizado. No entanto, nada se pode afirmar, em princípio, acerca da degradação dos compostos coadjuvantes ao glifosato – já que se trata de um produto comercial.

Os resultados apresentados a seguir confirmam a vantagem da adição de oxalato para a promoção de uma mineralização mais eficiente do glifosato. Os experimentos a seguir foram realizados para os seguintes sistemas: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{oxalato}$.

4.2.1. Medidas de HPLC com amostras de glifosato comercial submetido à fotodegradação usando $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

Sendo um produto comercial, no glifosato estão presentes diversos produtos em sua composição, como por exemplo, isopropilamina e polioxietilenoamina. Por isso, muitos picos foram identificados no cromatogramas. No entanto, somente o pico ($t_r \approx 10$ min) referente ao glifosato foi monitorado para determinar sua concentração. O restante serviu para monitorar qualitativamente a degradação da matéria orgânica presente. A Figura 30 apresenta os resultados obtidos.

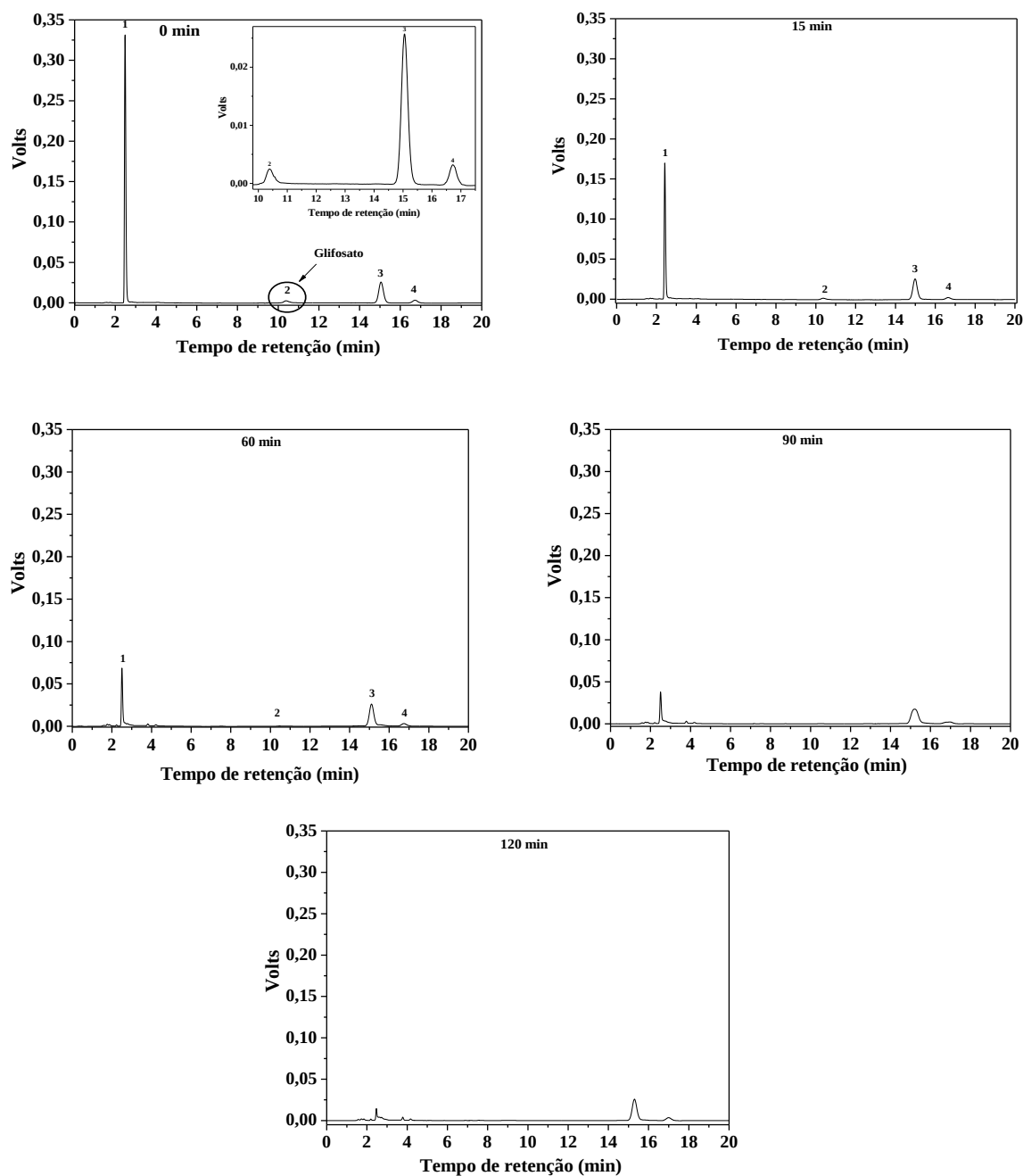


Figura 30. Cromatogramas obtidos antes e após aplicação de processo de Fenton e foto-Fenton. Adição inicial de Fe^{2+} . Condições experimentais de fotólise: glifosato = 100 mgL^{-1} , Fe^{2+} = 15 mgL^{-1} , H_2O_2 = $0,5 \text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 2,8 (\pm 0,2)$.

A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos a partir dos picos mais evidentes.

Tabela 11. Redução de área dos picos, observada durante a degradação fotocatalítica do glifosato, utilizando Fe^{2+} .

Fotólise (min)	Pico 1 2,47 min	Pico 2 10,38 min	Pico 3 15,10 min	Pico 4 16,72 min
0	$15,2 \times 10^5$	$5,22 \times 10^4$	$4,21 \times 10^5$	$63,5 \times 10^4$
15	$7,99 \times 10^5$	$3,41 \times 10^4$	$4,10 \times 10^5$	$4,20 \times 10^4$
60	$3,65 \times 10^5$	$1,10 \times 10^4$	$3,89 \times 10^5$	$4,96 \times 10^4$
90	$1,52 \times 10^5$	$1,60 \times 10^3$	$4,45 \times 10^5$	$5,84 \times 10^4$
120	$1,26 \times 10^5$	0,00	$4,16 \times 10^5$	$5,65 \times 10^4$

Analisando-se os resultados pode-se perceber que houve reduções significativas, levando em conta as áreas apresentadas, para os picos 1, 2 e 4 (até 15 minutos de reação, no caso do 4). Já os picos 3 e 4 (após 15 minutos no caso do 4) observou-se uma redução mínima de área. Isso pode estar associado a diversos motivos, entre eles o fato que durante a mineralização diferentes fragmentos podem se recombinar ou simplesmente estar sendo detectados em tempos de retenção semelhantes.

O pico 2 é específico do glifosato. Pelo emprego da curva de calibração previamente elaborada (Apêndice, Fig. 49, pag. 83), foi possível calcular a redução na concentração de glifosato com o avanço da reação. A Figura 31 ilustra o consumo do glifosato.

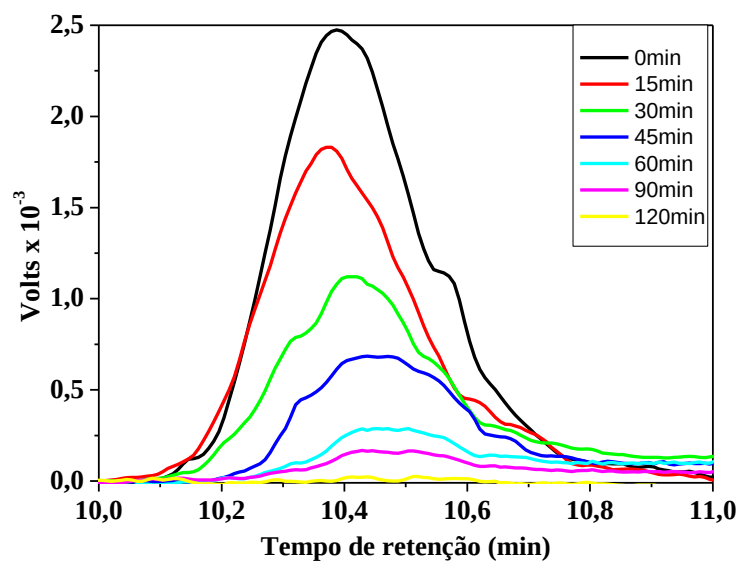


Figura 31. Consumo do glifosato durante fotodegradação mediada por Fe^{2+} . Condições experimentais de fotólise: glifosato = 100 mgL^{-1} , Fe^{2+} = 15 mgL^{-1} , H_2O_2 = $0,5 \text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 2,8 (\pm 0,2)$.

A Tabela 12 apresenta as estimativas das concentrações de glifosato, calculadas com o auxílio da curva de calibração.

Tabela 12. Redução da concentração de glifosato durante a degradação fotocatalítica induzida por Fe^{2+} .

Tempo (min)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P} (\text{mgL}^{-1})$
0	88,80
15	57,71
30	34,06
45	29,81
60	17,55
90	1,68
120	0,00

Com os resultados obtidos é possível perceber que aos 90 minutos praticamente todo glifosato foi eliminado.

4.2.2 Medidas de HPLC com amostras de glifosato comercial submetido à fotodegradação usando $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$

As medidas de HPLC realizadas confirmam a vantagem de utilização da combinação de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sobre o uso de apenas Fe^{2+} na degradação fotocatalítica do glifosato, Figura 32.

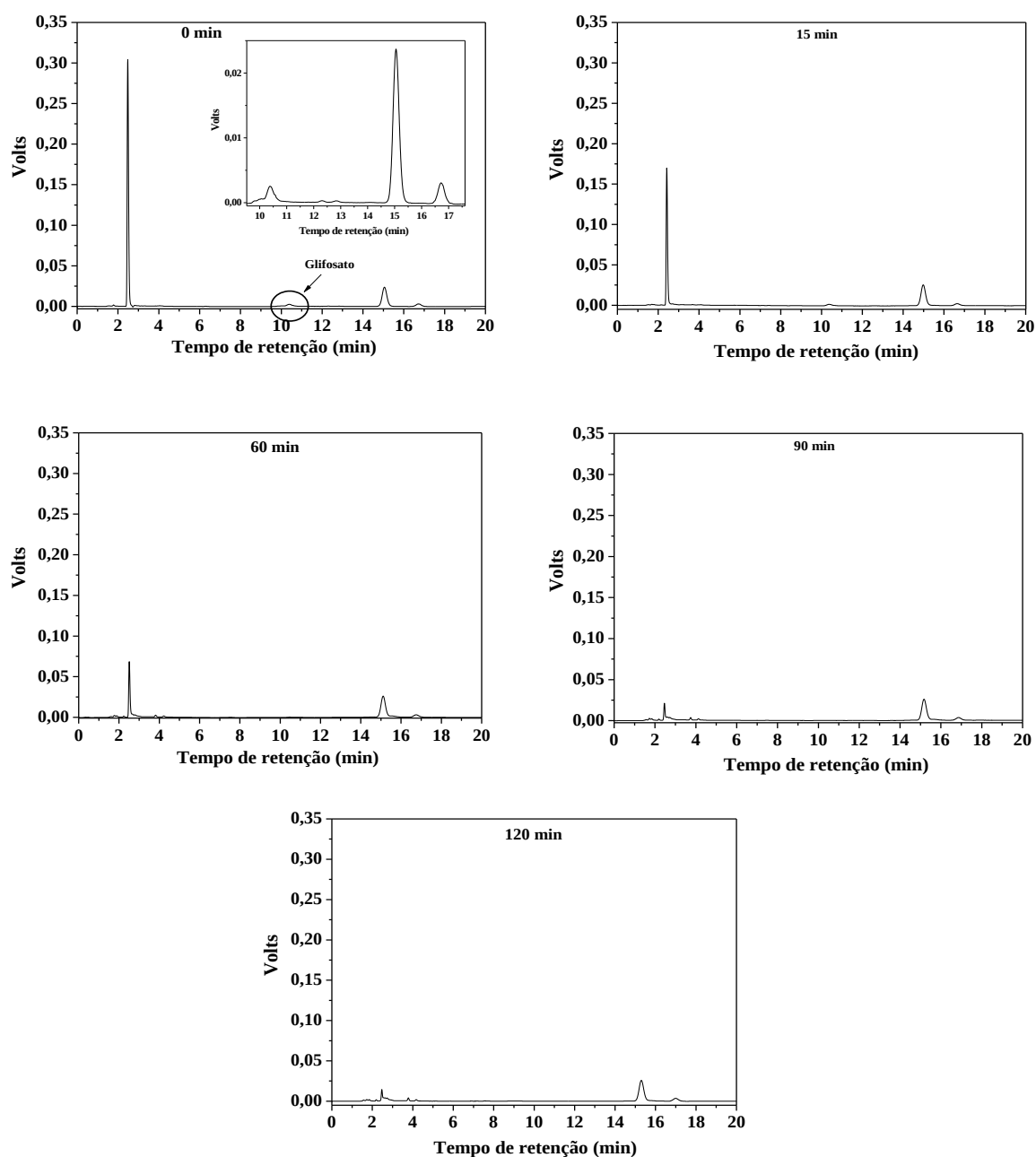


Figura 32. Cromatogramas obtidos para amostras fotolisadas com $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Condições experimentais de fotólise: glifosato = 100 mgL^{-1} , $[\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}] = 15 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5 \text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 2,8 (\pm 0,2)$.

Como se pode observar, houve grande redução na altura dos picos ao longo dos 120 min de fotólise, indicando a mineralização de matéria orgânica.

A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos com os picos mais destacados.

Tabela 13. Redução de área dos picos. Fotólise do glifosato utilizando Fe^{2+}/Fe^{3+} .

Fotólise	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
min	(2,58 min)	(10,73 min)	(15,48 min)	(17,18 min)
0	$13,92 \times 10^5$	$5,20 \times 10^4$	$2,30 \times 10^5$	Não detectado
15	$6,18 \times 10^5$	$1,54 \times 10^4$	$3,93 \times 10^5$	$4,75 \times 10^4$
60	$4,33 \times 10^5$	$2,09 \times 10^3$	$3,54 \times 10^5$	$4,87 \times 10^4$
90	$2,48 \times 10^5$	0,00	$4,11 \times 10^5$	$5,52 \times 10^4$
120	$1,09 \times 10^5$	0,00	$3,93 \times 10^5$	$5,75 \times 10^4$

As medidas de HPLC para as amostras obtidas da degradação fotoquímica do glifosato comercial utilizando o sistema Fe^{2+}/Fe^{3+} mostram que o efeito combinado desses íons influencia positivamente a degradação do glifosato (Pico 2), de uma forma mais evidente que quando se usou apenas Fe^{2+} . No caso do Pico 1, a redução também foi acentuada. Os picos 3 e 4 apresentaram pouca redução de área. É possível que um conjunto de fragmentos resultantes da mineralização do glifosato comercial e adjuvantes tenham sido detectados em um mesmo tempo de retenção. Apesar disso, a avaliação do cromatograma como um todo sugere uma eficiente redução no conteúdo de matéria orgânica. A Figura 33 ilustra a redução de área observada para o glifosato. A Figura 33 ilustra a redução de área do glifosato.

