



**DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO
2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D)
UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO
ASSOCIADO À RADIAÇÃO UV**

Bruna Vêras de Moura

Fernando Mario Preihs Guimarães

Projeto Final de Curso

Orientadoras:

Prof.^a Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, D.Sc.

Bárbara Rodrigues Geraldino de Andrade, M.Sc.

Março de 2011

**DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D)
UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO ASSOCIADO À
RADIAÇÃO UV**

Bruna Vêras de Moura
Fernando Mario Preihs Guimarães

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientado por:

Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, D.Sc.

Bárbara Rodrigues Geraldino de Andrade, M.Sc.

Aprovado por:

Bruno Santos Souza, M.Sc.

Estevão Freire, D.Sc.

Leila Yone Reznik, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Março de 2011

AGRADECIMENTOS

As nossas orientadoras Fabiana Araújo e Bárbara Andrade, pelas críticas, sugestões, incentivos e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

As técnicas Elisângela e Natasha dos laboratórios LABPOL e LABTARE pelo apoio em toda parte experimental.

Aos colaboradores e amigos do LABPOL e LABTARE pelas ajudas e conselhos durante toda a trajetória deste projeto.

As nossas famílias que sempre nos apoiaram durante todo o curso de graduação.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D) UTILIZANDO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO ASSOCIADO À RADIAÇÃO UV

Bruna Véras de Moura
Fernando Mario Preihs Guimarães

Março, 2011

Orientadores: Prof.^a Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, D.Sc.
Bárbara Rodrigues Geraldino de Andrade, M.Sc.

Os pesticidas são essenciais para a produção agrícola, entretanto eles podem causar a contaminação das águas superficiais e subterrâneas, dos solos agrícolas e dos alimentos.

O presente trabalho avaliou a degradação do pesticida Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) utilizando como processo oxidativo avançado, o sistema H_2O_2/UV . Os ensaios de degradação foram realizados com diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e diferentes valores de pH, em batelada.

A degradação do 2,4-D foi estudada através de diferentes abordagens experimentais para obter o maior número possível de informações sobre o processo oxidativo (degradação e mineralização). Mudanças na absorção do espectro do 2,4-D foram observadas durante a degradação. A conversão do 2,4-D em subprodutos e/ou substâncias minerais foi quantificada através da medida do COT. Foi utilizado o modelo cinético de pseudoprimeira ordem para determinar as constantes de velocidade referentes à remoção do COT no 2,4-D. Medidas de DQO foram realizadas, entretanto, não mostraram mudanças significativas.

Foi verificado que a degradação do 2,4-D, com o processo H_2O_2/UV , efetuada em condições ácidas e neutras ocorre mais rapidamente em relação às efetuadas em condições alcalinas. Ao comparar o processo H_2O_2/UV com o UV puro, percebeu-se que a degradação não é eficiente ao utilizar só a radiação UV. Para 4h de reação, o COT foi reduzido em 92% utilizando 1000 mg/L de H_2O_2 em soluções ácidas e neutras, enquanto que para o processo UV, a remoção do COT foi de 5%.

ÍNDICE:

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Qualidade da Água.....	4
3.2. Pesticidas	7
3.2.1.Histórico	7
3.2.2.Definição	8
3.2.3.Classificação	8
3.2.4.Intoxicação	11
3.2.5.Consumo de Pesticidas	11
3.2.6.Pesticida abordado no trabalho: 2,4-D.....	14
3.3. Processos Oxidativos Avançados.....	17
3.3.1.H ₂ O ₂ /UV	20
3.3.2.UV	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1. Reagentes e Soluções	23
4.2. Equipamentos	23
4.3. Metodologias	24
4.3.1.Solubilização do 2,4-D em água	24
4.3.2.Reações com H ₂ O ₂ /UV	24
4.3.3.Peróxido Residual	25
4.3.4.Análise da Absorbância	25
4.3.5.Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	25
4.3.6.Carbono Orgânico Total (COT).....	26
4.3.7.Cromatografia Gasosa (CG-FID)	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1. Testes Preliminares.....	27
5.2. Resultados Experimentais	31
5.2.1.Peróxido Residual	31
5.2.2.Espectrofotometria de UV.....	32
5.2.3.COT.....	38
6. CONCLUSÃO	42
7. REFERÊNCIAS BIBLIGRÁFICAS	43

1. INTRODUÇÃO

A contaminação da água potável por pesticidas orgânicos originados a partir de efluentes agrícolas tem sido alvo de grande preocupação pública. As razões destas preocupações são atribuídas à vários fatores: altos níveis de toxicidade em mamíferos, efeitos na saúde humana e sua persistência no meio ambiente (SPADOTTO, 2004).

O cuidado com a qualidade e disponibilidade da água para consumo humano é devido à degradação dos corpos d'água que tem se intensificado, nas últimas décadas, como consequência ao rápido desenvolvimento industrial, o aumento do número de habitantes e da produtividade agrícola.

O aumento de compostos orgânicos em águas potáveis tem sido divulgado, através de estudos de monitoramento ambiental realizados em estações de tratamento de água de abastecimento para consumo humano, aumentando assim a preocupação sobre os recursos hídricos (EPA, 2000). A razão principal para este aumento é o uso de corpos de águas superficiais como receptores de despejos de águas residuárias, o que aumenta riscos como: contaminação das águas superficiais e subterrâneas, dos solos agrícolas, dos alimentos e introdução na cadeia trófica dos seres vivos.

A contaminação das águas subterrâneas tem como principal agente responsável as aplicações excessivas de pesticidas, essencialmente na agricultura. Ao permanecerem no solo durante longos períodos, os pesticidas se infiltram em profundidade com a água das chuvas, atingindo os lençóis de água subterrâneos. Os pesticidas variam muito nas suas características físicas e químicas e seu potencial de contaminação das águas é governado por sua solubilidade, mobilidade e velocidade de degradação. Muitos pesticidas se degradam rapidamente pela luz solar ou por microorganismos no solo. Contudo, ao atingirem as águas subterrâneas são capazes de persistir por longos períodos, devido à reduzida atividade bacteriana, à ausência de luz solar, e à existência de baixas temperaturas nestas zonas sub-superficiais.

Entretanto, os pesticidas são considerados essenciais para uma produção agrícola com garantias de qualidade e maior produtividade. O uso dessas substâncias químicas sustenta um crescimento saudável e a eliminação das pragas

que atacam as lavouras. Tais substâncias são produtos e agentes químicos ou biológicos cuja finalidade é alterar a composição da flora e da fauna a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (BRANCO, 1990).

Os países em desenvolvimento são os maiores consumidores do mercado mundial de pesticidas, dentre os quais o Brasil se destaca com o consumo de 16% da produção de pesticidas no mundo (PELEAZ, 2010). O Brasil possui um perfil de país agro-exportador, dependendo muito do resultado do setor agrícola para o equilíbrio da sua balança comercial, isso retrata bem a dependência química das plantações brasileiras pelos pesticidas.

Muitos dos efluentes das cidades, das indústrias e da agricultura terminam nos rios ou lagos, após o tratamento. Como a remoção de poluentes nos tratamentos de águas convencionais é muitas vezes incompleta, estas contêm freqüentemente muitas substâncias químicas dissolvidas (dentre elas, os pesticidas), as quais podem afetar os ecossistemas e o abastecimento das águas potáveis.

O tratamento de água contaminada depende de fatores como a natureza dos poluentes, sua concentração, volume a tratar e toxicidade. Existem diferentes métodos físico-químicos e biológicos, que são usados para a remoção de agrotóxicos, seja independentemente ou em conjunto, tais como a oxidação química com ozônio, a fotodegradação, a combinação de ozônio com radiação UV, a degradação biológica, a coagulação e a adsorção.

Processos que utilizam radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), conhecidos como Processos Oxidativos Avançados (POA), possuem grandes vantagens, pois são capazes de transformar a grande maioria dos compostos orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, por reações de degradação que envolvem esses radicais como espécies transitórias oxidantes. São processos limpos e não seletivos podendo degradar inúmeros compostos. Esses processos utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação UV para a formação dos radicais hidroxila e podem remover muitos compostos que não são tratados pelas estações de abastecimento.

2. OBJETIVOS

Estudar o tratamento de águas contaminadas com o pesticida 2,4-D utilizando como processo oxidativo avançado, o sistema H_2O_2/UV . Será avaliada a eficiência da degradação do pesticida em um reator fotoquímico com diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio, tempos de reação e valores de pH.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Qualidade da Água

A água é um dos elementos fundamentais da vida. Seus múltiplos usos são indispensáveis a um largo espectro das atividades humanas, onde se destacam, entre outros, o abastecimento público e industrial, a irrigação agrícola, a produção de energia elétrica e as atividades de lazer e recreação, bem como a preservação da vida aquática.

As disponibilidades de água doce na natureza são limitadas (Figura 1) pelo alto custo da sua obtenção nas formas menos convencionais, como é o caso da dessalinização da água do mar. Portanto, precisa se priorizar a preservação, o controle e a utilização racional das águas doces superficiais.

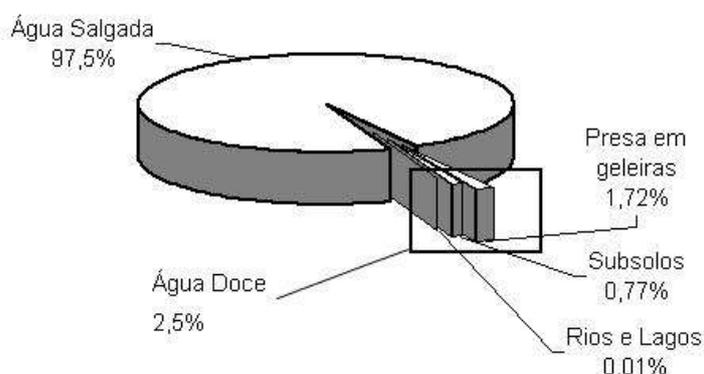


Figura 1. Distribuição de água no mundo (NAVES, 2009).

A boa gestão da água deve ser objeto de um plano que contemple os múltiplos usos desse recurso, desenvolvendo e aperfeiçoando as técnicas de utilização, tratamento e recuperação de nossos mananciais.

A poluição das águas é gerada por:

- Efluentes domésticos (poluentes orgânicos biodegradáveis, nutrientes e bactérias);
- Efluentes industriais (poluentes orgânicos e inorgânicos, dependendo da atividade industrial);
- Carga difusa urbana e agrícola (poluentes advindos da drenagem destas áreas: fertilizantes, defensivos agrícolas, fezes de animais e material em suspensão) (CETESB, 2001).

De acordo com a Resolução CONAMA nº 357 (BRASIL, 2005), a qualidade da água pode ser definida como sendo um conjunto das características, físicas, químicas e biológicas de um certo corpo d'água, cujos critérios de avaliação da qualidade dependem do propósito do uso.

As variáveis físicas são: cor, resíduos sólidos, materiais flutuantes, gosto, odor e turbidez. As variáveis químicas são: demanda bioquímica de oxigênio, oxigênio dissolvido, pH e várias substâncias químicas. As variáveis microbiológicas são coliformes termotolerantes.

Os teores máximos de impurezas permitidos na água são estabelecidos em função dos seus usos. Esses teores constituem os padrões de qualidade, os quais são fixados por entidades públicas, com o objetivo de garantir que a água a ser utilizada para determinado fim não contenha impurezas que venham a prejudicá-lo.