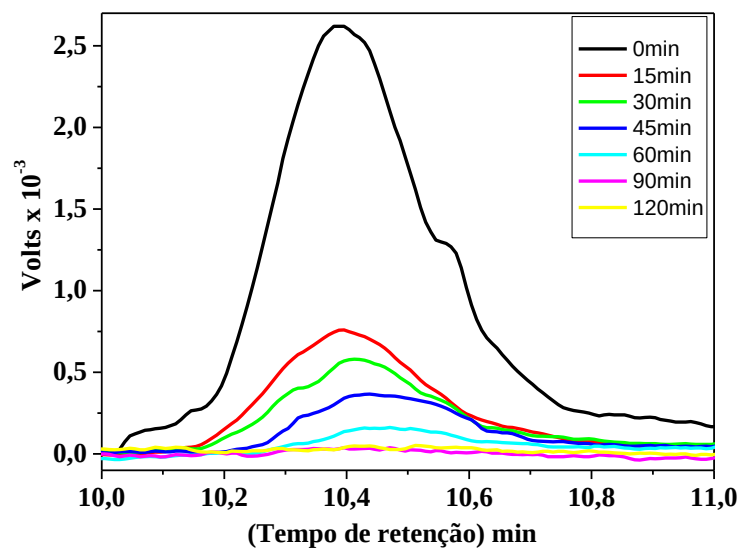


Figura 33. Consumo do glifosato durante fotodegradação utilizando Fe^{2+}/Fe^{3+} .

A Tabela 14 apresenta as reduções de concentração obtidas.

Tabela 14. Redução de concentração de glifosato durante fotodegradação utilizando Fe^{2+}/Fe^{3+} .

Tempo (min)	$C_3H_8NO_5P$ (mgL ⁻¹)
0	88,45
15	25,40
30	10,28
45	3,79
60	2,52
90	0
120	0

Utilizando a combinação de íons Fe^{2+}/Fe^{3+} , a mineralização do glifosato foi bastante positiva, na comparação com o processo mediado apenas por Fe^{2+} . Sob a ação os íons Fe^{2+}/Fe^{3+} , mais de 97 % do glifosato foi eliminado em 60 minutos – ou seja, um pouco após 60 minutos de reação chega-se a 100 % de consumo do glifosato.

4.2.3 Medidas de HPLC com amostras de glifosato comercial submetido à fotodegradação usando $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Oxalato}$

Os resultados obtidos com as medidas de HPLC indicam na utilização do sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{oxalato}$, uma eficiência muito superior à observada nos casos apresentados anteriormente, como mostra a Figura 34.

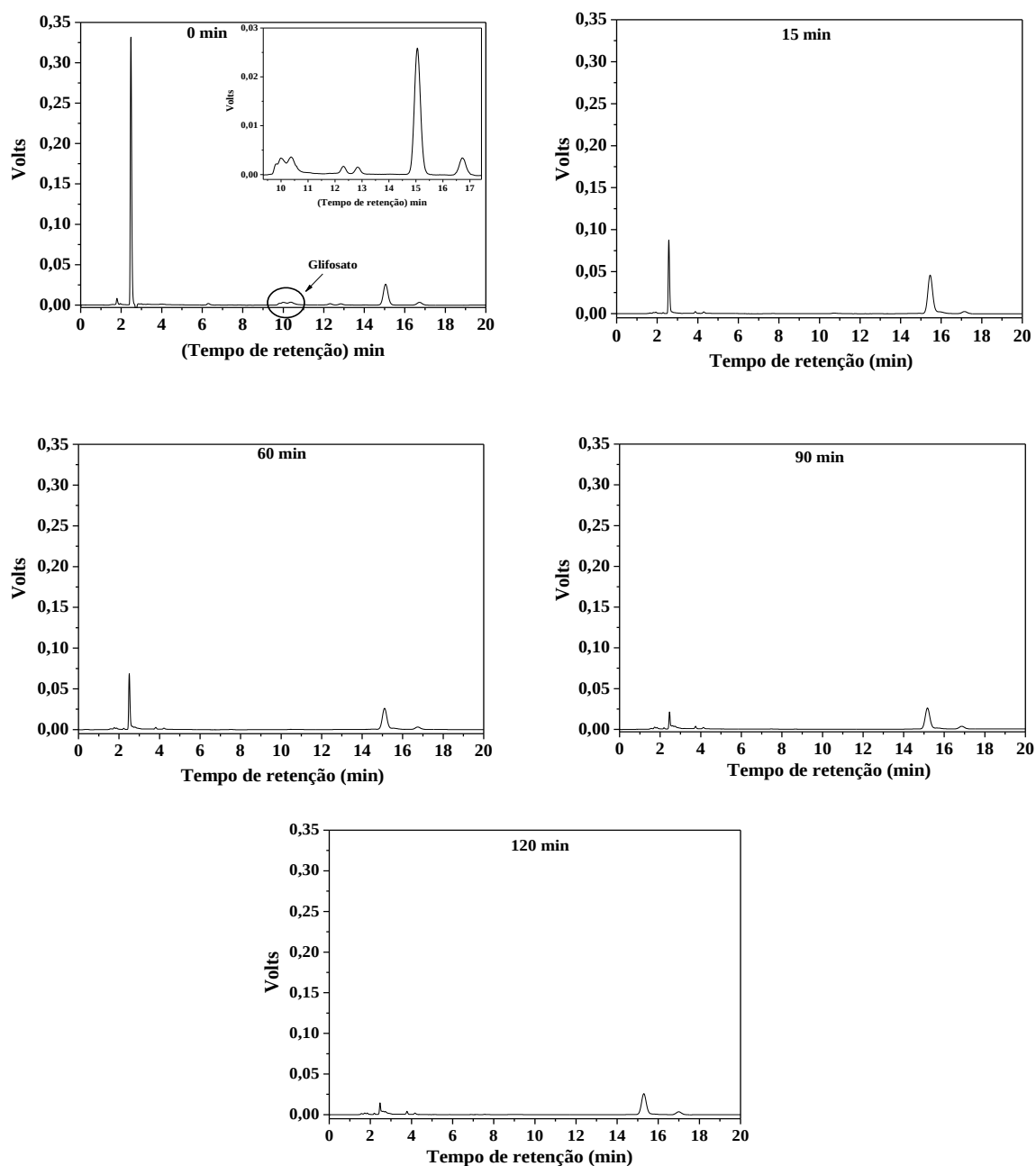


Figura 34. Cromatogramas obtidos da fotodegradação pelo processo foto-fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Oxalato}$). Condições experimentais de fotólise: Glifosato = 100 mgL^{-1} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ = 15 mgL^{-1} , H_2O_2 = $0,5 \text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 2,8 (\pm 0,2)$, oxalato de potássio = $187,5 \text{ mgL}^{-1}$

As medidas realizadas com auxílio do HPLC comprovaram a mesma tendência de redução de carga orgânica, e a influencia positiva da adição de oxalato sobre a degradação do glifosato, como mostra a Tabela 15.

Tabela 15. Redução de área dos picos. Fotocatálise do glifosato utilizando Fe^{2+}/Fe^{3+} /oxalato.

Fotólise	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
min	(2,56 min)	(10,71 min)	(15,45 min)	(17,14 min)
0	$14,85 \times 10^5$	$5,20 \times 10^4$	$4,93 \times 10^5$	$1,65 \times 10^4$
15	$4,23 \times 10^5$	$8,88 \times 10^3$	$8,18 \times 10^5$	$4,70 \times 10^4$
60	$1,41 \times 10^5$	0	$8,20 \times 10^5$	$5,60 \times 10^4$
90	$1,61 \times 10^5$	0	$7,25 \times 10^5$	$4,44 \times 10^4$
120	$1,11 \times 10^5$	0	$7,72 \times 10^5$	$5,55 \times 10^4$

Analisando o pico 1, percebe-se uma considerável redução na área. Os picos 3 e 4, que tiveram aumento de área, o que sugere que fragmentos resultantes da mineralização do glifosato comercial e coadjuvantes tenham sido detectados nesses tempos de retenção. Analisando-se o pico 2, correspondente ao glifosato, observa-se que este deve ter sido totalmente consumido bem antes dos 60 minutos de reação. Com 45 minutos de reação mais de 94 % do glifosato foi consumido, como mostra a Tabela 16.

Tabela 16. Redução de concentração de glifosato durante fotodegradação utilizando processo de Fenton e foto-Fenton com Fe^{2+}/Fe^{3+} /oxalato.

Tempo (min)	$C_3H_8NO_5P$ (mgL⁻¹)
0	88,53
15	14,24
30	5,05
45	2,36
60	0,00
90	0,00
120	0,00

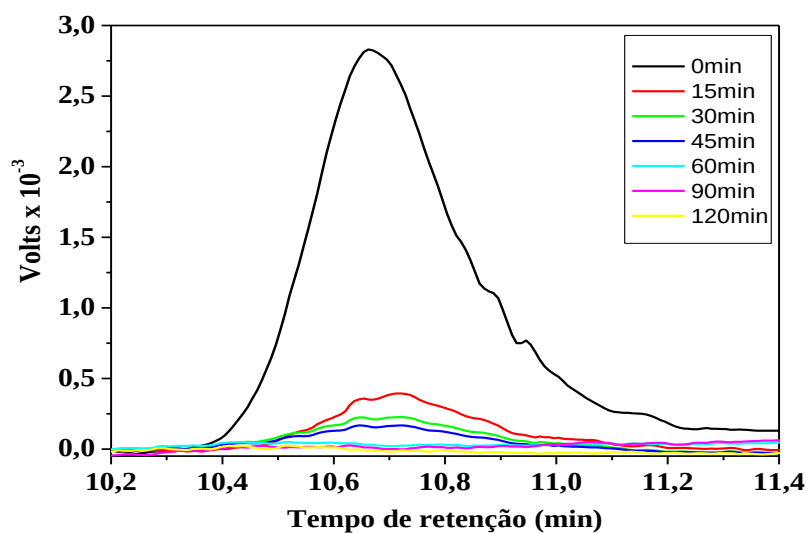


Figura 35. Consumo de glifosato durante fotodegradação utilizando $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{oxalato}$.

Os resultados acima comprovam que a combinação de reações de Fenton e foto-Fenton com adição de oxalato tornam possível eliminar esse herbicida em pouco tempo com grandes vantagens já mencionadas ao longo do texto.

A Figura 36 mostra um comparativo do consumo de glifosato para os sistemas estudados.

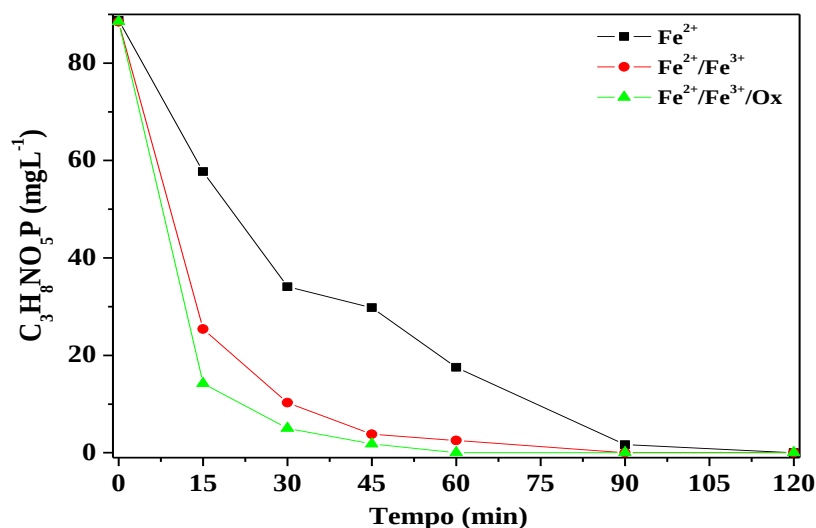


Figura 36. Consumo de glifosato em amostras submetidas à fotodegradação.

Os resultados obtidos possibilitaram o cálculo da estimativa de constante de velocidade aparente, como está apresentado na Figura 37.

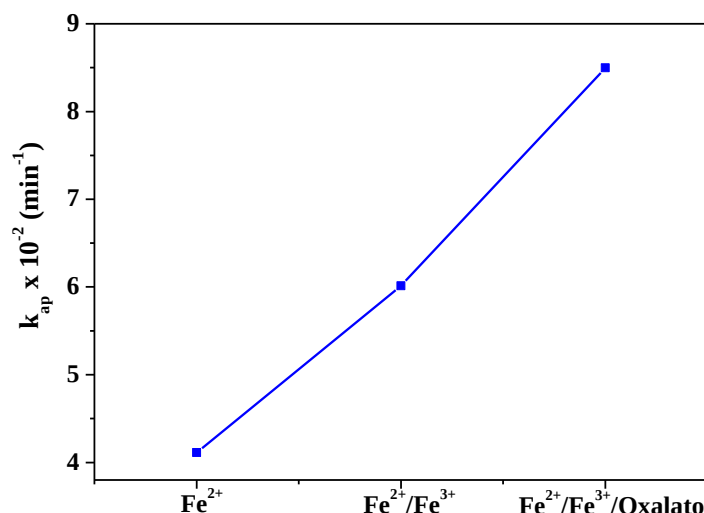


Figura 37. Relação entre k_{ap} , estimados com o consumo de glifosato e o método fotocatalítico adotado.

O ensaio fotocatalítico que adotou $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Oxalato}$ apresentou uma velocidade de consumo do glifosato ($8,499 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) por volta de 2 vezes mais rápido comparado ao método fotocatalítico que utilizou Fe^{2+} ($4,113 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) e 1,14 vezes mais rápido comparado ao método fotocatalítico que utilizou $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ($6,012 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$).

Com relação ao limite de detecção e o limite de quantificação, estes podem ser estimados com base nos parâmetros da curva analítica do padrão (RIBANI, 2004) (Figura 50 pag. 83).