Os padrões de qualidade da água variam para cada tipo de uso. Assim, os padrões de potabilidade (água destinada ao abastecimento humano) são diferentes dos de balneabilidade (água para fins de recreação de contato primário), os quais, por sua vez, não são iguais aos estabelecidos para a água de irrigação ou destinada ao uso industrial.

A Portaria nº 518/MS (BRASIL, 2004) estabelece as normas de qualidade da água para o consumo humano. Nela se define o padrão de potabilidade com padrões: microbiológicos, turbidez, substâncias químicas que representam risco à saúde, radioatividade e aceitação para consumo humano.

No caso específico do pesticidas, a Portaria nº 518/MS, capítulo IV, art. 14º (BRASIL, 2004) define os valores máximos permitidos (VMP) para a manutenção da saúde humana (Tabela 1).

Tabela 1. Padrão de potabilidade dos agrotóxicos que representam risco à saúde.

AGROTÓXICOS	VMP (µg/L)
Alaclor	20,0
Aldrin e Dieldrin	0,03
Atrazina	2
Bentazona	300
Clordano (isômeros)	0,2
2,4-D	30
DDT (isômeros)	2
Endossulfan	20
Endrin	0,6
Glifosato	500
Heptacloro e Heptacloro epóxido	0,03
Hexaclorobenzeno	1
Lindano (g-BHC)	2
Metolacoloro	10
Metoxicloro	20
Molinato	6
Pendimentalina	20
Pentacolorofenol	9
Permitrina	20
Propanil	20
Simazina	2
Trifluralina	20

Fonte: Portaria nº 518/MS, 2004.

3.2. Pesticidas

3.2.1. Histórico

A origem da utilização de pesticidas pelo homem confunde-se com a origem da agricultura, já que grandes extensões de terra cultivadas com uma única espécie facilitam em muito o ataque de organismos que possam vir a destruir ou prejudicar uma determinada cultura. Através dos séculos, o homem tem desenvolvido vários métodos para controlar organismos nocivos às suas culturas e à sua saúde.

Civilizações antigas utilizavam enxofre, arsênico, calcário e várias outras substâncias químicas no controle de insetos e roedores que destruíam plantações e alimentos armazenados (ALVES, 2006). No ano 1000 a.C., os chineses utilizavam o enxofre como fumegante e no século XIX, também foi usado na Europa, devido às suas propriedades fungicidas.

No século XVI, agricultores japoneses utilizaram o óleo de baleia misturado com vinagre no combate a larvas de insetos nas plantações e campos de arroz, que agia de forma a enfraquecer a cutícula de tais larvas (CASSARRET & DOULS, 1996). Ainda no século XVI, também eram utilizadas moderadas quantidades de compostos de arsênico como inseticida na China. No final do século XIX, foi utilizada na França uma mistura de sulfato de cobre e de hidróxido de cálcio, denominada Bourdeaux. Esta substância foi empregada em plantações vinícolas no combate ao fungo *Plasmora viticola*. Já no início do século XX, o ácido sulfúrico foi utilizado para eliminar ervas dicotiledôneas (FREIRE, 2005).

Embora a literatura mostre tentativas feitas pelo homem para controlar pragas desde séculos atrás, foi somente a partir de 1920 que se iniciaram as pesquisas voltadas para a utilização de substâncias químicas orgânicas como pesticidas, incluindo o desenvolvimento de uma variedade de compostos, como o diclorodifeniltricloroetano (DDT) no final da década de 30 e outros organoclorados em meados da década de 40 (MEYER, 1998). Após a 2ª Guerra Mundial houve um rápido desenvolvimento do campo agroquímico, com introdução em massa de inseticidas, fungicidas e herbicidas, que no final da década de 60 já eram destinados a substituir os organoclorados. De fato, a alta persistência ambiental dos organoclorados trouxe drásticas conseqüências sobre os organismos e o meio ambiente (FREIRE, 2005). Na década de 40, o pesticida de ação herbicida, 2,4-D foi descoberto e introduzido no mercado. Por fim, os piretróides foram introduzidos no

mercado na década de 80 e em apenas dois anos de uso, já contavam com quase 30% do mercado mundial de inseticidas (FREIRE, 2005).

No Brasil, o uso de agrotóxicos começou a se intensificar a partir da década de 1960, devido em grande parte ao Plano Nacional de Desenvolvimento, que obrigava todo agricultor que buscasse financiamento a comprar, com o crédito rural, determinada cota de agrotóxico (YAMASHITA, 2008).

3.2.2. Definição

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA): “Pesticidas são quaisquer substâncias ou mistura de substâncias utilizadas para prevenir, destruir, repelir ou eliminar qualquer espécie de peste”.

A legislação brasileira, através do Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002, define agrotóxicos como: “produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento” (BRASIL, 2002).

A utilização do termo *pesticida* no Brasil é bastante comum, embora essa palavra não exista na língua portuguesa, senão por neologismo. O termo *agrotóxico* é utilizado na legislação brasileira, embora sua definição seja para defensivos agrícolas e não contempla toda a utilização destas substâncias (PERES, 1999).

3.2.3. Classificação

Os pesticidas normalmente são classificados de acordo com sua toxicidade, organismo alvo e estrutura química.

- Quanto à Toxicidade:

Segundo a Organização Mundial da Saúde, esta classificação é a mais recomendada e geralmente usada (Tabela 2). É baseada primeiramente na

toxicidade aguda oral e dérmica para ratos, onde o valor de Dose Letal (DL50) de um composto é o valor estimado da dose necessária em mg.kg^{-1} de peso corpóreo, que irá causar morte em 50% dos animais em experimentação.

Tabela 2. Classificação dos pesticidas segundo via de absorção e toxicidade aguda expressa em DL 50:

CLASSE:	DL 50 para ratos (mg/kg de peso corporal):		Cor da tarja do rótulo do produto:
	Oral	Dérmica	
	Sólidos/Líquidos	Sólidos/Líquidos	
Ia - Extremamente tóxico	<5 / <20	<10 / <40	Vermelha
Ib - Altamente tóxico	5-50 / 20-200	10-100 / 40-400	Amarela
II – Moderadamente tóxico	50-500 / 200-2000	100-1000 / 400-4000	Azul
III – Ligeiramente tóxico	>500 / >2000	>1000 / >4000	Verde

Fonte: OMS, 2009.

A normativa nº 84 do IBAMA instituiu a classificação dos agrotóxicos conforme seu potencial de periculosidade ambiental (BRASIL, 1996):

Classe I - Produto Altamente Perigoso;

Classe II - Produto Muito Perigoso;

Classe III - Produto Perigoso;

Classe IV - Produto Pouco Perigoso.

▪ Quanto ao Organismo Alvo:

De acordo com sua função os agrotóxicos podem ser classificados em:

- a) Acaricidas: combatem ácaros.
- b) Bactericidas: controlam bactérias.
- c) Fungicidas: destroem ou controlam fungos.
- d) Herbicidas: combatem ervas daninhas.
- e) Inseticidas: controlam insetos.
- f) Nematicidas: controlam nematóides (vermes).
- g) Rodenticidas ou Raticidas: combatem ratos e outros tipos de roedores.
- h) Moluscicidas: combatem moluscos.

▪ Quanto à Estrutura Química:

Os pesticidas podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química em diversas classes ou grupos químicos específicos: os organofosforados, carbamatos, organoclorados, piretróides, como os inseticidas mais comuns; os clorofenóxicos, bipiridílicos, triazínicos, tiocarbamatos, imidazolinônicos, como os principais herbicidas; os ditiocarbamatos, pentaclorofenóxicos, organomercuriais, pirimidínicos e ftalimídicos, como fungicidas (LARINI, 1999).

Tabela 3. Classificação dos pesticidas segundo o grupo químico e seus exemplos.

Grupo Químico	Exemplos
<i>Inseticidas</i>	
Hidrocarbonetos clorados	Aldrim, clorodane, heptaclo, toxafene
Organofosfatos	Diazinon, dissulfoton, paration,
Carbamatos	Carbaril, carbofuram, metomil
Piretro	Piretrin
<i>Fungicidas</i>	
Tiocarbamatos	Ferbam, maneb
Mercuriais	Ceresan
<i>Herbicidas</i>	
Ácidos ariloxialcanóicos	2,4-D, 2,4,5-T, MPCA
Triazinas	Atrazina, simazina, propazina
Feniluréias	Diuron, linuron, fluometuron
Ácidos alifáticos	Dalapon
Carbamatos	Butilato, vernolato
Dinitroanilinas	Trifluralim, benefin
Dipiridilas	Paraquat, diquat
Amidos	Alacloro, propacloro, propanil, alanap
Benzóicos	Amiben, dicamba

Fonte: BRADY, 1989.

3.2.4. Intoxicação

De acordo com Moraes & Monteiro (2006), há três vias principais responsáveis pela contaminação por pesticidas à saúde humana:

- Ocupacional: caracterizada pela contaminação dos trabalhadores que manipulam as substâncias, tanto no processo de formulação, quanto na utilização e na colheita;
- Ambiental: caracteriza-se pela distribuição dos agrotóxicos ao longo dos diversos componentes do meio ambiente: águas, ar e do solo;
- Alimentar: relacionada à ingestão de produtos contaminados por praguicidas.

Segundo o Ministério da Saúde (2006), os pesticidas podem causar diversos efeitos sobre a saúde humana, sendo muitas vezes fatais. Além das intoxicações agudas, a exposição ocupacional e/ou ambiental também pode causar uma série de problemas de saúde, conhecida como intoxicação crônica. Estas podem se manifestar de várias formas, tais como: problemas ligados à fertilidade, indução de defeitos teratogênicos e genéticos, câncer. Também são relatados efeitos deletérios sobre os sistemas nervoso, respiratório, cardiovascular, genito-urinário, gastrointestinal, pele, olhos, além de alterações hematológicas e reações alérgicas a estas substâncias.

Dados do Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas (SINITOX) mostram que foram notificados no país em 2008, 85.925 casos de intoxicações dos quais 10.914 casos foram de intoxicações por praguicidas (pesticidas, produtos veterinários e raticidas). Porém, é importante registrar que os dados oficiais brasileiros sobre intoxicações por pesticidas não retratam a realidade do país, pois são insuficientes, parciais, fragmentados, desarticulados e dispersos em várias fontes de dados (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2006).

3.2.5. Consumo de Pesticidas

Segundo Peleaz (2010), em 2007, o Brasil era responsável pelo consumo de 84% da quantidade de agrotóxicos utilizados na América Latina que correspondem a 16% do montante mundial (Figura 2).

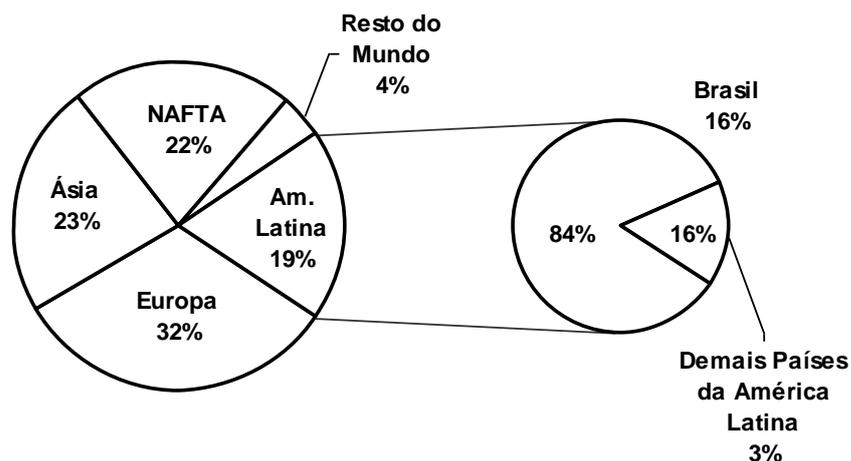


Figura 2. Consumo mundial de agrotóxicos por região em 2007. (PELEAZ, 2010).

Em 2008, o Brasil assumiu o posto de maior mercado consumidor de agrotóxicos do mundo. Segundo levantamento feito pelo Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG), as vendas de agrotóxicos somaram US\$ 7,125 bilhões diante de US\$ 6,6 bilhões do segundo colocado, os Estados Unidos (IBAMA, 2010).

De acordo com o SINDAG, em 2009, foram comercializadas 725 mil toneladas de produtos formulados e dentre os tipos de agrotóxicos mais utilizados no país, se destacam os herbicidas e os inseticidas (Figura 3).

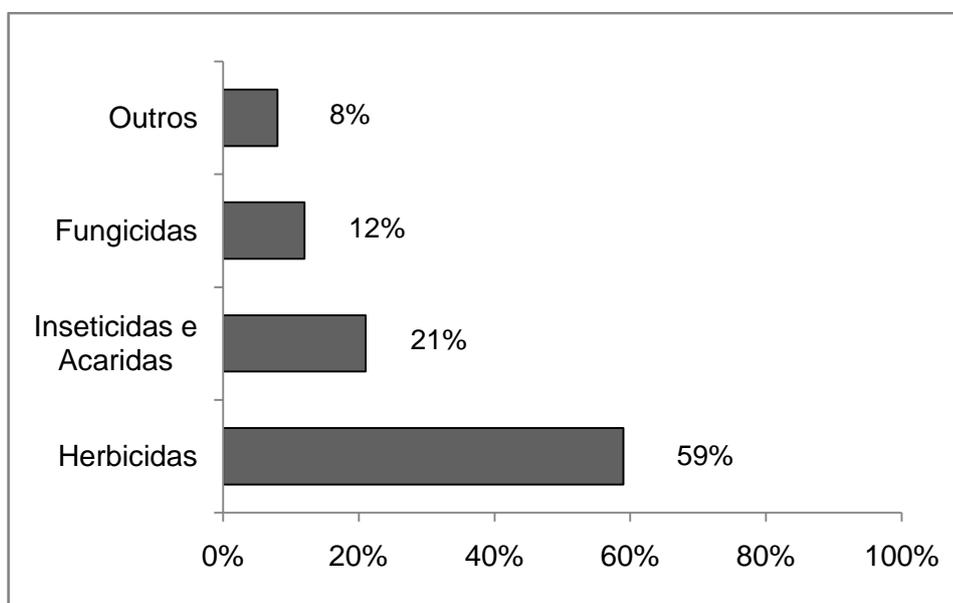


Figura 3. Tipos de agrotóxicos mais utilizados no Brasil em 2009.

(Adaptado de SINDAG, 2010).

Ainda segundo o SINDAG, o consumo geral de agrotóxicos no Brasil, em 2009, foi muito mais acentuado nas culturas de soja, milho, cana-de-açúcar e algodão (Figura 4).

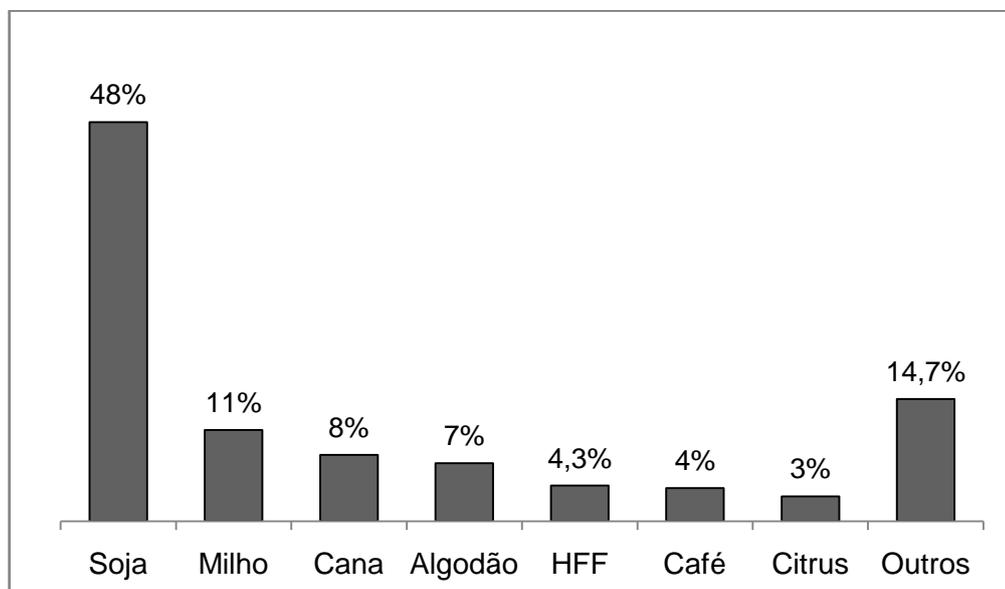


Figura 4. Consumo de agrotóxicos por culturas no Brasil em 2009.
(Adaptado de SINDAG, 2010).

Na Figura 5, está listado o consumo de agrotóxicos por estado brasileiro segundo os dados do SINDAG.

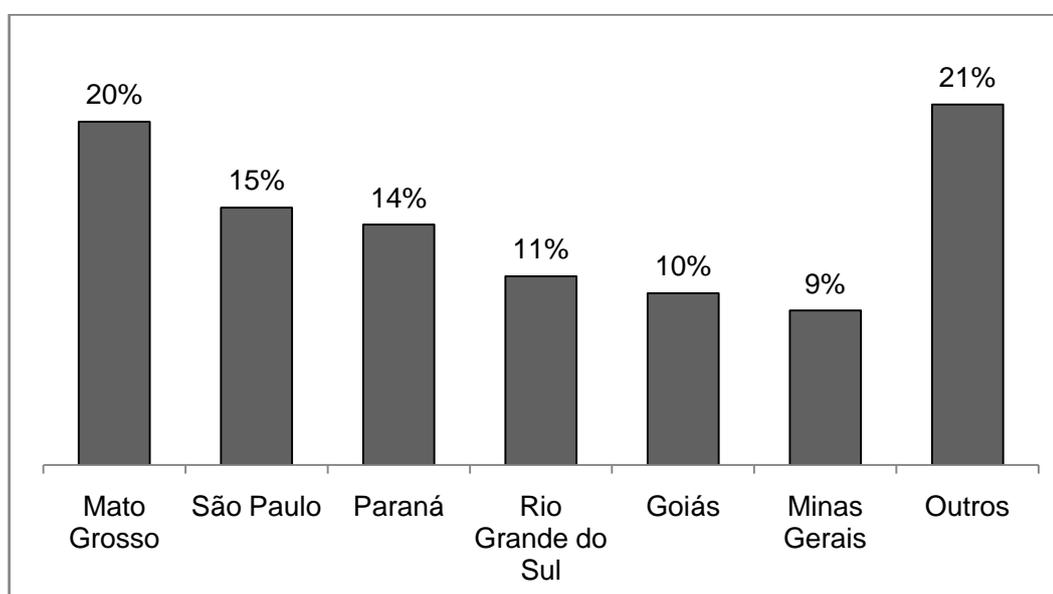


Figura 5. Consumo de agrotóxicos por estado no Brasil em 2009.
(Adaptado de SINDAG, 2010).

O mercado de pesticidas no Brasil, em 2009, foi de US\$ 6,6 bilhões (R\$ 12,9 bilhões), 7% a menos que 2008. Deste valor, o mercado de herbicidas representou 38% (US\$ 2,5 bilhões), seguido por inseticidas e acaricidas com 31% (US\$ 2,1 bilhões), fungicidas com 27% (US\$ 1,8 bilhões) e outros, com 4% (US\$ 0,3 bilhões) (SINDAG, 2010).

A Figura 6 mostra os ingredientes ativos mais comercializados no Brasil no ano de 2009.

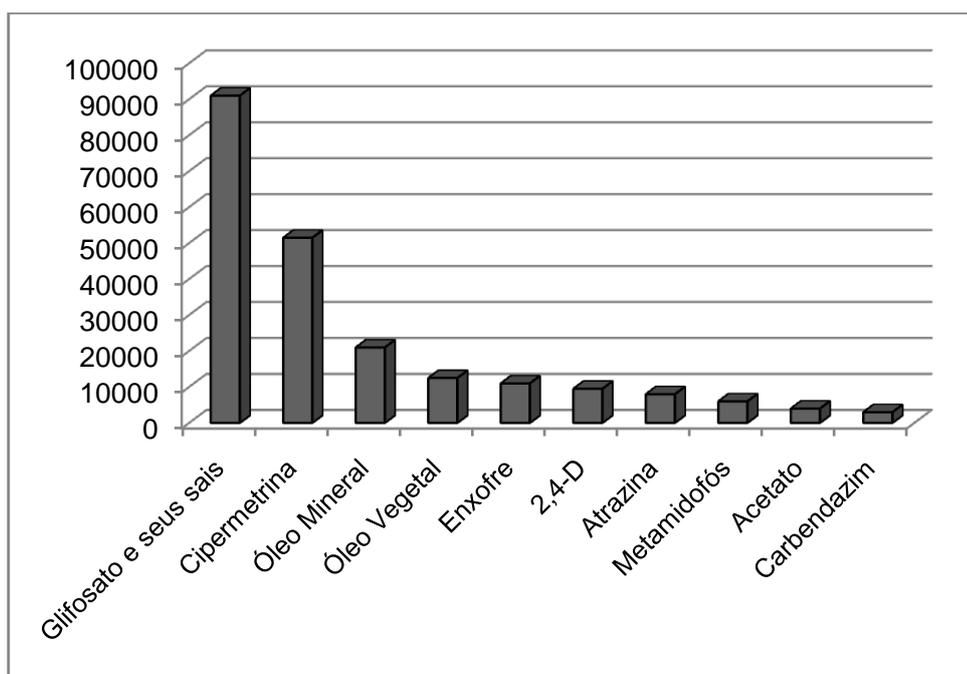


Figura 6. Dez ingredientes ativos mais comercializados no Brasil em 2009 (em toneladas). (IBAMA, 2010).

3.2.6. Pesticida abordado no trabalho: 2,4-D

O Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) é um herbicida que pertence ao grupo químico ácido ariloxialcanóico, cuja fórmula química é $C_8H_6Cl_2O_3$ (Figura 7).

A Tabela 4 cita as principais propriedades físicas e químicas do 2,4-D.

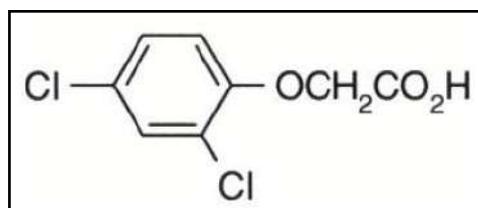


Figura 7. Fórmula estrutural do 2,4-D.

Tabela 4. Algumas propriedades físico-químicas do 2,4-D.

Massa Molar	221,04 g/mol
CAS	94-75-7
Aparência	Pó branco cristalino
Solubilidade em água	0,31 g/L (25°C) – pouco solúvel
Solubilidade em solventes orgânicos	Solúvel
Densidade	1,42 g/cm ³ (25°C)
Ponto de Fusão	140 - 141°C
Pressão de Vapor	52,3 Pa (160°C)
pKa	2,64 - 3,31 (25°C)
Log Kow	2,81

Fonte: INCHEM, 2005.