O limite de detecção (LD) é definido pela Equação 5 e o limite de quantificação (LQ) é definido pela Equação 6.

$$(\text{LD}) = \frac{3,3 \times b}{a} \quad \text{Eq. 5}$$

$$(\text{LQ}) = \frac{10 \times b}{a} \quad \text{Eq. 6}$$

Sendo (b), o coeficiente linear e (a) o coeficiente angular. Com base nos resultados, estimou-se que o limite de detecção da curva é de $3,55 \text{ mgL}^{-1}$. Enquanto que o limite de quantificação estimado foi de $107,24 \text{ mgL}^{-1}$. Com isso, não é possível afirmar com certeza os resultados obtidos abaixo de 10 mgL^{-1} , quando a concentração tende a ser zero. A partir daí os resultados são estimados.

Os resultados obtidos através de medidas de HPLC conciliam com os dados sobre consumo de matéria orgânica e de glifosato obtidos por medidas de COT e formação de fosfato inorgânico. Como em estudos anteriores, o emprego de medidas de HPLC confirma o consumo da carga orgânica presente no efluente contendo glifosato e coadjuvantes (MACHADO, 2004; SOUZA, 2004).

4.3 Degradação do glifosato comercial em planta piloto pelo processo foto-Fenton solar por fotocatalise solar.

A utilização econômica de processos baseados no aproveitamento da radiação solar no tratamento de águas residuárias vem sendo proposta tendo em vista seu baixo custo, principalmente em países com elevado grau de insolação (MALATO, 2002; MACHADO, 2003; MACHADO, 2004; DUARTE, 2005; LAPERTOT, 2006; PÉREZ, 2006; MACHADO, 2008; MENDEZ-ARRIAGA, 2009; SILVA, 2010).

O uso de coletores solares reflete o interesse e a viabilidade da aplicação de Processos Oxidativos Avançados (POA) no tratamento de grandes volumes de efluentes empregando radiação solar, uma fonte ecologicamente limpa e inesgotável de energia (MACHADO, 2004; DUARTE, 2005; PÉREZ, 2006).

Além do mais, plantas-piloto unindo o tratamento biológico acoplado aos coletores solares são plenamente viáveis. Isso possibilita a redução do tempo de tratamento fotocatalítico, bastando que efluentes biorecalcitrantes e/ou tóxicos alcancem, através de POA, níveis de tratamento para utilização do reator biológico (MACHADO, 2004; MANTZAVINOS e PSILLAKIS, 2004; DUARTE, 2005; WALID e AL-QODAH, 2006; LAPERTOT, 2007; FARRE, 2008), c como mostra a Figura a seguir,

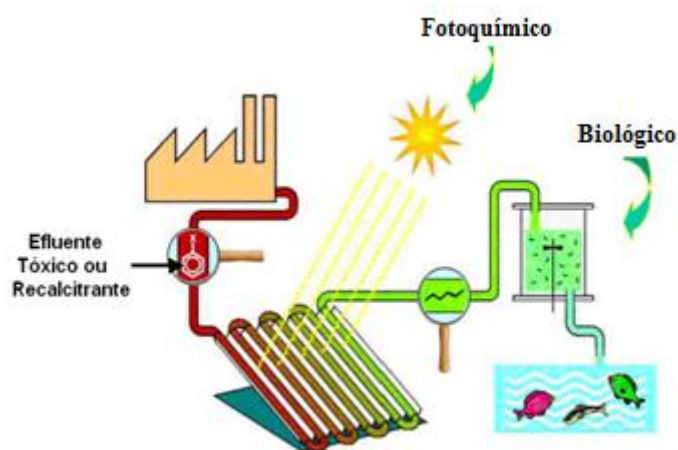


Figura 38. Esquema de sistema acoplado CPC e tratamento biológico (VILAR e BOAVENTURA, 2008).

Algumas vantagens desses sistemas combinados podem ser citadas (MALATO, 2002):

- Diminuição do tempo de tratamento, em comparação aos métodos convencionais;
- Redução da área de instalação;
- Redução dos custos.
- Aumento da eficiência global dos processos.

Estudos baseados no emprego de coletores solares e reatores CPC no tratamento de efluentes industriais e agrotóxicos têm apresentado resultados promissores, demonstrando sua viabilidade uso (BLANCO, 1999; GUILLARD, 2003; MACHADO, 2004; DUARTE, 2005).

Baseando-se nessas vantagens, avaliou-se o emprego de fotocatalise solar na degradação do glifosato comercial. Os resultados são apresentados na Figura 39.

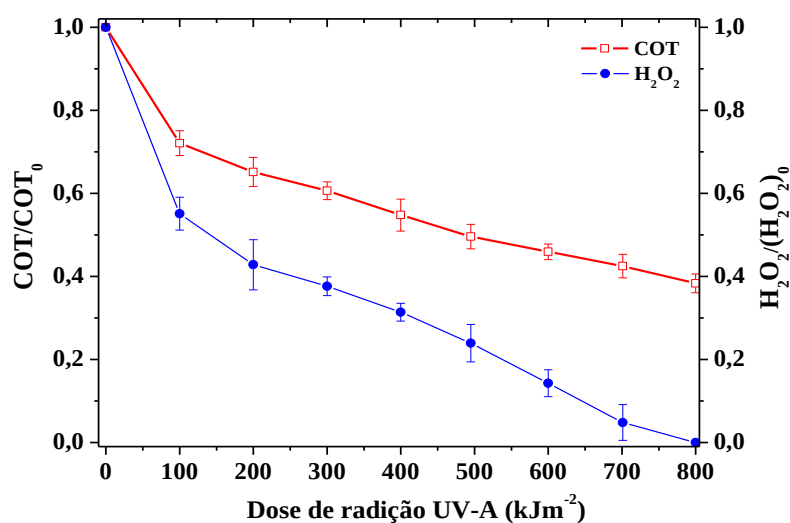


Figura 39. Fotodegradação solar do glifosato comercial. Condições: glifosato = 100 mgL⁻¹, Fe²⁺/Fe³⁺ = 15 mgL⁻¹, H₂O₂ = 0,5 mL⁻¹, T = 40,0 (±2,0) °C, pH = 2,8 (±0,2), Oxalato de potássio = 187,5 mgL⁻¹.

Para confirmar a mineralização específica do glifosato, foi monitorado o fosfato inorgânico dissolvido, como mostra a Figura 40.

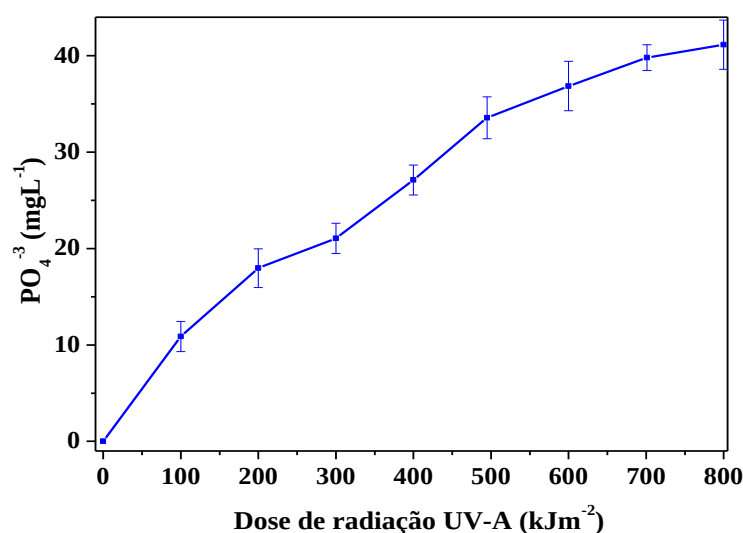


Figura 40. Formação de fosfato inorgânico dissolvido na fotodegradação solar do glifosato comercial.

Após uma dose acumulada de radiação UV-A igual a 800 kJm^{-2} , os resultados obtidos indicaram uma redução de 62% em termos de COT, e total consumo do H_2O_2 foi adicionado, enquanto que o conteúdo final de fosfato inorgânico foi de $41,13 \text{ mgL}^{-1}$ o que equivale a por volta de 73 % do valor teórico estimado ($56,2 \text{ mgL}^{-1}$).

Os resultados mostram que o uso de luz solar e o reator CPC foram suficientes para alcançar um bom nível de mineralização do glifosato, ressaltando-se que todo o peróxido de hidrogênio foi consumido. Além disso, podem ser citados benefícios como custo zero na irradiação e um volume expressivo de efluente tratado. (BOLTON, 1996; GUILLARD, 2003; MACHADO, 2004; DIMOU, 2005; SILVA, 2010). Os custos de um processo de tratamento utilizando reator CPC foram estimados em trabalho anterior comprovando assim sua viabilidade econômica (MACHADO, 2004; DUARTE, 2005).

Para ampliar as opções de tratamento de efluentes diversos, utilizando radiação solar, o Laboratório de Fotoquímica – UFU vem atuando no desenvolvimento e caracterização de compósitos fotocatalisadores com aplicação voltada ao tratamento de efluentes e águas residuárias (MACHADO, 2008; BATISTA, 2010).

4.4 Acompanhamento de redução de toxicidade utilizando-se ensaios de germinação com sementes de alface (*Lactuca sativa*).

Ensaio de redução de toxicidade são úteis para estimar se determinado efluente encontra-se em estágio adequado para ser descartado, ou seguir uma etapa adicional de tratamento. Ao se propor uma nova forma de tratamento, é importante avaliar o nível de toxicidade do efluente, determinando se as condições de descarte se encontram dentro das normas ambientais definidas. O monitoramento da toxicidade de um efluente é condição necessária, complementar aos ensaios de fotodegradação (WANG, 1987; SAWADA, 1988; TOTHILL e TURNER, 1996; INCE e STEFAN, 1997; MACHADO, 2004; MENDEZ-ARRIAGA, 2008; RADJENOVIC, 2009; RIZZO, 2009).

Sementes de plantas tem se mostrado excelentes organismos para bioensaios de toxicidade. Desde que as sementes sejam mantidas em ambiente seco, elas permanecem dormentes e podem ser estocadas por longos períodos sem perder sua viabilidade. Entretanto, uma vez hidratadas rompe-se o estado de dormência e inicia-se a fase de germinação, onde as sementes passarão por mudanças fisiológicas rápidas e se tornarão muito sensíveis a qualquer estresse ambiental. Além de possuírem elevada sensibilidade, plantas são organismos eucariontes (núcleo celular rodeado por uma membrana e com

várias organelas), fotossintetizantes e de metabolismos complexo, componentes essenciais de ecossistemas aquáticos e terrestres. Qualquer resíduo tóxico em plantas pode afetar diretamente a estrutura e funcionamento de um ecossistema, resultando em depleção de oxigênio e decréscimo da produtividade primária, entre outros (WANG e FREEMARK, 1995).

De maneira análoga aos métodos de avaliação da qualidade de efluentes para disposição em água superficial, utiliza-se o ensaio de germinação e alongamento de raízes e/ou caules para avaliar a toxicidade de efluentes. Esta é uma das ferramentas utilizadas para complementar a avaliação físico-química das águas residuárias e dos resíduos que serão dispostos em solo. O princípio desse ensaio é avaliar o efeito fitotóxico no processo de germinação das sementes e no desenvolvimento das raízes e/ou caules nos primeiros dias de alongamento. Neste período de desenvolvimento da planta, ocorrem numerosos processos fisiológicos em que a presença de uma substância tóxica pode interferir e alterar a sobrevivência e o seu desenvolvimento normal. O ensaio de germinação de sementes é um teste simples, rápido e de baixo custo, podendo ser utilizado em amostras de efluentes e resíduos, para prevenir a disposição no solo de substâncias em níveis tóxicos, além de subsidiar normas e legislações (CETESB, 2001).

Os bioensaios realizados com sementes de alface (*Lactuca sativa*) podem gerar informações a cerca do possível efeito tóxico dos contaminantes nas comunidades vegetais, além disso, é interessante considerar sua importância no ponto de vista do setor olerícola (produção de hortaliças). No caso da alface, ela é uma das espécies vegetais mais empregadas na avaliação da germinação, por ser facilmente obtida e por oferecer resultados rápidos e fáceis de avaliar (WANG e FREEMARK, 1995).

Para os ensaios fotocatalíticos do glifosato comercial foram avaliadas amostras adicionadas à solução submetida ao ensaio fotocatalítico. Sendo os seguintes reagentes: sais de ferro ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) e o oxalato de potássio. Não foram feitos ensaios de germinação para a solução de peróxido de hidrogênio já que este é devidamente neutralizado com o auxílio de sulfato de sódio, como resultado é formado o íon sulfato (também presente nos sais de ferro) e água.

A seguir, são apresentados os resultados obtidos com as quantidades de sementes germinadas e tamanho de radícula, lembrando que as amostras controle (germinação utilizando apenas água deionizada) foram validadas com, no mínimo, 90 % de germinação.

4.4.1 - Taxa de germinação de sementes

A Figura 41 apresenta os resultados obtidos com a germinação de sementes de alface utilizando água deionizada, solução com íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e oxalato de potássio.