Desenvolvido na década de 40, foi usado pela força aérea norte-americana na guerra do Vietnã, junto com o ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T) e o pentaclorofenol (PCF), formando o “agente laranja”, que servia como desfolhante das florestas vietnamitas.

O 2,4-D é comercializado em formulações de sais, aminas e ésteres, sendo de ação pré e pós-emergente e tem registro para uso em 11 culturas (arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagens, soja, sorgo e trigo) (IBAMA, 2010).

Os herbicidas do grupo fenoxiacético são os herbicidas mais utilizados e o uso do 2,4-D vem crescendo desde a sua introdução no mercado (CHU, 2001). Estados Unidos, Europa e a antiga União Soviética são os maiores mercados de 2,4-D.

No Brasil, este composto está em 6º lugar no ranking dos ingredientes ativos mais comercializados no Brasil em 2009 e considerando somente o grupo dos herbicidas, este se encontra no 2º lugar do ranking. A Figura 8 mostra a distribuição da comercialização de 2,4-D nos estados brasileiros.

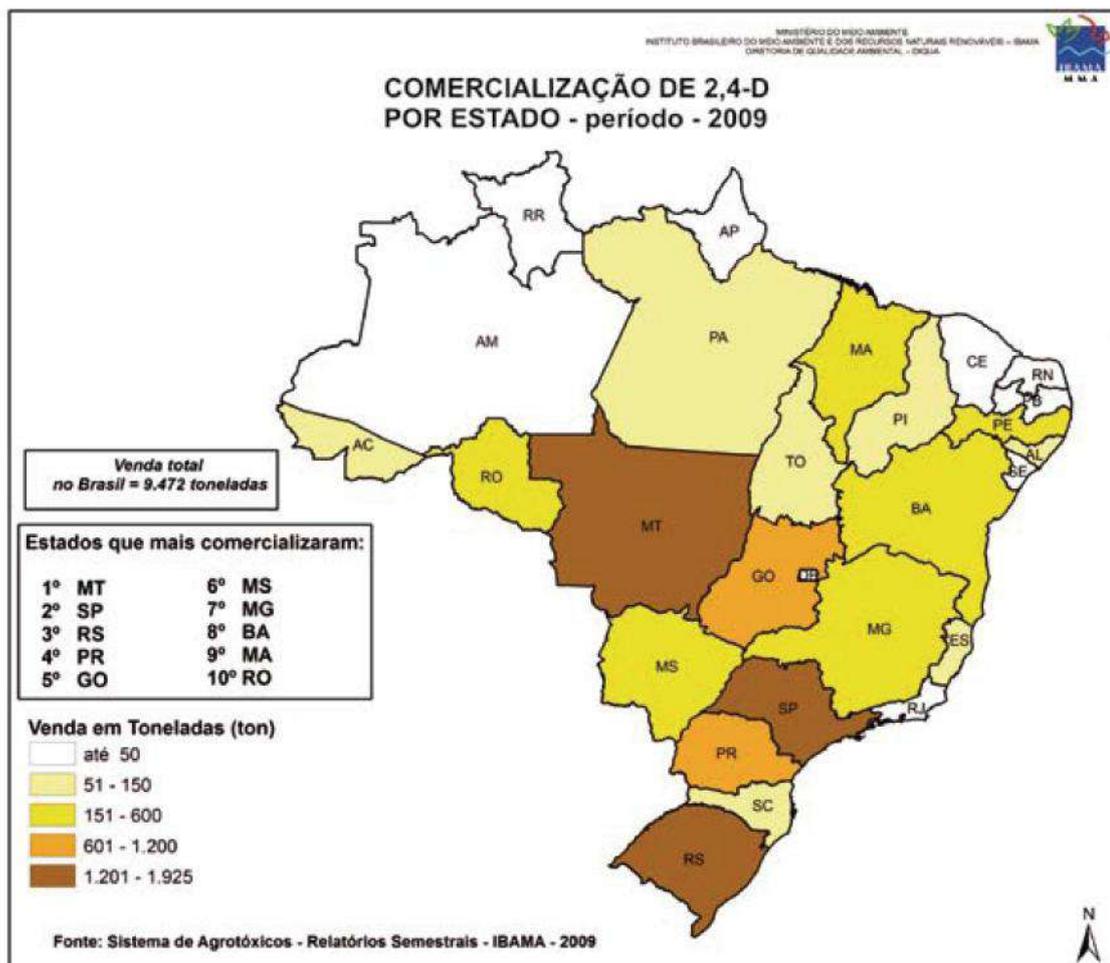


Figura 8. Espacialização da comercialização do ingrediente 2,4-D por estado, em 2009. (IBAMA, 2010).

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a Organização Mundial de Saúde (OMS) e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), ele é classificado como extremamente tóxico (Classe I) e em relação ao meio ambiente, é dado como perigoso (Classe III).

O 2,4-D é um herbicida altamente seletivo e sistêmico. Ele afeta o processo de crescimento das plantas, pois é transportado pela planta, acumulando-se nos tecidos em crescimento das raízes e inibindo o crescimento das ervas. Segundo o IBAMA (2010), este ingrediente ativo é avaliado como altamente transportável, muito persistente e muito tóxico para organismos aquáticos, entretanto para organismos do solo, aves e abelhas é pouco tóxico.

A degradação do 2,4-D na natureza é um processo lento, sua meia-vida no solo varia de 7 a 16 dias dependendo principalmente dos microrganismos do solo, os quais são os principais responsáveis pela degradação do herbicida. Em

ambientes aquáticos, a velocidade de degradação do herbicida é acelerada com o aumento de nutrientes, sedimento e carbono orgânico dissolvido. A meia-vida desse organoclorado em água varia entre uma e diversas semanas, dependendo também das condições de oxigenação da água (CHU, 2001; CERDEIRA et al., 2002). Segundo Guimarães (2003), em condições laboratoriais o 2,4-D pode apresentar uma persistência de até 120 dias.

Segundo Amarante Junior et al. (2003), o principal produto de degradação do herbicida 2,4-D, é o 2,4-diclorofenol (2,4-DCF) (Figura 9).

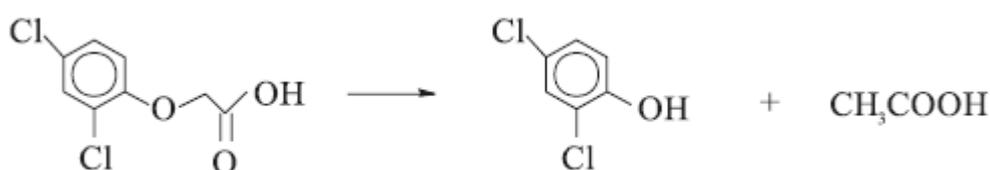


Figura 9. 2,4-D e seu principal produto de degradação, 2,4-DCF.

Chu (2001) relata que além do 2,4-DCF, podem ser formados compostos que resultam da substituição de um átomo de cloro por uma hidroxila. O mecanismo proposto para fotólise do 2,4-D em água é que os átomos de cloro são retirados pela excitação da ligação C-Cl e subsequentemente, atacados pela água. A taxa de fotólise diminui com o aumento do número de átomos de cloro. Em solventes orgânicos, um dos átomos de cloro (orto ou para) é substituído pelo hidrogênio.

De acordo com Castro (2010), os outros sub-produtos mais comuns obtidos durante a oxidação parcial do 2,4-D são derivados clorados estáveis, tais como: 2-clorobenzoquinona (2-CBQ), 2-clorohidroquinona (2-CHQ), 4,6-diclororesorcinol (4,6-DCR) e 2,4-diclororesorcinol (2,4-DCR).

3.3. Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados são tratamentos que têm a capacidade de degradar compostos orgânicos, podendo até decompô-los em compostos minerais, como CO₂ e H₂O. Esta capacidade se deve ao alto poder oxidante dos radicais hidroxilas (\bullet OH), os quais são produzidos durante todo o processo de tratamento. Este processo tem grande vantagem em destruir cargas orgânicas tóxicas ou convertê-las em formas mais biodegradáveis (NAVES, 2009).

Segundo Silva (2007), o radical $\bullet\text{OH}$ pode iniciar diferentes tipos de reações com substratos orgânicos. Os mecanismos propostos envolvem abstração de hidrogênio (Equação 1), transferência de elétrons (Equação 2) e adição radicalar às insaturações carbono-carbono (Equação 3).



Os radicais hidroxila podem ser gerados por reações envolvendo oxidantes fortes (O_3 e H_2O_2), semicondutores (TiO_2 e ZnO) e radiação ultravioleta (UV). Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos (Tabela 5). Eles podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida (TEIXEIRA, 2002).

Tabela 5. Alguns sistemas típicos de tratamentos por POAs.

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$	Eletro-Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	O_3/OH^-	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Fenton		

Fonte: HIGARASHI, 1999.

Na Tabela 6, é apresentada uma lista dos principais oxidantes e seus respectivos potenciais de oxidação. O potencial é diretamente proporcional ao poder de oxidação.

Tabela 6. Potencial de oxidação dos principais oxidantes.

Oxidante	Poder de Oxidação (V)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical Hidroxila (•OH)	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Radical Hidroperoxil (HO ₂ •)	1,70
Permanganato de Potássio	1,68

Fonte: NAVES, 2009.

Os processos oxidativos avançados sofrem a influência de vários fatores, como: a concentração do contaminante orgânico e do oxidante utilizado, a presença e concentração de oxidantes auxiliares, características da fonte luminosa, do sistema de operação, da geometria e dos parâmetros hidrodinâmicos do reator, temperatura, pH, presença de ânions, custo (SILVA, 2007).

A intensidade da fonte luminosa contribui fortemente para degradação dos compostos contaminantes. Quanto maior a intensidade luminosa, maior a degradação dos contaminantes (PÉREZ et al., 2002).

Schröder (1998) *apud* Gromboni (2008) utilizou a radiação UV com H₂O₂ e O₃ para a oxidação de compostos orgânicos resistentes em águas do sistema de tratamento de esgoto, avaliando parâmetros como a concentração de carbono orgânico dissolvido e a identificação dos compostos envolvidos. Após 10 minutos de irradiação utilizando ambos agentes oxidantes, pouca variação na concentração de carbono orgânico, porém grandes modificações estruturais dos compostos orgânicos presentes na água foram observadas, obtendo compostos de menor complexidade e facilmente tratados por um biotratamento aplicado posteriormente. Apesar da irradiação UV não conseguir oxidar totalmente os compostos orgânicos, forneceu condições para um eficiente tratamento da amostra em poucas etapas.

Doong & Chang (1998) investigaram a degradação de pesticidas organofosforados, sendo observada maior eficiência de degradação em um sistema que empregou Fe²⁺/UV/H₂O₂ do que somente o sistema empregando H₂O₂/UV.

Laat et al. (1999) realizaram estudos com diferentes agentes oxidantes, avaliando a eficiência de degradação do pesticida atrazina em águas e observaram

que a taxa de degradação é muito mais rápida no sistema Fe(III)/UV do que com H₂O₂/UV.

Suty, Traversay e Cost (2004) *apud* Momenti (2006) em seu trabalho de revisão mostram um aumento no interesse pelos POA desde 1975, sendo que um maior número de trabalhos vem ocorrendo desde 1995. Mencionam que processos como O₃/H₂O₂ e H₂O₂/UV já vêm sendo utilizados nos Estados Unidos para remover tricloroetileno (TCE) e percloroetileno (PCE) de águas subterrâneas há mais de 10 anos. No trabalho, são também apontadas algumas desvantagens dos POA, como a reatividade dos radicais hidroxila com compostos redutores presentes na água a ser tratada, a produção de subprodutos mais hidrofílicos que os originais, pouco conhecimento sobre a toxicidade dos subprodutos das reações e o fator custo. Os autores consideram que os POA são efetivos, porém apontam que a viabilidade econômica, assim como a investigação dos subprodutos devem ser os fatores chave, para se estabelecer uma sustentabilidade desses processos.

Segundo Teixeira (2002), os POAs geralmente podem ser vistos como adequados e vantajosos quando se tem concentração orgânica baixa (centenas de mg/L), contaminantes não biodegradáveis ou cujo tratamento convencional seja difícil, ou ainda contaminantes presentes em misturas complexas. As tecnologias de tratamento mais adequadas podem ser divididas de acordo com as seguintes faixas de Carbono Orgânico Total (COT): 0 a 5 g/L (POA), 20 a 200 g/L (oxidação úmida) e 200 em diante (incineração).

3.3.1. H₂O₂/UV

O peróxido de hidrogênio é um poderoso agente oxidante ($E_0 = 1,8V$). Sua eficiência se torna mais pronunciada quando se combina a radiação UV a este reagente. A radiação ultravioleta combinada com o peróxido de hidrogênio produz radicais hidroxilas ($\bullet OH$).

Shu & Hsieh (2006) propuseram o mecanismo de produção do radical hidroxila a partir do H₂O₂ e radiação UV, produzindo dois radicais hidroxilas para cada molécula de H₂O₂ (Equação 4).



Durante o tratamento no sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, a eficiência do processo é controlada pela concentração do H_2O_2 .

Em baixas concentrações de peróxido, a absorção de UV se torna insignificante e a geração dos radicais hidroxilas é prejudicada (KOWALSKA et al., 2004).

Porém, em altas concentrações, o peróxido pode reagir com o radical hidroxila gerado, produzindo o radical hidroperoxil (Reação 5), este reage com o peróxido, gerando novamente o radical hidroxila (Reação 6). Pode ocorrer também uma recombinação de dois radicais $\cdot\text{OH}$, produzindo H_2O_2 (Reação 7).



Segundo Alfano et al. (2001), a taxa inicial de degradação do herbicida 2,4-D é vinte vezes mais rápida utilizando o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ do que a obtida empregando apenas a radiação UV.

Chu (2001) estudou a degradação do 2,4-D utilizando o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em diferentes pHs e concentrações de H_2O_2 . Em pH baixo, ele observou uma maior taxa de degradação e determinou que esta é otimizada na razão $[\text{H}_2\text{O}_2] / [2,4\text{-D}]$ de 12,5.

Segundo Gogate & Pandit (2004), o tratamento com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ é mais eficiente em valores de pH baixos (2,5 a 3,5). Apesar do processo não ser extremamente afetado em valores de pH mais altos, o efeito dos inibidores, especialmente íons carbonato e bicarbonato, é minimizado em pH menores, produzindo uma maior taxa de degradação.

Yonar et al. (2006) destacam que os resultados obtidos no tratamento de efluentes domésticos com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ removeu 95% da DQO em menos de 60 minutos de reação, sendo que o pH do sistema e a concentração do H_2O_2 influenciam diretamente na geração de radicais hidroxilas.

Shu & Hsieh (2006) utilizaram um reator anular de UV com o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ para remoção de cor e DQO para efluentes de indústrias de tintas. Com o aumento da dosagem de peróxido, a descoloração e a remoção de DQO aumentavam.

3.3.2. UV

A radiação ultravioleta (UV) é aquela com comprimento de onda de 1 a 400 nm, dividida em ultravioleta próximo, distante e vácuo, que são subdivididas em:

- UV-A: 400 a 315 nm
- UV-B: 315 a 280 nm
- UV-C: 280 a 200 nm
- UV vácuo: 200 a 100 nm

A aplicação da radiação UV fornece energia suficiente para a remoção de elétrons da camada de valência e, conseqüentemente, rompe algumas ligações químicas, podendo degradar a matéria orgânica (MOMENTI, 2006; GROMBONI, 2008). Segundo Momenti (2006), a irradiação na água produz radicais hidroxila e átomos de hidrogênio (Reação 8). Entretanto, a energia para quebrar a molécula de água é bem alta, logo essa reação é muito difícil de ocorrer.



Segundo Teixeira (2002), a radiação UV pode ser usada na destruição de compostos orgânicos em processos de degradação fotoquímicos e fotocatalíticos. Entretanto, seu uso combinado tem a vantagem de aumentar a eficiência dos processos fotocatalíticos.

Andreozzi et al. (1999) *apud* Momenti (2006) destaca que a irradiação absorvida pelos substratos orgânicos pode ser considerada irradiação perdida, já que pouco contribui para a remoção de COT. A maior vantagem seria que as moléculas de ozônio ou peróxido de hidrogênio absorvessem essa luz nos POA.

Segundo Gromboni (2008), apesar da radiação UV conseguir gerar radicais oxidantes, esse processo em determinadas condições é pouco eficiente, necessitando em alguns casos de várias horas de irradiação ou de um pré-tratamento para que apreciáveis mudanças ocorram.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os trabalhos experimentais que foram desenvolvidos serão descritos neste capítulo, assim como todos os materiais usados e as metodologias analíticas empregadas.

4.1. Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados neste projeto estão relacionados na Tabela 7.

Tabela 7. Lista de reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula Química	Marca	Concentração
2,4-D	$C_8H_6Cl_2O_3$	Sigma-Aldrich	P.A.
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	Sumatex	600 g/L
Metabissulfito de Sódio	$Na_2S_2O_5$	Vetec	A.C.S.
Ácido Clorídrico	HCl	Vetec	P.A.
Hidróxido de Potássio	KOH	Vetec	A.C.S.
Metavanadato de Amônio	NH_4VO_3	Vetec	P.A.

4.2. Equipamentos

- Reator fotoquímico
- pHmetro de bancada - Quimis
- Espectrofotômetro UV mini 1240 - Shimadzu
- Reator de DQO - HACH
- Espectrofotômetro DR2800 - HACH
- Analisador de carbono orgânico total – Thermo
- Cromatógrafo Gasoso GC 17A – Shimadzu

4.3. Metodologias

4.3.1. Solubilização do 2,4-D em água

Para preparar as soluções de 100 mg/L de 2,4-D com água ultrapura (Milli-Q) adicionou-se, gradativamente, uma solução de KOH 1% até a completa solubilização do 2,4-D, sob agitação constante. Após a solubilização, o pH foi ajustado para $7 \pm 0,4$. As soluções foram mantidas sob refrigeração por até 3 dias e protegidas da luz, a fim de evitar a fotodegradação.

4.3.2. Reações com H_2O_2 /UV

Os experimentos foram realizados utilizando o esquema apresentado na Figura 10. O sistema é composto por uma caixa de madeira fechada, que contém em seu interior uma fonte luminosa de UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) de 250 W. A distância da lâmpada até o bécher de vidro com a solução a ser tratada foi de 10 cm. O sistema é equipado com reciclo de água na parte externa do bécher de modo a manter constante a temperatura da solução aquosa de 2,4-D, a 28°C . O volume de solução utilizado foi de 800 mL.

Foram testadas três concentrações diferentes de peróxido de hidrogênio: 500, 1000 e 2000 mg/L. As concentrações de H_2O_2 foram selecionadas de acordo com dados obtidos na literatura (CHU, 2001). As reações ocorreram em batelada, sob agitação, nos tempos de: 30, 60, 90 e 120 minutos.



Figura 10. Reator de UV utilizado nas reações de degradação.

4.3.3. Peróxido Residual

O consumo de peróxido de hidrogênio após as reações de degradação foi determinado pelo método colorimétrico, onde o oxidante reage com uma solução ácida de metavanadato de amônio, formando um produto colorido, que absorve na região visível do espectro, em 446 nm. As medidas de absorvância foram feitas no Espectrofotômetro Hach DR 2800.

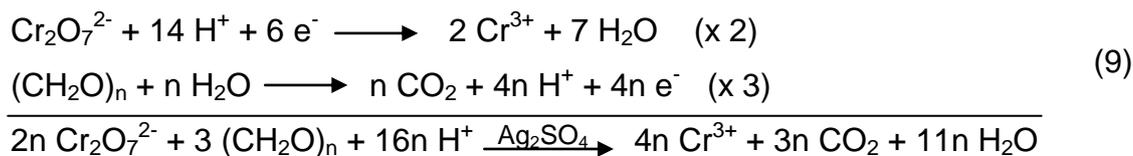
4.3.4. Análise de Espectrofotometria de UV

A absorvância foi avaliada pela varredura no espectro UV-VIS (190 a 1100 nm), utilizando o Espectrofotômetro UV mini 1240 da Shimadzu com cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico. Após determinados tempos das reações de degradação, retiravam-se amostras e procedia-se a leitura das absorvâncias.

4.3.5. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO corresponde à quantidade de oxigênio necessária para oxidar a fração da matéria orgânica de uma amostra. Esta foi determinada empregando-se o método padrão colorimétrico, usando uma solução digestora de dicromato de potássio, ácido sulfúrico e sulfato de mercúrio em uma solução catalisadora de sulfato de prata e ácido sulfúrico.

Neste procedimento a matéria orgânica, representada por $(\text{CH}_2\text{O})_n$, é oxidada com a simultânea redução do ânion dicromato (amarelo), o qual é convertido ao cátion crômico (verde) de acordo com a seguinte reação de oxi-redução (CASTRO, 2010):



O sulfato de prata (Ag_2SO_4) é adicionado como catalisador para assegurar a oxidação total dos compostos orgânicos. A presença de íons cloreto pode interferir no cálculo da DQO (Equação 10). Esta interferência é eliminada através da adição de sulfato de mercúrio (HgSO_4) na solução (Equação 11).



A mistura reacional foi feita com a adição de 2 mL da amostra, seguida da adição de 1,2 mL da solução digestora e 2,8 mL da solução catalisadora. Depois, os tubos foram fechados, homogeneizados e colocados num digestor HACH a 150°C por duas horas. Após o resfriamento, as leituras das amostras foram feitas no Espectrofotômetro DR2800 da HACH, no comprimento de onda de 420 nm.

4.3.6. Carbono Orgânico Total (COT)

O COT foi obtido através de um analisador de carbono da Thermo, que determina o conteúdo de carbono orgânico e inorgânico em uma amostra (em mgC.L⁻¹). A medida de Carbono Total (CT) é baseada na combustão catalítica a alta temperatura (680°C) seguida da quantificação do CO₂ formado, por um detetor de infravermelho. O Carbono Inorgânico (CI) é medido através da decomposição do carbonato e bicarbonato presente na amostra, formando CO₂, que é quantificado da mesma forma que o CT. O COT da amostra é calculado por diferença entre o conteúdo de CT e CI.

4.3.7. Cromatografia Gasosa (CG-FID)

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo gasoso da marca Shimadzu, modelo GC 17-A, com detector por ionização em chama (FID) e coluna capilar CP-Sil 8 / DB-5 com diâmetro interno de 0,25 mm, comprimento de 30 m e espessura de fase de 0,25 µm, marca Varian®.

Parâmetros cromatográficos utilizados: temperatura injetor = 250°C, temperatura detector = 280°C, temperatura inicial = 50°C; taxa de aquecimento = 12°C/min, temperatura final = 280°C, pressão inicial = 116,7 kPa, taxa de elevação da pressão = 4,1 kPa/min, pressão final = 194 kPa, gás de arraste = N₂.