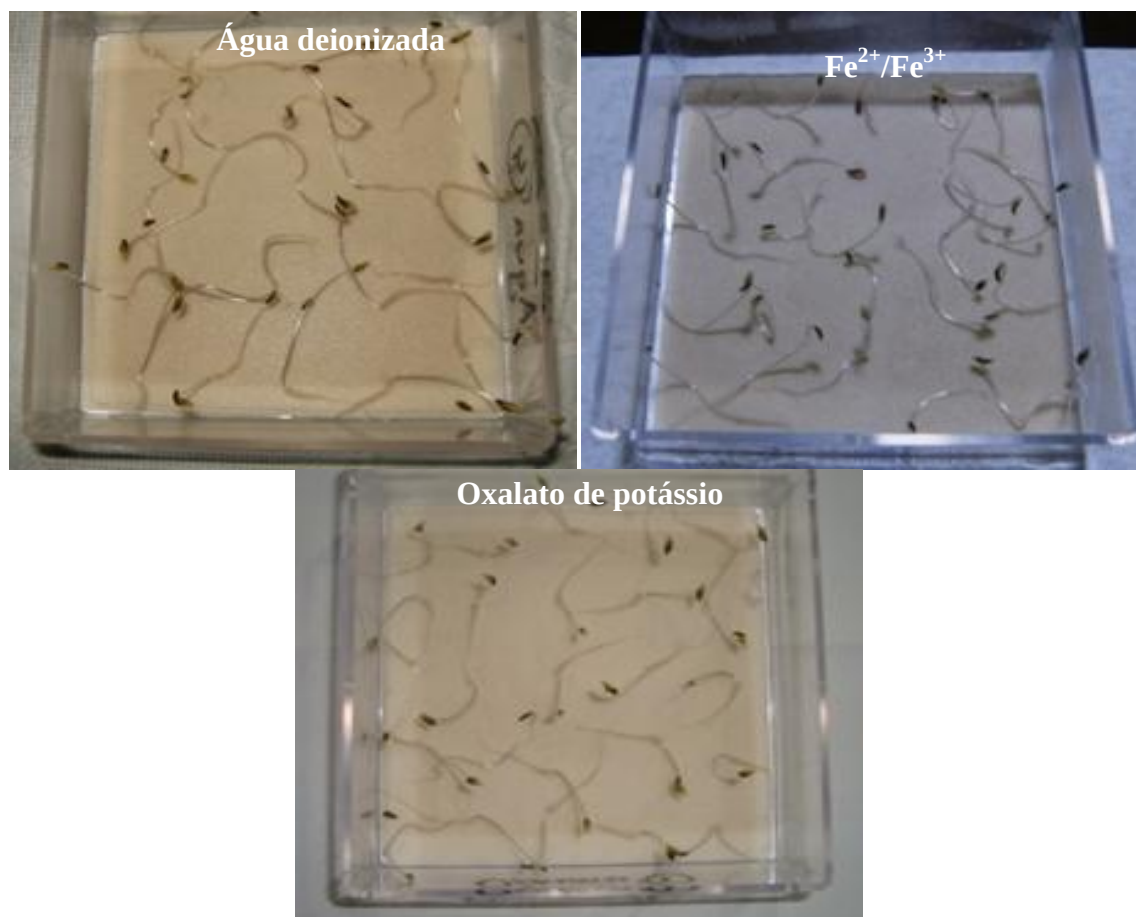


Figura 41. Avaliação da germinação de sementes de alface utilizando água deionizada (branco) e potencial de toxicidade de soluções contendo $15 \text{ mgL}^{-1} \text{ Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ e $187,5 \text{ mgL}$ de oxalato de potássio.

Os ensaios realizados com água deionizada comprovaram que as sementes de alface são hábeis para germinação, sendo assim utilizando como amostra de controle. Os dois ensaios realizados com a germinação de sementes em presença de solução contendo 15 mgL^{-1} de $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ e $187,5 \text{ mgL}$ de oxalato de potássio, mostraram que sua presença em solução não influenciou na germinação das sementes, sugerindo a inexistência de efeito tóxico.

A Figura 42 apresenta ensaios de germinação de sementes de alface expostas a uma solução contendo 100 mgL^{-1} de glifosato comercial. Todas as sementes apresentaram sensibilidade ao glifosato, não havendo germinação de nenhuma delas.

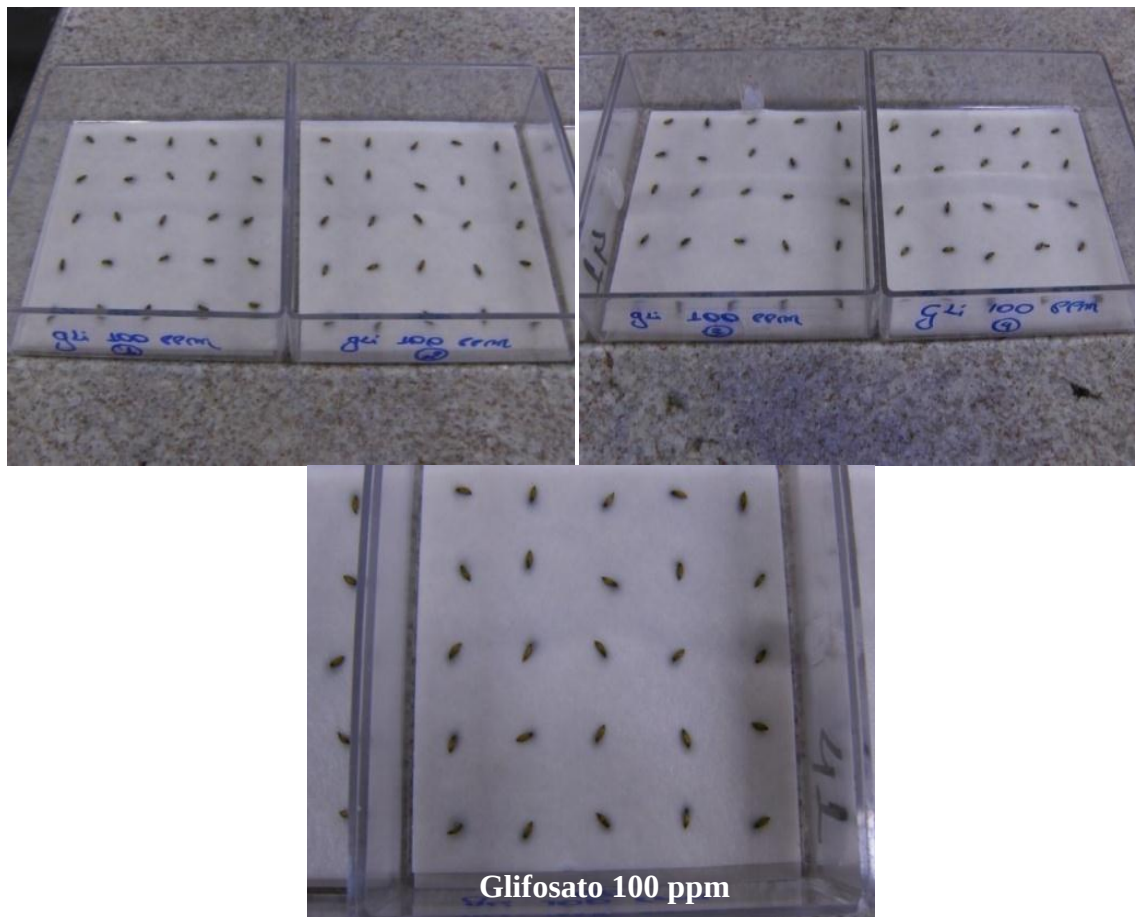


Figura 42. Ensaio de germinação de sementes de alface expostas a uma solução com concentração de 100 mgL^{-1} de glifosato comercial.

A Figura 43 apresenta os ensaios de germinação de sementes de alface com solução de glifosato comercial. Esta solução foi submetida à fotodegradação e coletada após 60 minutos de tratamento. As condições experimentais do ensaio de fotodegradação (utilizando luz artificial) foram: glifosato = 100 mgL^{-1} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 15 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5 \text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2,0)^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 2,8 (\pm 0,2)$, oxalato de potássio = $187,5 \text{ mgL}^{-1}$.



Figura 43. Ensaios de germinação de sementes de alface expostas a efluente contendo originalmente glifosato comercial na concentração de 100 mgL^{-1} , após ser submetido à fotodegradação. A amostra utilizada foi coletada após 60 minutos de reação.

Observa-se que todas as sementes germinaram e tiveram um crescimento significativo, semelhante aos ensaios feitos em água deionizada. Este resultado é forte indicativo de que a fotodegradação reduziu significativamente a toxicidade do efluente. Esta tendência prossegue nos resultados a seguir.

A Figura 44 apresenta os ensaios de germinação de sementes de alface com solução de glifosato comercial, submetida à fotodegradação, e coletada após 120 minutos de tratamento e seu pH corrigido para 7,0. As condições experimentais do ensaio de fotodegradação foram: glifosato = 100 mgL^{-1} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 15 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5 \text{ mL}^{-1}$, $T = 40,0 (\pm 2)^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 2,8 (\pm 0,2)$, oxalato de potássio = $187,5 \text{ mgL}^{-1}$.

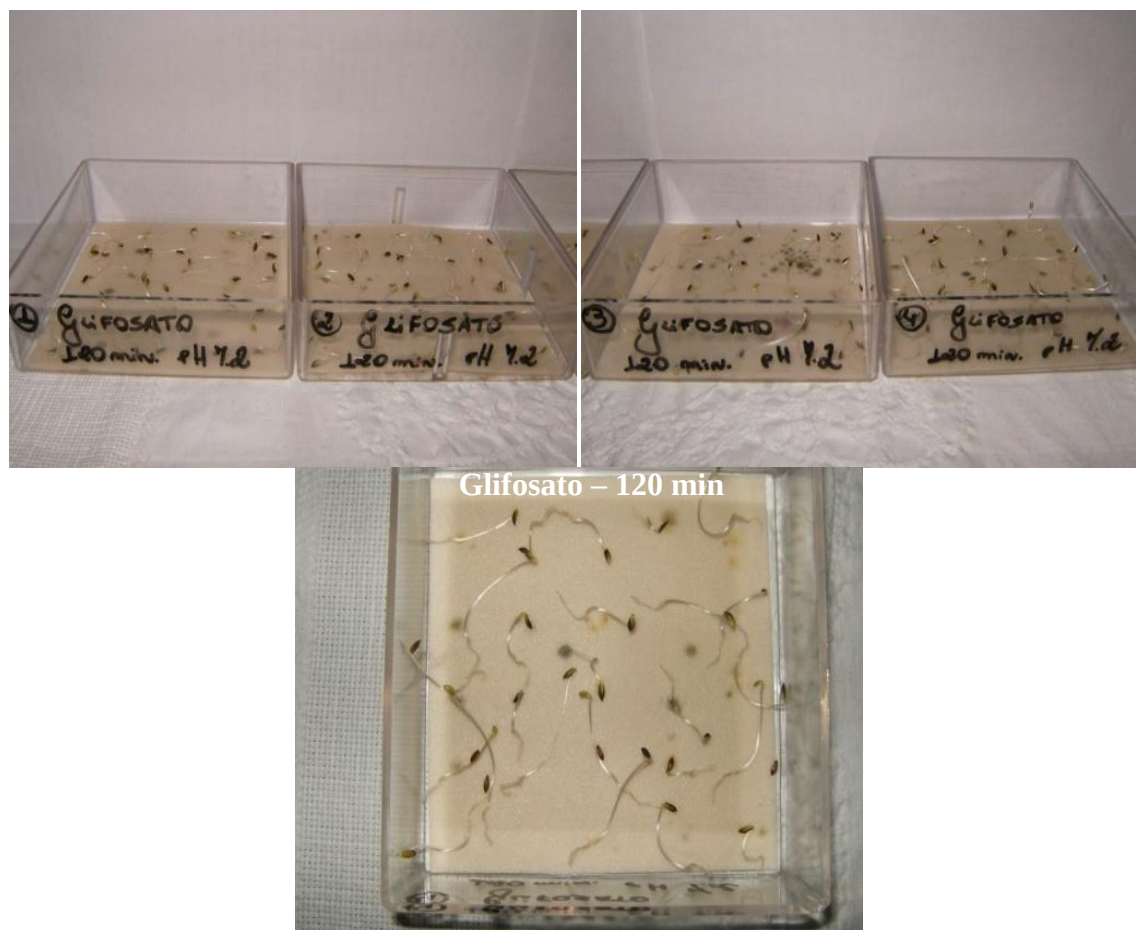


Figura 44. Ensaios de germinação de sementes de alface expostas a efluente contendo originalmente glifosato comercial na concentração de 100 mgL^{-1} , após ser submetido à fotodegradação. A amostra utilizada nos ensaios foi coletada após 120 minutos de reação.

Os resultados mostram que com 120 minutos de fotólise, o efluente que continha glifosato comercial não apresentou toxicidade, já que todas as sementes de alface germinaram e apresentaram bom alongamento de caule. Com base nesses ensaios, tem-se um bom indicativo de que não houve formação de resíduos mais tóxicos do que o original, pois após 60 minutos de reação observou-se a germinação total das sementes analisadas. Foram consideradas germinadas todas as sementes que apresentaram formação de caule, independente do tamanho. Foi constatado que nos ensaios de germinação, as raízes não se desenvolveram a tempo para realizar as medidas de comprimento. Para efeito prático, considerou-se apenas o tamanho da parte aérea (caule).

Nas amostras não fotolisadas ($t = 0 \text{ min}$) contendo glifosato comercial, pela ausência de germinação não foi possível realizar a medição de caule. Assim, considerou-se com 0,0 cm de crescimento. Após 60 minutos de fotólise, houve um aumento do comprimento do caule das sementes germinadas. Com 120 minutos de fotólise, observou-

se um aumento mais significativo no crescimento do caule. A Figura 45 descreve esse efeito.

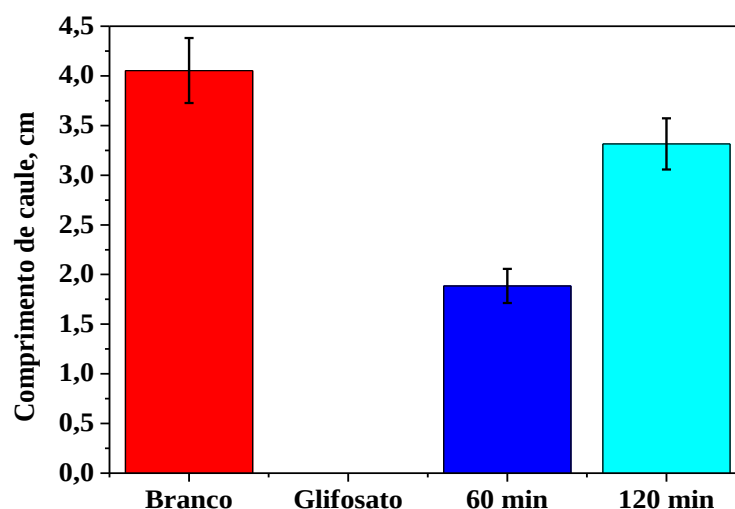


Figura 45. Comprimento médio do caule de sementes de alface germinadas (cm).

Esses resultados comprovam que à medida que a fotodegradação do glifosato avançava, a toxicidade foi sendo significativamente reduzida.

A amostra controle (água) foi utilizada como comparação para calcular porcentagem de redução de toxicidade. Desta maneira, o resultado médio (100 sementes medidas) do comprimento do caule foi considerado como 100 % de redução de toxicidade. Os resultados apresentados na Tabela 17 mostram a redução de toxicidade calculada para os ensaios de germinação com amostras de 60 e 120 min de fotodegradação, intercalando com a redução de COT de ensaio típico realizado no tópico 4.1.5.

Tabela 17. Comprimento médio do caule de sementes de alface germinadas (cm), redução de toxicidade e comparação com redução de COT.

	Caule (cm)	Redução de Toxicidade (%)	Redução de COT (%)
Controle	4,05 (± 0,33)	100	----
Glifosato comercial	0,00 (± 0,00)	0,0	0,0
60 min	1,90 (± 0,17)	46,92	56,91
120 min	3,32 (± 0,26)	81,97	74,38

Os resultados mostram que a influência sobre o crescimento do caule da alface foi sendo reduzida ao longo do processo de fotodegradação do glifosato, com uma redução considerável na toxicidade das amostras fotolisadas, considerando a elevada taxa média de crescimento das plantas e comparando-se com a amostra controle.