Antes da amostra ser analisada no cromatógrafo, foi necessário fazer uma extração em fase sólida (EFS) para transferir o pesticida da água para determinado solvente. Utilizou-se o cartucho C18 de 500 mg e 3 mL obtidos da Varian® e o condicionamento do cartucho foi feito com metanol e acetato de etila, para ativar os sítios ativos para a absorção.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Testes Preliminares

Foram executados experimentos preliminares (Tabela 8) para minimizar erros experimentais e pré analisar os resultados para escolher melhores condições de reação.

Tabela 8. Condições preliminares de reação.

[2,4-D]	[H ₂ O ₂] (2,4-D:H ₂ O ₂)	Tempo (min)
100 mg/L	500 mg/L (1:5)	30 e 60
	1000 mg/L (1:10)	
	2000 mg/L (1:20)	

Foram analisados: peróxido de hidrogênio residual, absorvância, DQO e COT. As Tabelas 9, 10 e 11 e as Figuras 10, 11 e 12 mostram os resultados obtidos.

Tabela 9. Resultado de peróxido residual.

[H ₂ O ₂]	30 min	60 min
500 mg/L	345 mg/L	275 mg/L
1000 mg/L	650 mg/L	550 mg/L
2000 mg/L	1210 mg/L	1090 mg/L

Tabela 10. Resultado de COT.

COT inicial: 43,78 mg/L		
[H ₂ O ₂]	30 min	60 min
500 mg/L	39,13 mg/L	29,02 mg/L
1000 mg/L	36,61 mg/L	22,96 mg/L
2000 mg/L	33,32 mg/L	20,49 mg/L

Tabela 11. Resultado de DQO.

DQO inicial: 100,12 mg/L		
[H ₂ O ₂]	30 min	60 min
500 mg/L	100,57 mg/L	97,89 mg/L
1000 mg/L	101,24 mg/L	86,17 mg/L
2000 mg/L	100,48 mg/L	101,09 mg/L

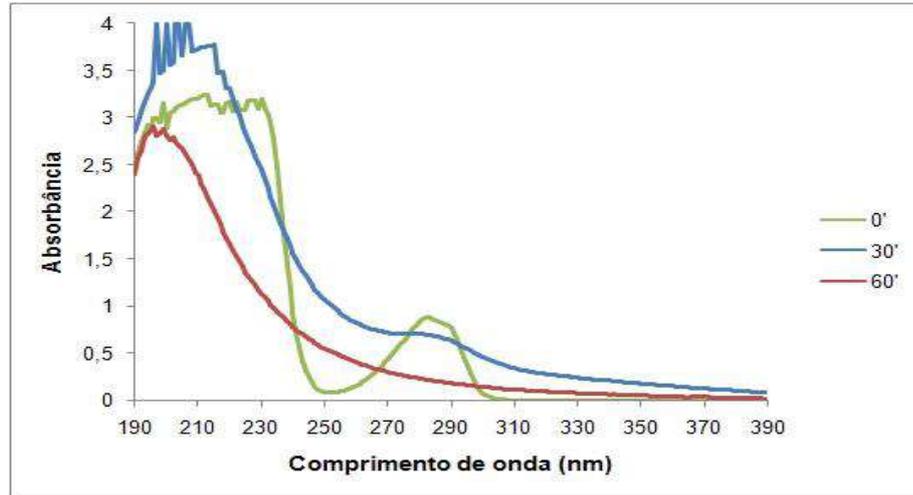


Figura 10. Espectro para 500 mg/L de peróxido em diferentes tempos.

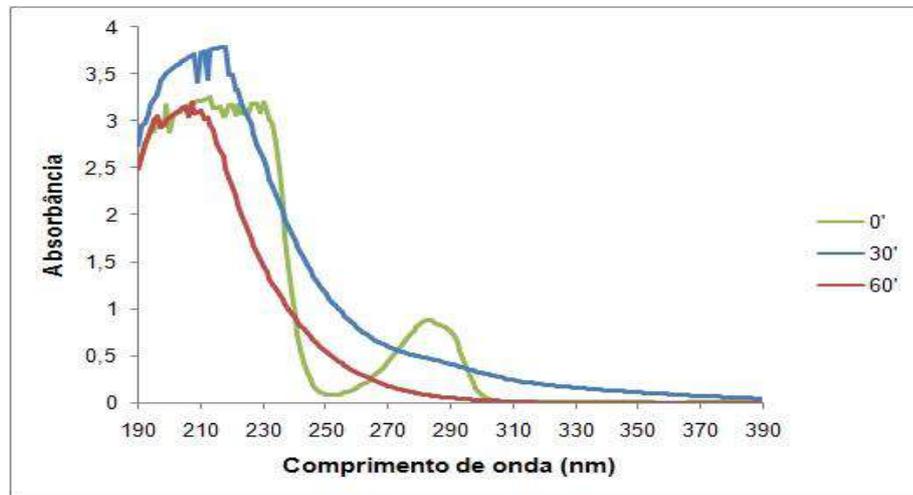


Figura 11. Espectro para 1000 mg/L de peróxido em diferentes tempos.

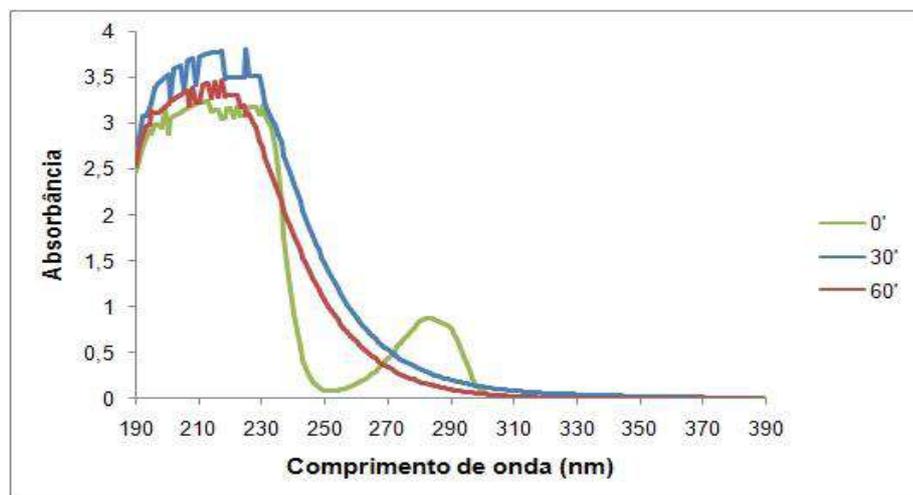


Figura 12. Espectro para 2000 mg/L de peróxido em diferentes tempos.

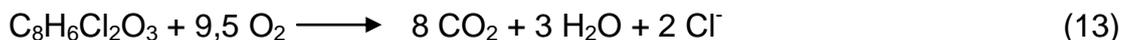
De acordo com os resultados experimentais iniciais, as análises de peróxido de hidrogênio residual, absorvância e COT tiveram um resultado satisfatório, pois houve um decaimento desses parâmetros, indicando a possibilidade de herbicida 2,4-D estar sendo degradado.

O COT teórico é calculado pela relação da massa molecular do 2,4-D e a massa de carbono presente na molécula de 2,4-D (12):

$$\begin{array}{l} \text{MM}_{2,4\text{-D}} \text{ ——— } 8 \text{ C} \\ [2,4\text{-D}] \text{ ——— } x \end{array} \quad (12)$$

$$\begin{array}{l} 221,04 \text{ g} \text{ ——— } 8 * 12 \text{ g} \\ 100 \text{ mg/L} \text{ ——— } x \end{array} \quad x = 43,43 \text{ mg/L}$$

A DQO teórica é calculada pela relação estequiométrica da Reação 13:



$$\begin{array}{l} \text{MM}_{2,4\text{-D}} \text{ ——— } 9,5 \text{ MM}_{\text{O}_2} \\ [2,4\text{-D}] \text{ ——— } x \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 221,04 \text{ g} \text{ ——— } 9,5 * 32 \text{ g} \\ 100 \text{ mg/L} \text{ ——— } x \end{array} \quad x = 137,53 \text{ mg/L}$$

O COT experimental e teórico tiveram valores muito parecidos. Porém, o valor inicial da DQO apresentou uma diferença significativa e a sua variação com o tempo não decaiu de forma significativa como nas outras análises.

É importante ressaltar que durante a reação, a temperatura no sistema aumentou, devido à falta de um banho externo para mantê-la constante. A elevação da temperatura afeta a cinética da reação, podendo interferir nos resultados.

Logo, a partir dessa primeira avaliação decidiu-se utilizar apenas os testes de peróxido residual, absorvância e COT. Para fazer um estudo cinético da reação, foi selecionada a relação [2,4-D] / [H₂O₂] de 1:10, porém utilizando tempos maiores de reação (até 240 minutos) e diferentes pHs. Os experimentos seguintes foram

realizados na presença de banho.

Também foram realizados ensaios com cromatografia gasosa para determinação do 2,4-D. A princípio, por não encontrar nenhum método específico de detecção para o aparelho disponível, a metodologia utilizada foi a usada para determinar outro pesticida, a parationa metílica. O método conseguiu detectar um sinal em quase 9 minutos de eluição com 5000 mg/L de 2,4-D dissolvido em metanol (Figura 13).

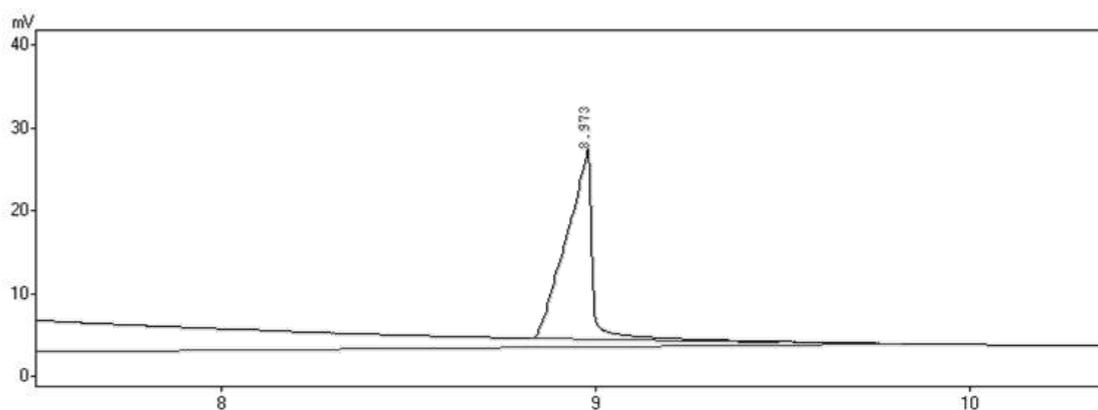


Figura 13. Resultado do CG com 5000 mg/L do 2,4-D.

Ao utilizar concentrações inferiores a 50 mg/L, o método não teve sensibilidade suficiente para detectar nenhum sinal. Com o uso da extração em fase sólida a amostra é concentrada, podendo então ser detectada. Como nenhum método de condicionamento de cartucho foi encontrado na literatura, utilizou-se o mesmo procedimento que na parationa. Porém os resultados obtidos com a extração em fase sólida não foram satisfatórios, pois nenhum sinal foi observado no CG (Figura 14).