É importante salientar que o pH da alíquota após 120 minutos de fotólise foi corrigido para 7,0, de modo a adaptar o efluente às condições de descarte. Para se comprovar melhor a redução de toxicidade, outros ensaios podem ser utilizados (PAWLOWSKY, 1997; ALBINATI, 2009).

5 CONCLUSÕES

A adição simultânea de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nas reações de Fenton e foto-Fenton, tanto com o emprego de radiação artificial como de radiação solar, foi eficaz na fotodegradação de glifosato comercial.

Foram avaliadas as melhores condições em termos de concentração da mistura $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, concentração de oxalato e de H_2O_2 , a serem utilizadas na fotodegradação de glifosato comercial. A análise desses parâmetros forneceu informações úteis para o aperfeiçoamento do processo de mineralização desse agrotóxico via reações de Fenton e foto-Fenton.

A adição de oxalato de potássio ao sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ resultou, sob certas condições, em melhor desempenho do processo degradativo, mesmo com o acréscimo na carga orgânica propiciado pela adição de oxalato. A adição de oxalato melhorou o processo fotocatalítico, sobretudo em virtude da ampliação na captação de fótons causada pelo alargamento e intensificação da banda de absorção ocasionada pelo sinergismo entre o oxalato e espécies derivadas dos íons ferro. Esse efeito torna mais atraente o tratamento de efluentes via reações de Fenton e foto-Fenton sob irradiação solar.

As medidas de COT e H_2O_2 consumido foram importantes para acompanhar o desempenho da fotodegradação do glifosato comercial. Adicionalmente, o monitoramento do fosfato inorgânico dissolvido mostrou-se uma ferramenta importante, já que a formação dessa espécie constitui-se em comprovação de que a mineralização de glifosato realmente estava ocorrendo.

Ensaios de fotodegradação utilizando o reator coletor parabólico composto (CPC) e o sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{oxalato}$, mostraram grande viabilidade, apresentando resultados muito interessantes: a mineralização da matéria orgânica atingiu mais de 60 % com total consumo do H_2O_2 . Os resultados de medidas de fosfato foram superiores aos obtidos em escala de bancada.

As medidas efetuadas com HPLC confirmaram a degradação da matéria orgânica e a maior eficiência do sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{oxalato}$, na fotodegradação do glifosato.

Os ensaios de germinação de sementes de alface comprovaram que o tratamento proposto reduziu significativamente a toxidez das amostras de glifosato analisadas.

As melhores condições para fotodegradação do glifosato comercial com 100 mgL⁻¹ de concentração foram: 7,5 mgL⁻¹ de Fe²⁺, 7,5 mgL⁻¹ de Fe³⁺, 187,5 mgL⁻¹ de oxalato de potássio, 0,5 mL⁻¹ de H₂O₂, pH entre 2,8 e 3,0, e temperatura do meio reacional a 40 °C.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação da relação de massas entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , de modo a refinar o processo de mineralização;
- Estudar outras formas de acompanhamento da degradação do glifosato durante fotodegradação;
- Avaliação da redução de Demanda Química de Oxigênio e Demanda Biológica de Oxigênio, a fim de avaliar a biodegradabilidade do material remanescente;
- Aplicação de outros ensaios de toxicidade, como por exemplo, *Daphnia Magna* e testes com peixes;
- Avaliação da fotodegradação do glifosato comercial utilizando catalisadores heterogêneos;
- Fotodegradação solar de outros agrotóxicos utilizados na região Oeste da Bahia. A região é uma das principais fronteiras agrícolas do país, e possui elevada irradiância solar.

7 APÊNDICE

7.1 Produção Científica

7.1.1 Comunicações científicas

- Souza, D. R.; Muller Jr., P. S.; Velani, V. Machado, A. E. H.; Treatment of glyphosate by photo-fenton reaction. In: IX Encontro Latino-Americano de Fotoquímica e Fotobiologia, Cubatão/Santos, SP, Brazil November 02-07, 2008. Livro de resumos: P68-P68.
- SOUZA, D. R.; Júnior, P. S. M.; Machado, A. E. H.; Fotodegradação de glifosato comercial utilizando reações de Fenton e Foto-Fenton. In: V EPOA - Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, 2009, São Paulo. Livros de Resumo – EPOA 10.
- SOUZA, D. R.; Júnior, P. S. M.; ARAÚJO, D. M. S.; Machado, A. E. H.; Avaliação da fotodegradação de glifosato comercial presente em um efluente-modelo aquoso, empregando TiO₂ P25 como catalisador. In: 32º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza - CE. Anais da 32º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009.

7.1.2 Artigos submetidos

- Oliveira, D. F. M.; Batista, P. S.; Muller Jr., P. S.; Velani, V.; França, M. D.; Souza, D. R.; Machado, A. E. H.; **Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R**; Dyes and Pigments.

7.1.3 Artigos em fase de redação

- Souza, D. R.; Muller Jr., P. S.; Machado, A. E. H. **Influencia dos parâmetros de reação na fotodegradação de glifosato comercial utilizando o sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Oxalato}/\text{H}_2\text{O}_2$.**
- Souza, D. R.; Muller Jr., P. S.; Filho, N. R. A.; Silva, M. A. A.; Machado, A. E. H., **Fotodegradação do glifosato comercial com o uso de reações de Fenton e Foto-Fenton – Acompanhamento de mineralização via HPLC e redução de toxicidade com ensaios de germinação de sementes.**
- Batista, P. S., de Souza, D. R., Maximilliano, R., Müller Jr., P. S., Barbosa Neto, N. M., Machado, A. E. H., **The influence of wavelength absorption by titanium dioxide materials on the hydroxyl radical formations: the quantum yield estimative in steady state photolysis.**

7.2 Curvas de calibração

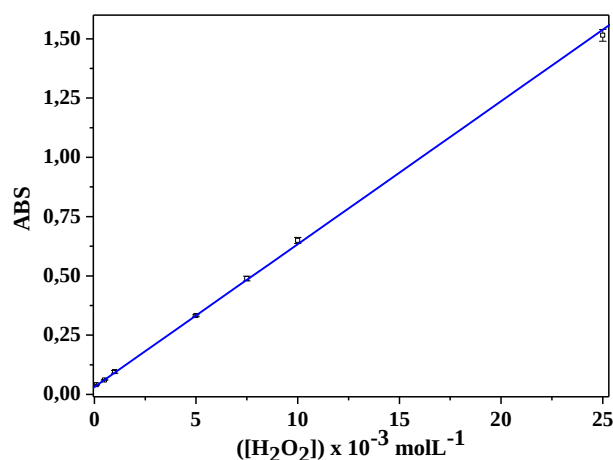


Figura 46. Curva de calibração para determinação de concentração de H_2O_2 . $R^2 = 0,99972$, $\text{ABS} = 0,03112 + 60,27353 ([\text{H}_2\text{O}_2])$.

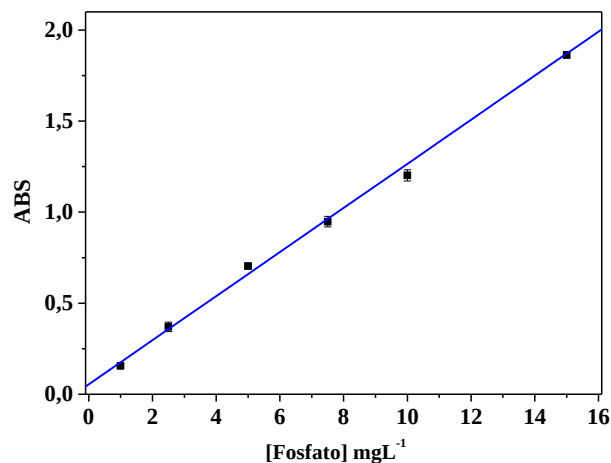


Figura 47. Curva de calibração para determinação de concentração de PO_4^{3-} . $R^2 = 0,99878$, $ABS = 5,45 \times 10^{-2} + 12,11 \times 10^{-2} [PO_4^{3-}]$.

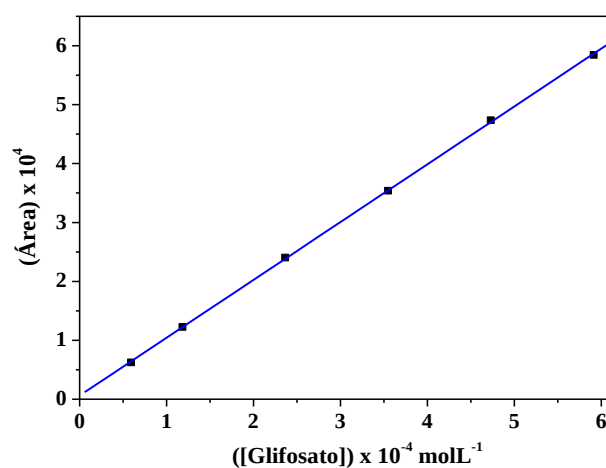


Figura 48. Curva de calibração para determinação de concentração de glifosato. $R^2 = 0,99995$, $\text{Área} = 622,45 + 9,815 \times 10^7 (\text{glifosato})$.

7.3 – Estimativas de constante de velocidade aparente

7.3.1 – Estimativa de k_{ap} estimados e variação de concentração de Fe^{2+}/Fe^{3+} para ensaios de fotodegradação de glifosato comercial

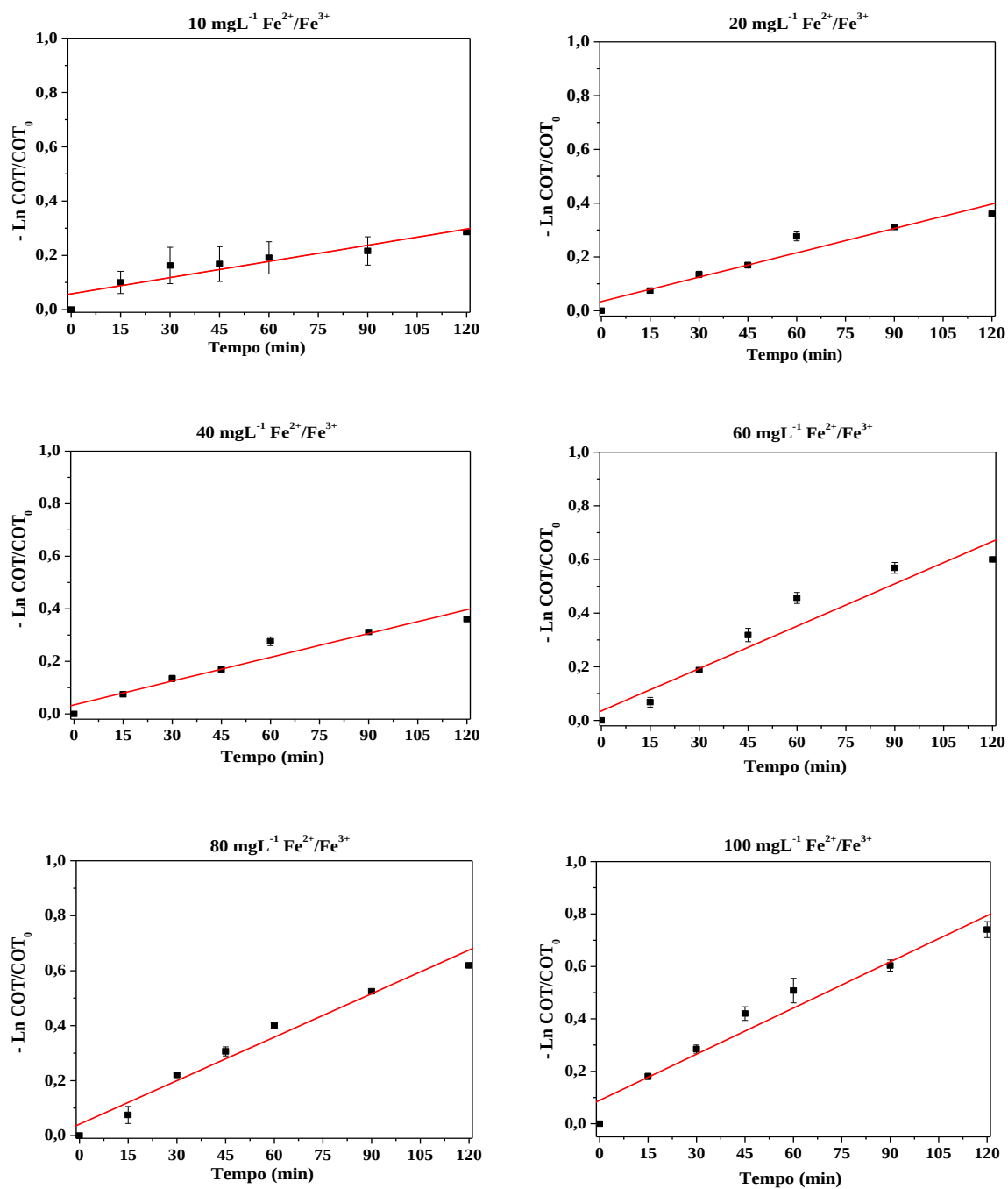


Figura 49. Estimativa de constante de velocidade aparente em relação à concentração de Fe^{2+}/Fe^{3+}

7.3.2 – Estimativa de k_{ap} estimados e variação de concentração de $K_2C_2O_4$ para ensaios de fotodegradação de glifosato comercial