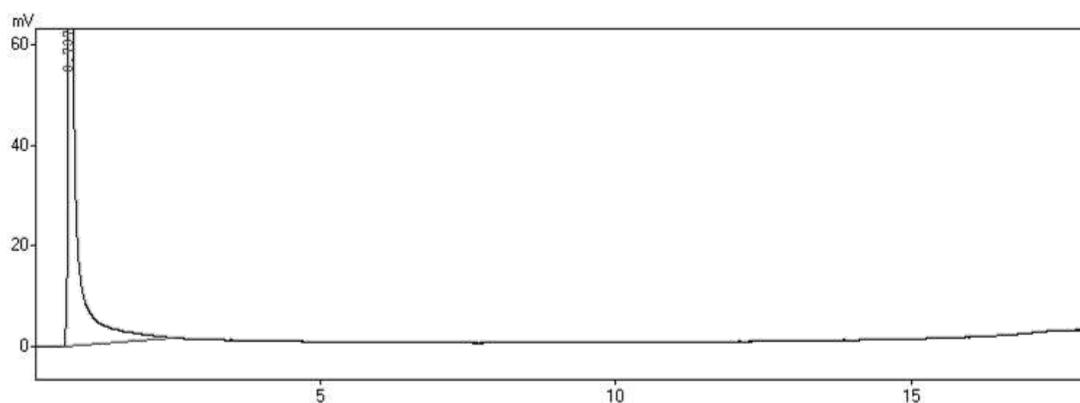


Figura 14. Resultado do CG depois da extração em fase sólida do 2,4-D.

Foi encontrada na literatura uma metodologia para o 2,4-D (SANTOS-DELGADO et al., 2000), porém com diferente especificação da coluna. Este método foi testado e foi ainda menos sensível que o anterior, pois não se encontrou nenhum sinal a 5000 mg/L.

Depois de analisar todos os resultados obtidos pela cromatografia gasosa, concluiu-se que não seria viável a sua utilização por falta de uma metodologia para o CG e para a extração em fase sólida.

5.2. Resultados Experimentais

Os experimentos foram realizados nas condições de acordo com a Tabela 9.

Tabela 9. Condições operacionais.

Temperatura do Banho	[2,4-D]	[H ₂ O ₂]	Tempo de Análise (min)	pH
28 ± 2 °C	100 mg/L	0	30, 60, 120, 180 e 240	7,4
		500 mg/L	30, 60, 90 e 120	7,4
		1000 mg/L	10, 30, 60, 90, 120, 180 e 240	3,7 ; 7,4 e 10,6
		2000 mg/L	30, 60, 90 e 120	7,4

Em cada tempo retirou-se uma alíquota de 25 mL para fazer as análises a seguir.

5.2.1. Peróxido Residual

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos na análise do peróxido residual.

Tabela 10. Peróxido de hidrogênio residual (mg/L) ao longo do tempo (min).

[H ₂ O ₂]	10 min	30 min	60 min	90 min	120 min	180 min	240 min
500 mg/L	-	375 mg/L	305 mg/L	270 mg/L	235 mg/L	-	-
1000 mg/L	660 mg/L	610 mg/L	580 mg/L	500 mg/L	410 mg/L	250 mg/L	160 mg/L
2000 mg/L	-	1320 mg/L	1190 mg/L	1070 mg/L	950 mg/L	-	-

Como pode ser observado na Tabela 10, a concentração do H_2O_2 foi diminuindo ao longo do tempo, indicando que o peróxido está sendo consumido. Ao ser atingido pela radiação UV, o peróxido de hidrogênio gera radicais hidroxila, que por serem altamente reativos e não-seletivos, atacam a molécula do 2,4-D, degradando-a. Observa-se também que o maior percentual de consumo do peróxido de hidrogênio, no tempo de 120 minutos, ocorreu para a concentração inicial de 1000mg/L.

5.2.2. Espectrofotometria de UV

5.2.2.1. Espectros do 2,4-D

Para determinar os picos característicos do 2,4-D, foram feitos estudos espectrofotométricos de absorção ao longo da região ultravioleta (UV) com diversas concentrações de 2,4-D (Figura 15).

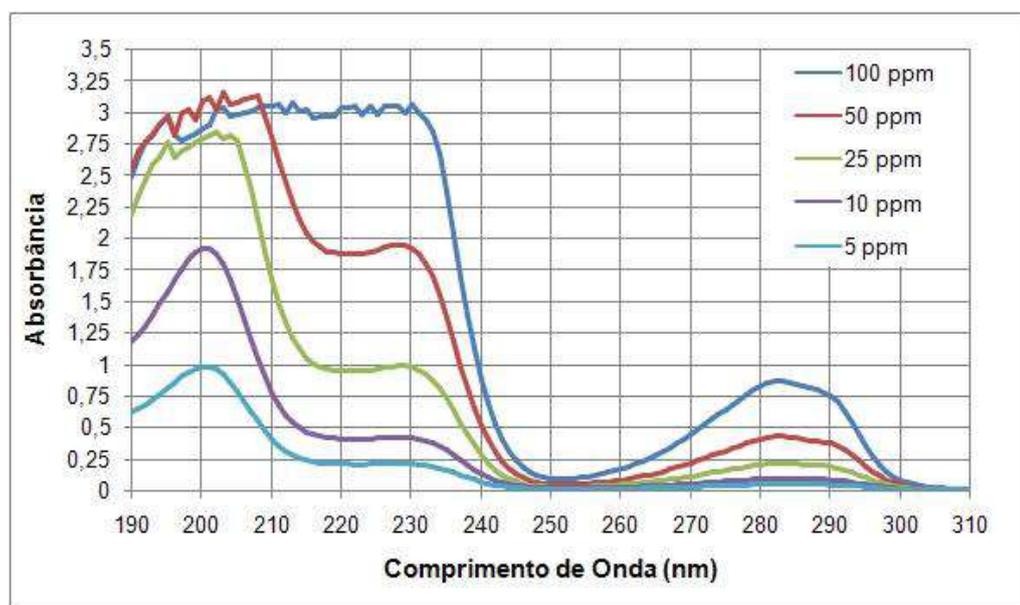


Figura 15. Espectros de absorção UV em função da concentração de 2,4-D.

O perfil dos espectros UV obtido está de acordo com o reportado na literatura (THOMAS & BURGESS, 2007). A Figura 15 exhibe a presença de três picos que estão situados, aproximadamente, em: 200, 230 e 283 nm.

A molécula de 2,4-D é composta de um anel aromático que possui dois átomos de Cl e um grupo $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ligados a ela. Deste modo, o anel aromático é conjugado aos pares de elétrons livres de ambos os átomos, cloro e

oxigênio. O espectro apresenta três picos que correspondem as bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ que são características dos compostos aromáticos, um deles localizado em 283 nm, enquanto os outros picos são encontrados em comprimentos de onda menores que 240 nm (FEIGENBRUGEL et al., 2006).

Segundo Doré et. al (1980) *apud* Castro (2010), o pico localizado no menor comprimento de onda (~200 nm) pode ser, em princípio, atribuído ao anel aromático, enquanto os outros picos localizados em 230 e 283 nm são relacionados principalmente à influência da conjugação eletrônica devida aos grupos auxocrômicos.

É esperado que mudanças estruturais na molécula de 2,4-D aconteçam devido à degradação por H_2O_2/UV , e com isso, ocorram modificações no espectro com o passar do tempo.

5.2.2.2. Efeito da dosagem de H_2O_2 e do tempo de reação

As Figuras 16, 17 e 18 apresentam os espectros de absorção UV para diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (500, 1000 e 2000, respectivamente) em função do tempo, em pH = 7,4.

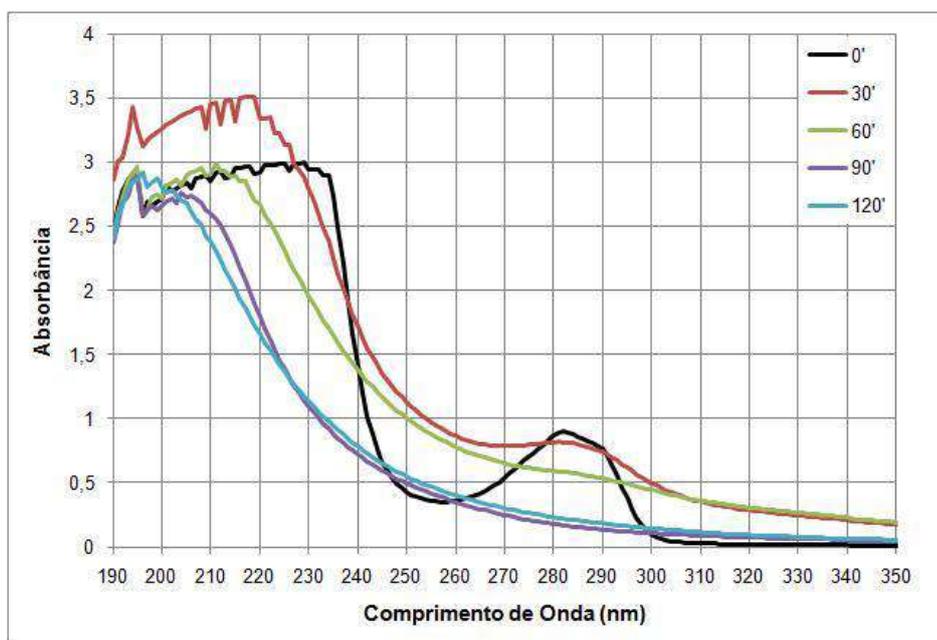


Figura 16. Espectros de absorção UV para a concentração de 500 mg/L de H_2O_2 em função do tempo de reação.

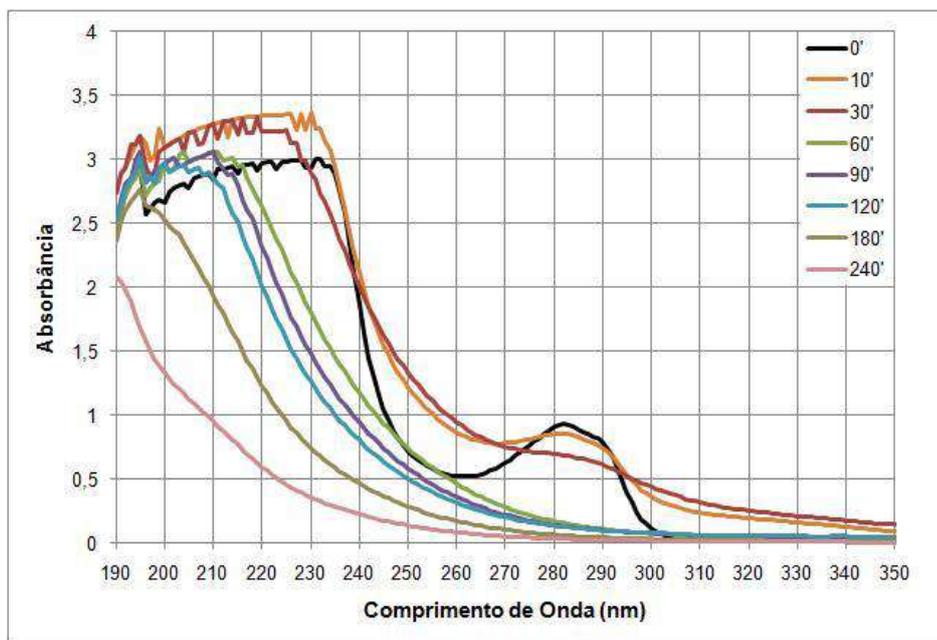


Figura 17. Espectros de absorção UV para a concentração de 1000 mg/L de H₂O₂ em função do tempo de reação.