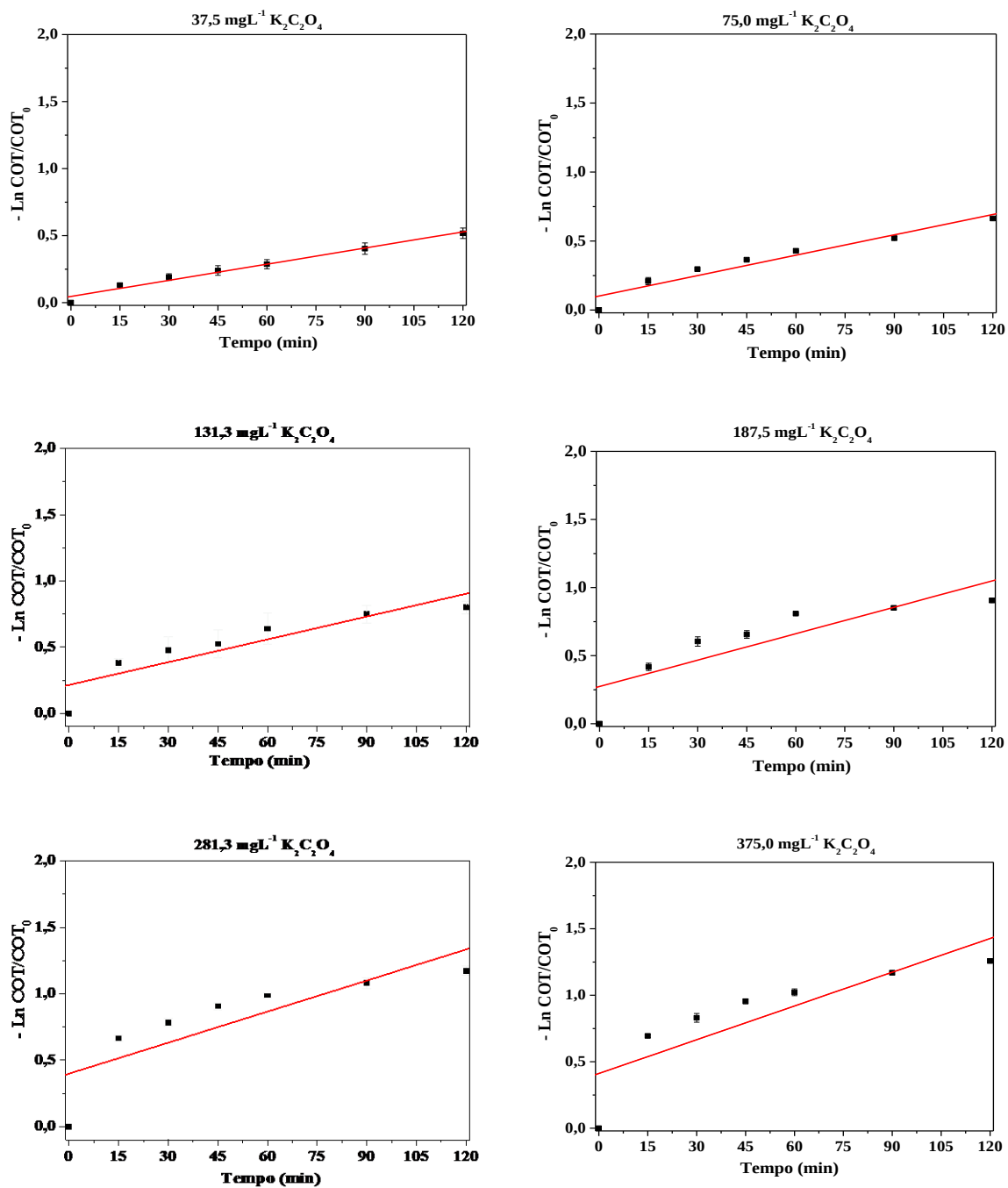


Figura 50. Estimativa de constante de velocidade aparente em relação à concentração de $K_2C_2O_4$.

7.3.2 – Estimativa de k_{ap} estimados e variação de concentração de H_2O_2 para ensaios de fotodegradação de glifosato comercial

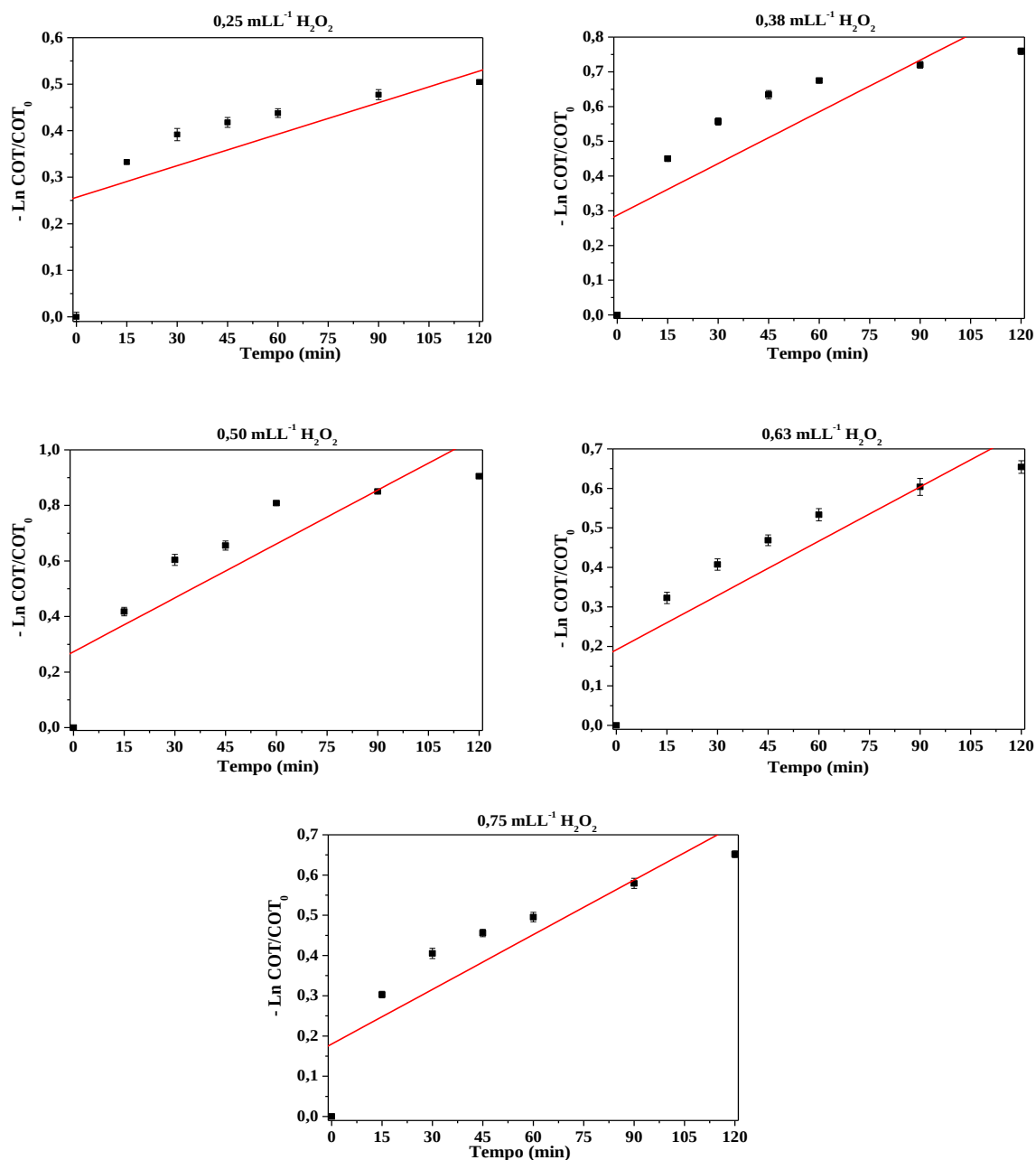


Figura 51. Estimativa de constante de velocidade aparente em relação à concentração de H_2O_2 .

7.4 Ensaios de germinação

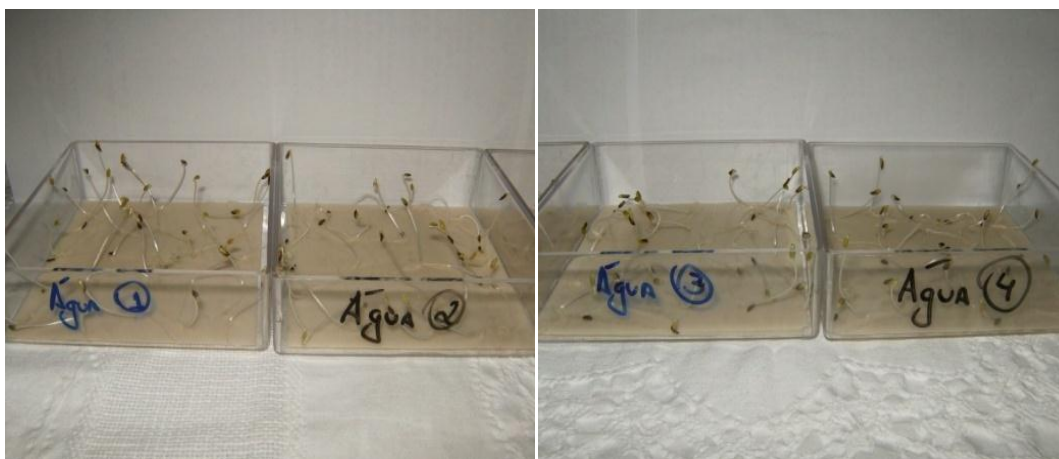


Figura 52. Amostra de controle: germinação de sementes de alfaca utilizando água deionizada (branco).

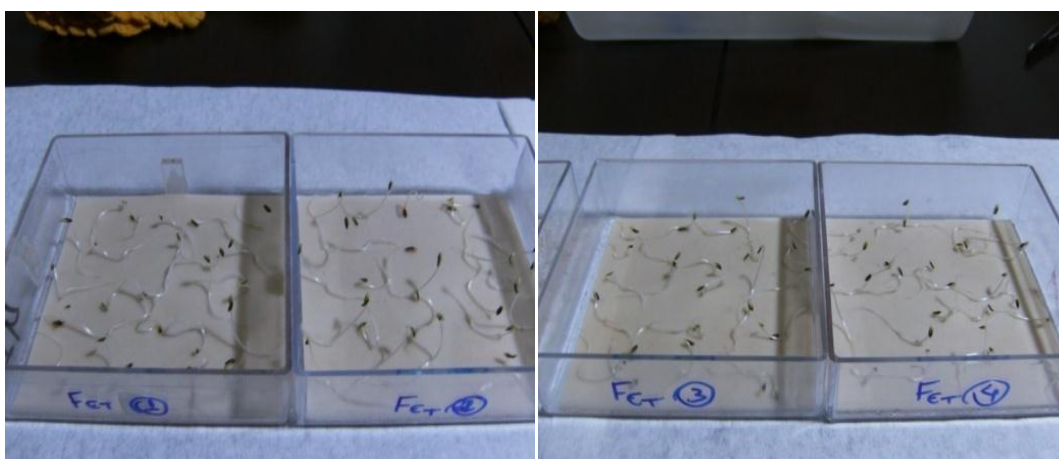


Figura 53. Ensaio de germinação de sementes de alfaca expostas a uma solução com concentração de 15 mgL^{-1} de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.



Figura 54. Ensaio de germinação de sementes de alfaca expostas a uma solução com concentração de $187,5 \text{ mgL}^{-1}$ de oxalato de potássio.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABQUIM 50 itens tarifários de maior importação de produtos químicos. Disponível em <http://www.abiquim.org.br/buscall/b_search.asp?zoom_query=glifosato&Submit2=OK>.

Acesso em 16 de set. 2010.

ALBINATI A.C.L. , MOREIRA E.L.T., ALBINATI R.C.B., CARVALHO J.V. , DE LIRA A.D. , SANTOS G.B. e VIDAL L.V.O. Biomarcadores histológicos - toxicidade crônica pelo Roundup em piauçu - (*Leporinus macrocephalus*) **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 61, n. 3, p. 621-627, 2009.

ANDREOZZI R., CAMPANELLA L., FRAYSSE B., GARRIC J., GONNELLA A., LO GIUDICE R., MAROTTA R., PINTO G. e POLLIO A. Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals. **Water Science and Technology**, v. 50, n. 5, p. 23-28, 2004.

ANEEL Atlas de Irradiação Solar do Brasil. . Disponível em <http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/energia_solar/3_3.htm>. Acesso em 25 de Jan. 2011.

ANVISA Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Agrotóxicos e Toxicologia - Reavaliação de Produtos Agrotóxicos. Disponível em <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/reavaliacao/2008.htm>>. Acesso em 21 de Jan. 2011.

APLIN R., FEITZ A. J. e WAITE T. D. . Effect of Fe(III)-ligand properties on effectiveness of modified photo-Fenton processes **Water Science & Technology** v. 44, n. 5, p. 23-30, 2001.

ARAÚJO A. S. F., MONTEIRO R.T.R., ABAKERLI R. B. e SOUZA L. S. Biodegradação de glifosato em dois solos brasileiros. **Pesticidas: Revistas Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, n. jan./dez., p. 157 - 164, 2003.

ASSALIN M. R., DE MORAES S. G., QUEIROZ S. C. N., FERRACINI V. L. e DURAN N. Studies on degradation of glyphosate by several oxidative chemical processes: Ozonation, photolysis and heterogeneous photocatalysis. **Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes**, v. 45, n. 1, p. 89-94, 2010.

BALCI B. , OTURAN M. A. , OTURAN N. e SIRE I. Decontamination of Aqueous Glyphosate, (Aminomethyl) phosphonic acid, and glufosinate solutions by electro-Fenton-like process with Mn^{2+} as the catalyst. **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 57, n. p. 4888 - 4894, 2009.

BALL D. W. **Físico-Química Vol. 2**. São Paulo - SP: Thomson, 2006. 868 p.

BALMER M. E. e SULZBERGER B. Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate. **Environmental Science Technology**, v. 33, n. 14, p. 2418 - 2424, 1999.

BALZANI V. e CARASSITI V. **Photochemistry of coordination compounds**. New York: Academic Press, 1970. 432 p.

BARAN W., ADAMEK E., SOBCZAK A. e MAKOWSKI A. Photocatalytic degradation of sulfa drugs with TiO_2 , Fe salts and $TiO_2/FeCl_3$ in aquatic environment-Kinetics and degradation pathway. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 90, n. 3-4, p. 516-525, 2009.

BARJA B.C. e SANTOS A. M. An ATR-FTIR study of glyphosate and Its Fe(III) complex in aqueous solution. **Environmental Science Technology**, v. 32, n. 21, p. 3331–3335, 1998.

BARNARD R.J. e HEUSER G. . Commonly used pesticides may help maintain facilities but can hinder athletes. **NCAA Sports Sciences Education Newsletter** v. (Fall), n. 2, p., 1995.

BARRET K. e MCBRIDE M. B. . Oxidative degradation of glyphosate and aminomethylphosphonate by manganese oxide. **Environmental Science Technology**, v. 39, n. p. 9223–9228, 2005.

BATISTA P. S.; **Propriedades Morfológicas e Estruturais, e Rendimento Quântico de Geração de Radicais Hidroxila em Amostras Sintetizadas de Dioxido de Titânio.** Uberlândia - MG, 120 p. Tese (Mestrado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química - PPGQ, Universidade Federal de Uberlândia, 2010.

BENITEZ F. J., REAL F. J., REAL J., ACERO J. L., GARCIA C. e LLANOS E. M. Kinetics of phenylurea herbicides oxidation by Fenton and photo-Fenton processes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 82, n. 1, p. 65-73, 2007.

BENKELBERG H.-J. e WARNECK P. Photodecomposition of Iron(III) Hydroxo and Sulfato Complexes in Aqueous Solution: Wavelength Dependence of OH and SO_4^- Quantum Yields. **The Journal Physical Chemistry**, v. 99, n. 14, p. 5214 – 5221, 1995.

BLANCO J., MALATO S., FERNANDEZ P., VIDAL A., MORALES A., TRINCADO P., OLIVEIRA J. C., MINERO C., MUSCI M., CASALLE C., BRUNOTTE M., TRATZKY S., DISCHINGER N., FUNKEN K. H., SATTTLER C., VINCENT M., COLLARES-PEREIRA M., MENDES J. F. e RANGEL C. M. Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. **Solar Energy**, v. 67, n. 4-6, p. 317-330, 1999.

BLOG DO AGRONEGÓCIO Brasil é o maior mercado de agroquímicos do mundo. Disponível em <<http://agribizz.blogspot.com/2009/01/brasil-o-maior-mercado-de-agroquimicos.html>>. Acesso em 16 de set. 2010.

BOLTON J. R., CARTER S. R. e SAFARZADEH-AMIRI A. Ferrioxalate mediated solar degradation of organic contaminants in water. **Solar Energy**, v. 56, n. 5, p. 439-444, 1996.

BRASIL. Regulamenta Lei Federal nº 7.802 de 11 de julho de 1989, Decreto 98.816, 1989.

BRASIL. Altera a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, Lei nº 9.974, 2000.

BRASIL. Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, Decreto nº 4.074, 2002.

BRASIL. R. Conama. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. n. 357 de 17 de março de 2008.

CALZA P., MASSOLINO C., MONACO G., MEDANA C. e BAIOCCHI C. Study of the photolytic and photocatalytic transformation of amiloride in water. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 48, n. 2, p. 315-320, 2008.

CALZA P., MEDANA C., BAIOCCHI C. e PELIZZETTI E. Identification of degradation products by adopting GC or HPLC/MS techniques. **Current Analytical Chemistry**, v. 1, n. 3, p. 267-287, 2005.

CETESB Ensaio de germinação e alongamento de raízes. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/vegetacao/raizes.asp>>. Acesso em 08 de dez. 2010.

CHEN R. e PIGNATELLO J. J. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photo-Fenton degradation of aromatic compounds. **Environmental Science Technology**, v. 31, n. 8, p. 2399-2406, 1997.

CHEN S. F. e LIU Y. Z. Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO₂ photocatalyst. **Chemosphere**, v. 67, n. 5, p. 1010-1017, 2007.

CHEN Y., WU F., LIN Y., DENG N., BAZHIN N. e GLEBOV E. Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 1 - 2, p. 360–365, 2007.

CHOINA J., DUWENSEE H., FLECHSIG G. U., KOSSLICK H., MORAWSKI A. W., TUAN V. A. e SCHULZ A. Removal of hazardous pharmaceutical from water by photocatalytic treatment. **Central European Journal of Chemistry**, v. 8, n. 6, p. 1288-1297, 2010.

CIÉSLA P., KOCOT P., MYTYCH P. e STASICKA Z. Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 224, n. 1 - 2, p. 17 - 33, 2004.

COX C. Glyphosate (Round up). **Journal of Pesticide Reform/Fall**, v. 18, n. 3, p. 10 - 15, 1998.

DE LAAT J. e GALLARD H. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling. **Environmental Science Technology**, v. 33, n. 16, p. 2726 – 2732, 1999.

DICK R.E. e QUINN J.P. Glyphosate-degrading isolates from environmental samples: occurrence and pathways of degradation. **Applied Microbiology and Biotechnology** v. 43, n. 3, p. 545-550, 1995.

DIMOU A. D., SAKKAS V. A. e ALBANIS T. A. Metolachlor photodegradation study in aqueous media under natural and simulated solar irradiation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 3, p. 694–701, 2005.

DONG Y., HE L. e YANG M. Solar degradation of two azo dyes by photocatalysis using Fe(III)-oxalate complexes/H₂O₂ under different weather conditions. **Dyes and Pigments** v. 77 n. p. 343 - 350, 2008.

DUARTE E. T. F. M. D., XAVIER T. P., SOUZA D. R., MIRANDA J. A. e MACHADO A. E. H. Construção e estudos de performance de um reator fotoquímico Tipo CPC (“COMPOUND PARABOLIC CONCENTRATOR”). **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 921 - 926, 2005.

ECHAVIA G. R. M., MATZUSAWA F. e NEGISHI N. Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO₂ immobilized on silica gel. **Chemosphere**, v. 76, n. 5, p. 595-600, 2009.

ELSELLAMI L., CHARTRON V., VOCANSON F., CONCHON P., FELIX C., GUILLARD C., RETAILLEAU L. e HOUAS A. Coupling process between solid-liquid

extraction of amino acids by calixarenes and photocatalytic degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 1195-1200, 2009.

EVGENIDOU E., KONSTANTINOOU I., FYTIANOS K. e POULIOS I. Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction. **Water Research**, v. 41, n. p. 2015 – 2027, 2007.

FALLMANN H., KRUTZLER T., BAUER R., MALATO S. e BLANCO J. Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. **Catalysis Today**, v. 54, n. 2 - 3, p. 309 – 319, 1999.

FARRE M. J., BROSILLON S., DOMENECH X. e PERAL J. Evaluation of the intermediates generated during the degradation of Diuron and Linuron herbicides by the photo-Fenton reaction. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 189, n. 2-3, p. 364-373, 2007.

FARRE M. J., MALDONADO M. I., GERNJAK W., OLLER I., MALATO S., DOMENECH X. e PERAL J. Coupled solar photo-Fenton and biological treatment for the degradation of diuron and linuron herbicides at pilot scale. **Chemosphere**, v. 72, n. 4, p. 622-629, 2008.

FAUST B. C. e HOIGNÉ J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in cloud, fog and rain. **Atmospheric Environment** v. 24A, n. 1, p. 79–89, 1990.

FENG J. C. e THOMPSON D. G. Fate of glyphosate in a Canadian forest watershed. 2. Persistence in foliage and soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 38, n. 4, p. 1118 - 1125, 1990.

FENG W., NANSHENG D. e YUEGANG Z. Discoloration of dye solutions induced by solar photolysis of ferrioxalate in aqueous solutions **Chemosphere**, v. 39, n. 12, p. 2079-2085 1999.

FENTON H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal Chemical Society**, v. 65, n. 65, p. 899–911, 1894.

FERREIRA H. S. Pesticidas no Brasil: impacto ambiental e possíveis consequências de sua interação com a desnutrição humana. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, v. 21, n. 80 out - dez, p. 51-61, 1993.

FRANZ J. E.; Discovery, development and chemistry of glyphosate. In: E. Grossbard e Atkinson (Ed.). **The herbicide glyphosate**. London: Butterworths & Co. Ltda., 1985. 1. p. 3 - 17.

FUNVERDE Brasil se torna o principal destino de agrotóxicos banidos no exterior. Disponível em <<http://www.funverde.org.br/blog/archives/tag/agrotoxico>>. Acesso em 12 set. 2010.

GRUYS K.J. e SIKORSKI A; Inhibitors of tryptophan, phenylalanine, and tyrosine biosynthesis as herbicides. In: B. K. Singh (Ed.). **Plant amino acids - biochemistry and biotechnology**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1999. p. 357-365.

GUILLARD C., DISDIER J., MONNET C., DUSSAUD J., MALATO S., BLANCO J., MALDONADO M. I. e HERRMANN J. M. Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 46, n. 2, p. 319-332, 2003.

HABER F. e WEISS J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society**, v. 147, n. p. 332-351, 1934.

HILAL H. S., AL-NOUR G. Y. M., ZYOUD A., HELAL M. H. e SAADEDDIN I. Pristine and supported ZnO-based catalysts for phenazopyridine degradation with direct solar light. **Solid State Sciences**, v. 12, n. 4, p. 578-586, 2010.

HIRVONEN A., TUHKANEN T. e KALLIOKOSKI P. Treatment of TCE and PCE-contaminated groundwater using UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂ oxidation processes. **Water Science and Technology**, v. 33, n. 6, p. 67 - 73, 1996.

HISLOP K. A. e BOLTON J. R. The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-Vis/ferrioxalate/H₂O₂ system. **Environmental Science Technology**, v. 33, n. 18, p. 3119 - 3126, 1999.

HOFFMANN M., MARTIN S., CHOI W. e BAHNEMANN D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis **Chemical Reviews**, v. n. 95, p. 69 - 96, 1995.

HUANG Y. H., HUANG Y. J., TSAI H. C. e CHEN H. T. Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, n. 6, p. 699-704, 2010.

HUSTON P. L. e PIGNATELLO J. J. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. **Water Research**, v. 33, n. 5, p. 1238-1246, 1999.

INACIO A., Glifosato alavanca venda de defensivo genérico no Brasil Valor Econômico, São Paulo - SP, 2010. Disponível em: <http://www.valoronline.com.br/impreso/agronegocios/105/127425/glifosato-alavanca-venda-de-defensivo-generico-no-brasil>. Acesso em 19 set. 2010

INCE N. H. e STEFAN M. I. . UV/H₂O₂ degradation and toxicity reduction of textile azo dyes: Remazol Black-B, a case study. **Journal Advanced Oxidation Technology**, v. 2, n. p. 442 - 448, 1997.

JAWORSKI E.G. . Mode of action of N-phosphonomethylglycine: inhibition of aromatic amino acid biosynthesis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 20, n. 6, p. 1195-1198, 1972.

JIANG C., PANG S., OUYANG F., MA J. e JIANG J. A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment. **Journal of Hazardous Materials** v. 174, n. 1 - 3, p. 813 – 817, 2010.

JUNIOR O. P. A., SANTOS T. C. R., RIBEIRO N. M. B. e RIBEIRO M. L. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 589-593, 2002.

KAICHOUH G., OTURAN N., OTURAN M. A., EL HOURCH A. e EL KACEMI K. Mineralization of herbicides imazapyr and imazaquin in aqueous medium by, Fenton, photo-Fenton and electro-Fenton processes. **Environmental Technology**, v. 29, n. 5, p. 489-496, 2008.

KATSUMATA H., OKADA T., KANECO S., SUZUKI T. e OHTA K. Degradation of fenitrothion by ultrasound/ferrioxalate/UV system **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 1, p. 200-206 2010.

KIMA H., HONGA H.-J., LEEA Y.-J., SHINB H.-J. e YANGA J.-W. Degradation of trichloroethylene by zero-valent iron immobilized in cationic exchange membrane. **Desalination**, v. 223 n. p. 212–220, 2008.

LANGFORD C.H. e CAREY J.H. The charge transfer photochemistry of the hexaaquoiron(III) ion, the chloropentaaquoiron(III) ion, and the mu-dihydroxo dimer explored with tert-butyl alcohol scavenging. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 53, n. 16, p. 2430-2435, 1975.

LAPERTOT M., EBRAHIMI S., DAZIO S., RUBINELLI A. e PULGARIN C. Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** v. 186, n. 1, p. 34 – 40, 2007.

LAPERTOT M., PULGARÍN C., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ P., MALDONADO M. I., PÉREZ-ESTRADA L., OLLER I., GERNJAK W. e MALATO S. Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. **Water Research**, v. 40, n. 5, p. 1086 - 1094, 2006.

LEE Y., JEONG J., LEE C., KIM S. e YOON J. Influence of various reaction parameters on 2,4-D removal in photo/ferrioxalate/H₂O₂ process. **Chemosphere** v. 51, n. 9, p. 901–912, 2003.

LEGRINI O., OLIVEROS E. e BRAUN A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

MACHADO A. E. H. , MIRANDA J. A., FREITAS R. F., DUARTE E. T. F.M., FERRERIA L. F., ALBUQUERQUE Y. D. T., RUGGIERO R., SATTTLER C. e OLIVEIRA L. Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** v. 155, n. 1 - 3, p. 231 – 241, 2003.

MACHADO A. E. H., FRANÇA M. D., MAGNINO G. A., VELANI H. M. M., FREITAS F. S., MULLER JR P. S. , SATTTLER C. e CHMUECKER M. Characterization and evaluation of the efficiency of TiO₂/Zinc phthalocyanine nanocomposites as photocatalysts for wastewater treatment using solar irradiation. **International Journal of Photoenergy** v. 2008, n. 482373, p. 482-373, 2008.

MACHADO A. E. H., XAVIER T. P. X., SOUZA D. R., MIRANDA J. A., DUARTE E. T. F. M., RUGGIERO R., OLIVEIRA L. e SATTTLER C. Solar photo-Fenton treatment of chip board production waste water. **Solar Energy** v. 77, n. 5, p. 583–589, 2004.

MALATO S., BLANCO J., VIDAL A. e RICHTER C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 37 n. 1, p. 1–15, 2002.

MANASSERO A., PASSALIA C., NEGRO A.C., CASSANO A. E. e ZALAZAR C. S. Glyphosate degradation in water employing the H₂O₂/UVC process. **Water Research** v. 44, n. p. 3875 - 3882, 2010.

MANTZAVINOS D. e PSILLAKIS E. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology** v. 79, n. 5, p. 431–454, 2004.

MAPA MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO - AGROFIT - Consulta de produtos formulados. Disponível em

<http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em 8 de set. 2010.

MARTELL A.E. e SMITH R.M. **Critical Stability Constants**. New York: Plenum Press, 1977. p.

MARTINEZ T. T. , LONG W.C. e HILLER R. Comparison of the toxicology of the herbicide Roundup by oral and pulmonary routes of exposure. **Proceedings of the Western Pharmacology Society**, v. 34, n. 1, p. 43 - 46, 1990.

MARTINEZ T. T. e BROWN K. Oral and pulmonary toxicology of the surfactant used in Roundup herbicide. **Proceedings of the Western Pharmacology Society**, v. 34, n. 1, p. 43-46, 1991.

MATTHEWS R. W. e MCEVOY S. R. Destruction of phenol in water with sun, sand and photocatalysis. **Solar Energy**, v. 49, n. 6, p. 507-513, 1992.

MAZELLIER P. e SULZBERGER S. Diuron degradation in irradiated, heterogeneous iron/oxalate systems: the rate-determining step. **Environmental Science Technology** v. 35, n. 16, p. 3314 - 3320, 2001.

MENDEZ-ARRIAGA F., GIMENEZ J. e ESPLUGAS S. Photolysis and TiO₂ photocatalytic treatment of naproxen: Degradation, mineralization, intermediates and toxicity. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 11, n. 3, p. 435-444, 2008.

MENDEZ-ARRIAGA F., MALDONADO M. I., GIMENEZ J., ESPLUGAS S. e MALATO S. Abatement of ibuprofen by solar photocatalysis process: Enhancement and scale up. **Catalysis Today**, v. 144, n. 1-2, p. 112-116, 2009.

MORENO E. B., GOMEZ N. M. A., HONTORIA G. e EBRAHIMI S. Simple tertiary treatment systems. **Science and Technology: Water Supply**, v. 5, n. 3 - 4, p. 35 - 41, 2005.

MULLER M. M., ROSENBERG C. , SILTANNEN H. e WARTIOVAARA T. Fate of glyphosate and its influence on nitrogen-cycling in two finnish agriculture soils **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 27, n. 1, p. 724 - 730, 1981.

MURUGANANDHAM M. e SWAMINATHAN M. Decolourisation of reactive orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. **Dyes Pigments**, v. 63, n. 3, p. 315–321, 2004.

NETO S. A. e ANDRADE A.R. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA[®] compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 2039–2045, 2009.

NEWTON M., HOWARD K. M., KELPSAS B. R., DANHAUS R., LOTTMAN C. M. e DUBELMAN S. Fate of glyphosate in an Oregon forest ecosystem. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 32, n. 5, p. 1144-1151, 1984.

NOGUEIRA R. F. P., TROVÓ A. G. e VILLA R. D. Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminantes agrícolas. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 847-851, 2005.

NOGUEIRA R. F. P., TROVÓ A. G. T., SILVA M. R. A. , VILLA R. D. e OLIVEIRA M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400 - 408, 2007.

NORTOX Glifosato: ficha de informações de segurança. Disponível em <<http://www.nortox.com.br/detprod.php?id=10>>. Acesso em 22 de jan. 2011.

OLIVEIRA M. C., NOGUEIRA R. F. P., GOMES NETO J. A., JARDIM W. F. e ROHWEDDER J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação de foto-Fenton. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 188 - 190, 2001.

OPAS Organização Pan-Americana da Saúde. Manual de vigilância da saúde de populações expostas a agrotóxicos. Representação no Brasil. Disponível em <<http://www.opas.org.br/sistema/arquivos/livro2.pdf>>. Acesso em 20 jan. 2011.

PARKER C.A. Induced autoxidation of oxalate in relation to the photolysis of potassium ferrioxalate. **Transactions of the Faraday Society** v. 50, n. 1, p. 1213–1221, 1954.

PARRA S., SARRIA V., MALATO S., PÉRINGER P. e PULGARINA C. Photochemical versus coupled photochemical–biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 27, n. 3, p. 153–168, 2000.

PATERLINI W. C. e NOGUEIRA R. F. P. Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D. **Chemosphere**, v. 58, n. 8, p. 1107-1116, 2005a.

PATERLINI W. C. e NOGUEIRA R. F. P. Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D. **Chemosphere**, v. 58, n. 8, p. 1107 - 1116, 2005b.

PAWLOWSKY U., GLOWSK A. M. N., FERRANTE E. M. e BOSA M. N. **Aplicação de testes de toxicidade na tratabilidade de efluentes de pesticidas**, In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Foz do Iguaçu - PR, Set. 1997, 170 p.

PEARCE D. e CROWARDS T. **Assessing the health cost of particulate air pollution in the UK**. London: University College London, 1996. p.

PERCHET G., MERLINA G., REVEL J. C., HAFIDI M., RICHARD C. e PINELLI E. Evaluation of a TiO₂ photocatalysis treatment on nitrophenols and nitramines contaminated plant wastewaters by solid-phase extraction coupled with ESI HPLC-MS. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 284-290, 2009.

PEREIRA W. S. e FREIRE R. S. Ferro zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 130 - 136, 2005.

PÉREZ M. H., PEÑUELA G., MALDONADO M. I., MALATO O., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ P., OLLER I., GERNJAK G. e MALATO S. Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 64, n. 3-4, p. 272 – 281, 2006.

PÉREZ M., TORRADES F., DOMENESCH X. e PERAL J. Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton. **Water Research**, v. 36, n. 8, p. 2703-2710, 2002.

PICCOLO A., CELANO G., ARIENZO M. e MIRABELLA A. Adsorption and desorption of glyphosate in some European soils. **Journal of Environmental Science and Health: B**, v. 29, n. 6, p. 1105 - 1115, 1994.

PIGNATELLO J. J. Dark and photoassisted Fe^{3+} catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science Technology**, v. 26, n. 5, p. 944-951, 1992.

PIGNATELLO J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006.

PORTO M. F. S. Saúde do trabalhador e o desafio ambiental: contribuições do enfoque ecossocial, da ecologia política e do movimento pela justiça ambiental. **Ciência e Saúde Coletiva**, v. 10, n. 4, p. 829-839, 2005.

POYATOS J. M., MUÑO M. M., ALMECIJA M. C., TORRES J. C., HONTORIA E. e OSORIO F. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. **Water Air Soil Pollut**, v. 205, n. 1-4, p. 187 – 204, 2010.

PSA Plataforma Solar de Almeria. Colectores Solares. Disponível em <<http://www.psa.es/webeng/instalaciones/quimica.php>>. Acesso em 25 de Jan. 2011.

RADJENOVIC J., PETROVIC M. e BARCELO D. Complementary mass spectrometry and bioassays for evaluating pharmaceutical-transformation products in treatment of

drinking water and wastewater. **Trac-Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 5, p. 562-580, 2009.

RIBANI M., BOTTOLI C. B. G. , COLLINS C. H., JARDIM I. C. S. F. e MELO L. F. C. .
VALIDAÇÃO EM MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS E ELETROFORÉTICOS.
Química Nova, v. 27, n. 5, p. 771 - 780, 2004.

RIZZO L., MERIC S., GUIDA M., KASSINOS D. e BELGIORNO V. Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals. **Water Research**, v. 43, n. 16, p. 4070-4078, 2009.

RODRIGUEZ M., SARRIA V., ESPLUGAS S. e PULGARIN C. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** v. 151, n. 1-3, p. 129–135, 2002.

ROSSI A. Aspectos de aplicabilidade dos instrumentos jurídicos de controle da poluição por agrotóxicos. **Holos: Environmental**, v. 1, n. 2, p. 173-186, 2001.

ROY D. N., KONAR S. K., BANERJEE S., CHARLES D. A. e THOMPSON D. G. Persistence, movement, and degradation of glyphosate in selected Canadian boreal forest soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 37, n. 2, p. 437 - 440, 1989.

SAFARZADEH-AMIRI A. , BOLTON J. R. e CATER S. R. The use of iron in advanced oxidation processes. **Journal Advanced Oxidation Technology**, v. 1, n. 1, p. 18-26, 1996.

SAGAWA S. , LEHNARD A., LÜBBER M., ROCKENDORF G. e BAHNEMANN D. The insulated solar Fenton hybrid process: fundamental investigations. **Helvetica Chimica Acta**, v. 84, n. 1, p. 3742 - 3758, 2001.

SALEM M. A., ABDEL-HALIM S. T., EL-SAWY A. E. M. e ZAKI A. B. Kinetics of degradation of allura red, ponceau 4R and carmosine dyes with potassium ferrioxalate complex in the presence of H₂O₂. **Chemosphere**, v. 76, n. 8, p. 1088 - 1093, 2009.

SARRIA V., KENFACK S., GUILLOD O. e PULGARIN C. An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 159, n. 1, p. 89-99, 2003.

SARRIA V., PARRA S., ADLER N., PÉRINGER P., BENITEZ N. e PULGARIN C. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2-4, p. 301–315, 2002.

SAVITZ D. A., ARBUCKLE T. , KACKZOR D. e CURTIS K. M. . Male pesticide exposure and pregnancy outcome. **American Journal of Epidemiology**, v. 146, n. 12, p. 1025-1036, 1997.

SAWADA Y., NAGAI Y., M. UHEYAMA e YAMAMOTO I. **Probable toxicity of surface-active agent in commercial herbicide containing glyphosate**. Lancet, 1988. 299 p.

SILVA M. R. A., VILEGASA W., ZANONIA M. V. B. e NOGUEIRA R. F. P. Photo-Fenton degradation of the herbicide tebuthiuron under solar irradiation: Iron complexation and initial intermediates **Water Research**, v. 44, n. 12, p. 3745-3753 2010.

SINDAG Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. Disponível em <http://www.sindag.com.br/dados_mercado.php>. Acesso em 18 ago. 2010.

SKIBIC M. J., KING L. A., KHAN M., FOX P. J., WINGER B. E. e BAERTSCHI S. W. Artifactual formylation of the secondary amine of duloxetine hydrochloride by acetonitrile in the presence of titanium dioxide: Implications for HPLC method development. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 53, n. 3, p. 432-439, 2010.

SOARES W.L. e PORTO M.F. Atividade agrícola e externalidade ambiental: uma análise a partir do uso de agrotóxicos no cerrado brasileiro. **Ciência e Saúde Coletiva**, v. 12, n. 1, p. 131-143, 2007.

SOUZA D. R.; **Degradação da matéria orgânica proveniente de efluente de indústria de madeira, empregando fotocatalise e radiação solar.** Uberlândia - MG, 100 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química - PPGQ, Universidade Federal de Uberlândia, 2004.

SOUZA D. R., DUARTE E. T. F. M., GIRARDI G. S., VELANI V., SATTTLER C. , OLIVEIRA L., MIRANDA J. A. e MACHADO A.E.H. Study of kinetic parameters related to the degradation of an industrial effluent using Fenton-like reactions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 179, n. 3, p. 269–275, 2006.

SPINKS J.W.T. e WOODS R. J. **An Introduction to Radiation Chemistry.** Nova York: John Wiley & Sons, 1990. p.

STRICKLAND J.D.H. e PARSONS T.R. **A manual of sea water analysis, with special reference to the more common micronutrients and to particulate organic material.** Ottawa: Fisheries Research Board of Canada, 1965. p.

SUN Y.F. e PIGNATELLO J. J. Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of iron(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40 n. 2, p. 322–327, 1992.

TEMPLE W. A. e A. SMITH. N. Glyphosate herbicide poisoning experience in New Zealand. **New Zealand Medical Journal**, v. 105, n. 933, p. 173-174, 1992.

TOMINACK R. L., YANG G. Y., TSAI W. J., CHUNG H. M. e DENG J. F. . Taiwan National Poison Center: Survey of glyphosate-surfactant herbicide ingestions. **Clinical Toxicology**, v. 29, n. 1, p. 91 - 109, 1991.

TOMLIN C. **British Crop Protection Council. The Pesticide Manual: Incorporating the Agrochemicals Handbook.** Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1994. 1341 p.

TORRADES F., PEREZ M., MANSILLA H.D. e PERAL J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. **Chemosphere**, v. 53, n. 10, p. 1211 - 1220, 2003.

TORSTENSSON L. e STARK J. . **Persistence of glyphosate in forest soils. In Weeds and weed control.**, In: 20th Swedish Weed Conference, Uppsala - Sweden, 31 january 1979, p.

TORSTENSSON N. T. L., LUNDGREN L. N. e STENSTRON J. Influence of climate and edaphic factors on persistence of glyphosate and 2,4-D in forest soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 18, n. 2, p. 230 - 239, 1989.

TOTHILL I. E. e TURNER A. P. F. Developments in bioassay methods for toxicity testing in water treatment **Trends in Analytical Chemistry**, v. 15, n. 5, p. 178 - 188, 1996.

TROVÓ A. G., SILVA M. R. A. e NOGUEIRA R. F. P. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. **Solar Energy**, v. 79, n. 4, p. 384-392, 2005.

U.S.EPA. Science chapter for reregistration eligibility document for glyphosate. **Ecological Effects Branch**, v. n. p., 1993.

USEPA. Pesticide fact sheet: Glyphosate. **Office of Pesticide Programs**, v. n. 173, p., 1986.

_____. Environmental Protec्य Agency. Pesticide environmental fate one line summary. **Environmental Fate and Effects Division**, v. n. p., 1993a.

_____. Environmental Protec्य Agency. Reregistration eligibility decision (RED): Glyphosate; Special Review and Reregistration. **Office of Pesticide Programs**, v. n. p., 1993b.

VARELA E. e TIEN M. Effect of pH and Oxalate on Hydroquinone-Derived Hydroxyl Radical Formation during Brown Rot Wood Degradation. **Applied and environmental microbiology**, v. 69, n. 10, p. 6025–6031, 2003.

VAZ P. A. B. **O direito ambiental e os agrotóxicos: responsabilidade civil, penal e administrativa**. Porto Alegre: Livraria do Advogado, 2006. 240 p.

VILAR V. J. P. e BOAVENTURA R. A. R. Aplicação de radiação solar ao tratamento de água e efluentes industriais. Disponível em <<http://lsre.fe.up.pt/>>. Acesso em 11 de dez. 2010.

WALID K. L. e AL-QODAH Z. . Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, n. 1, p. 489–497, 2006.

WANG W. C. e FREEMARK K. The use of plants for environmental monitoring and assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 30, n. 3, p. 289 - 301, 1995.

WANG W. R. Elongation method for toxicity testing of organic and inorganic pollutants. **Environmental Toxicology & Chemistry**, v. 6, n. p. 409 - 414, 1987.

WHO. World Health Organization. Glyphosate: Environmental Health Criteria. **Molecular Nutrition & Food Research**, v. 40, n. 3, p. 166 - 166, 1994.

YOON J., LEE Y. e KIM S. Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment. **Water Science & Technology**, v. 44 n. 5, p. 15–21, 2001.

YOUSEF M. I. , SALEM M. H., IBRAHIM H. Z., HELMI S. , SEEHY M. A. e BERTHEUSSEN K. Toxic effects of carbofuran and glyphosate on semen characteristics in rabbits. **Journal of Environmental Science and Health B**, v. 30, n. 4, p. 513-534, 1995.

ZABLOTOWICZ R.M. e REDDY K.N. . Impact of glyphosate and Bradyrhizobium japonicum symbiosis with glyphosate-resistant transgenic soybean: a minireview. **Journal of Environmental Quality**, v. 33, n. 3, p. 825-831, 2004.

ZUO Y. e HOIGNÉ J. Evidence for photochemical formation of H_2O_2 and oxidation of SO_2 in authentic fog water. **Science**, v. 260, n. 5104, p. 71–73, 1993.