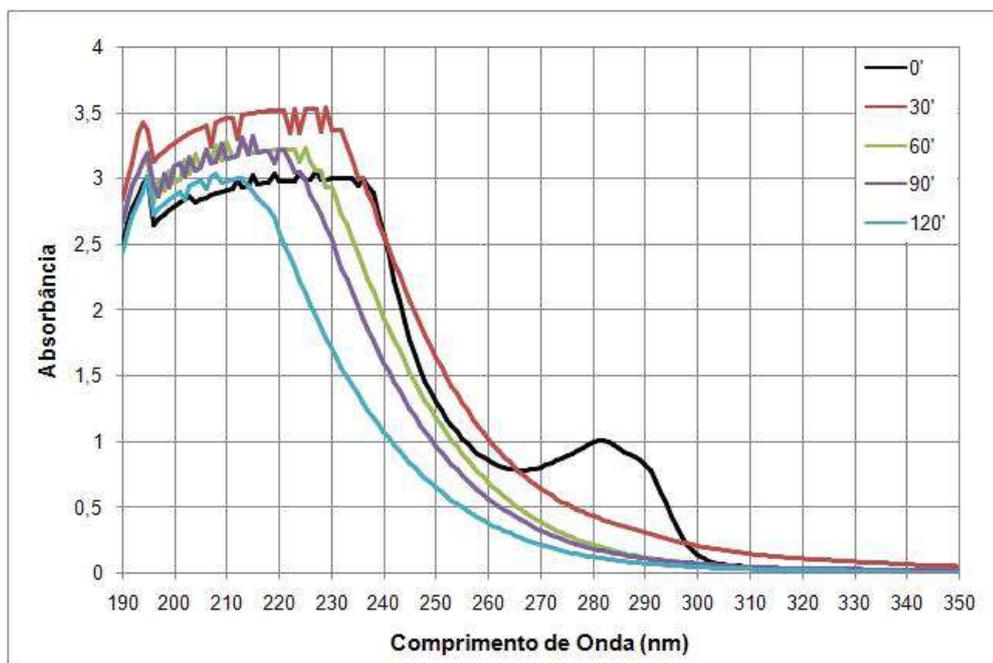


Figura 18. Espectros de absorção UV para a concentração de 2000 mg/L de H₂O₂ em função do tempo de reação.

Utilizando a concentração de 500 mg/L de peróxido de hidrogênio (Figura 16), pode-se notar que após 30 minutos de reação, o pico localizado em 283 nm apresentou uma menor intensidade e após 1 hora de reação, este já não é mais visível. Apesar de não se conseguir distinguir os picos de 200 e 230 nm, nota-se que

ambos decaem com o tempo. Observa-se também que, os espectros referentes a 30 e 60 minutos de reação apresentam, em determinados comprimentos de ondas, um aumento da absorbância quando comparados com o tempo zero.

A Figura 17, referente à concentração de 1000 mg/L, mostra com mais detalhes a evolução do espectro com o tempo. Nos primeiros 10 minutos, percebe-se um decaimento lento do pico de 283 nm e um aumento nos comprimentos de 190 a 230 nm e 240 a 275 nm. Com o passar do tempo, todos os picos vão se reduzindo até que em 240 minutos, observa-se que os picos característicos do 2,4-D não são mais vistos e o espectro obtido está bem abaixo do espectro da solução inicial.

Já para a concentração de 2000 mg/L (Figura 18), é observada a mesma tendência das Figuras 16 e 17, porém a diminuição dos picos ocorre mais rapidamente. Isso ocorre devido à maior concentração de peróxido de hidrogênio, que gera uma taxa de degradação mais rápida. Entre 190 e 235 nm, os espectros de absorção de até 90 minutos de reação apresentam um aumento da absorbância em relação ao branco.

A Figura 19 apresenta os espectros referentes ao processo de degradação utilizando somente a radiação ultravioleta (sem peróxido de hidrogênio). Verifica-se que os picos característicos do 2,4-D não diminuíram e houve o surgimento de novas bandas de absorção.

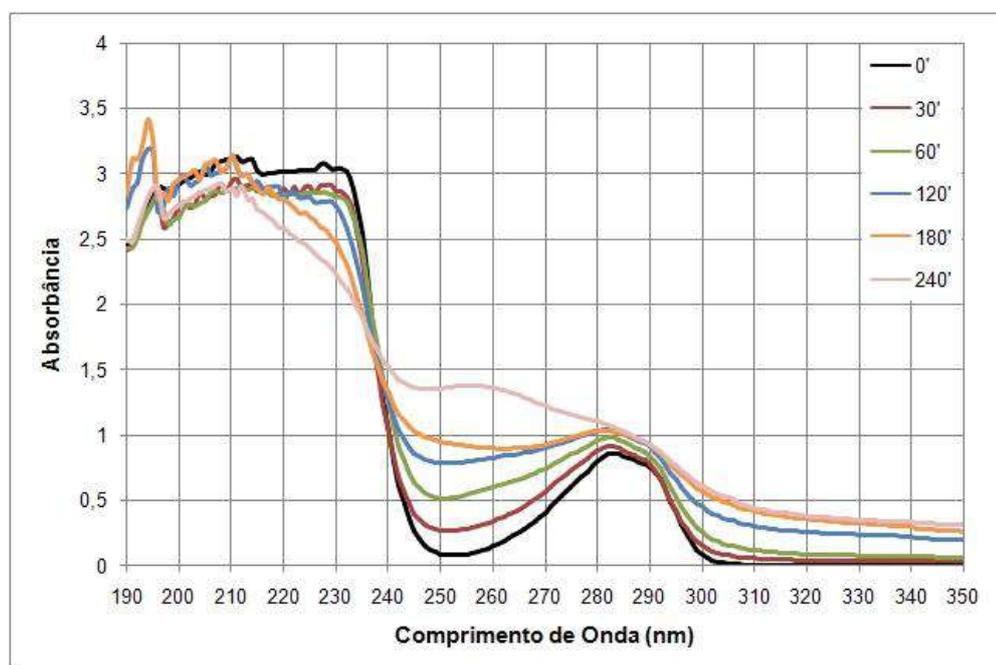


Figura 19. Espectros de absorção UV em função do tempo de reação, em pH = 7,4 para a degradação do 2,4-D somente com a radiação UV.

5.2.2.3. Efeito do pH

As Figuras 20 e 21 apresentam os espectros de absorção UV para ensaios de degradação do 2,4-D com 1000 mg/L de peróxido de hidrogênio em função do tempo de reação, em meio ácido e alcalino, respectivamente.

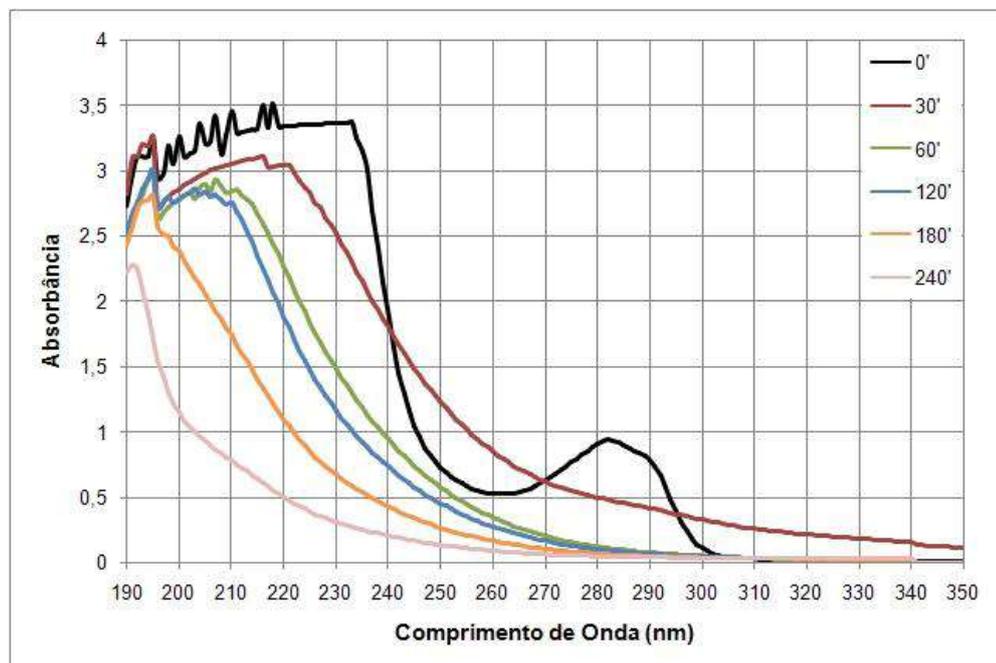


Figura 20. Espectros de absorção UV para a concentração de 1000 mg/L de H_2O_2 em função do tempo de reação, em $pH = 3,7$.

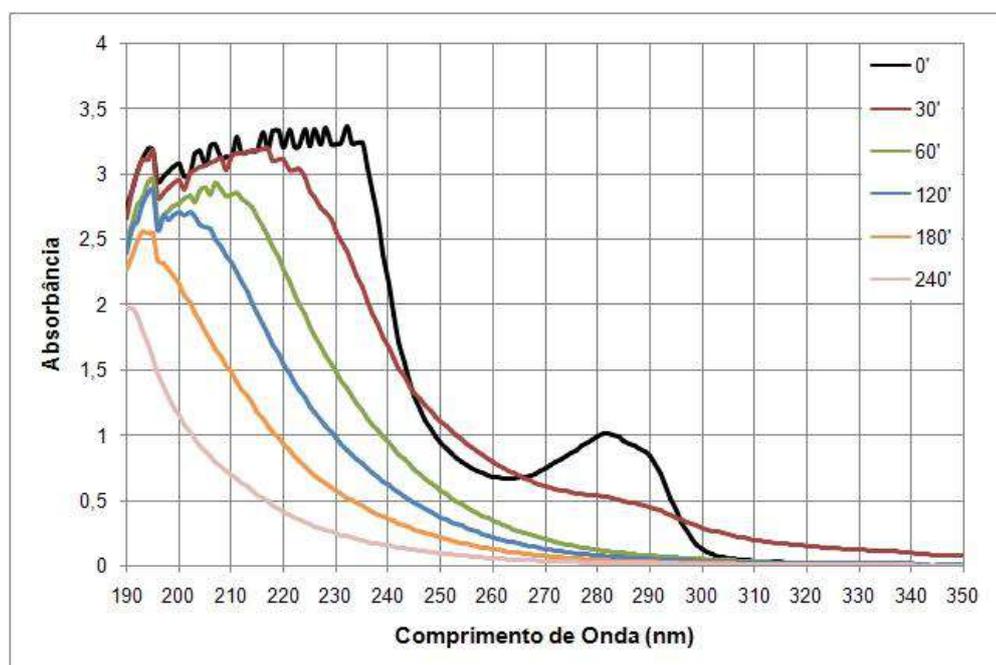


Figura 21. Espectros de absorção UV para a concentração de 1000 mg/L de H_2O_2 em função do tempo de reação, em $pH = 10,6$.

É constatado, através das Figuras 20 (pH = 3,7) e 21 (pH = 10,6), que os picos característicos do 2,4-D diminuem com o passar do tempo assim como na Figura 17 (pH = 7,4).

A Figura 22 mostra os espectros para a concentração inicial de 1000 mg/L de peróxido de hidrogênio, com diferentes valores de pH, para o 2,4-D puro e para o sistema utilizando somente a radiação UV, após 240 minutos de oxidação.

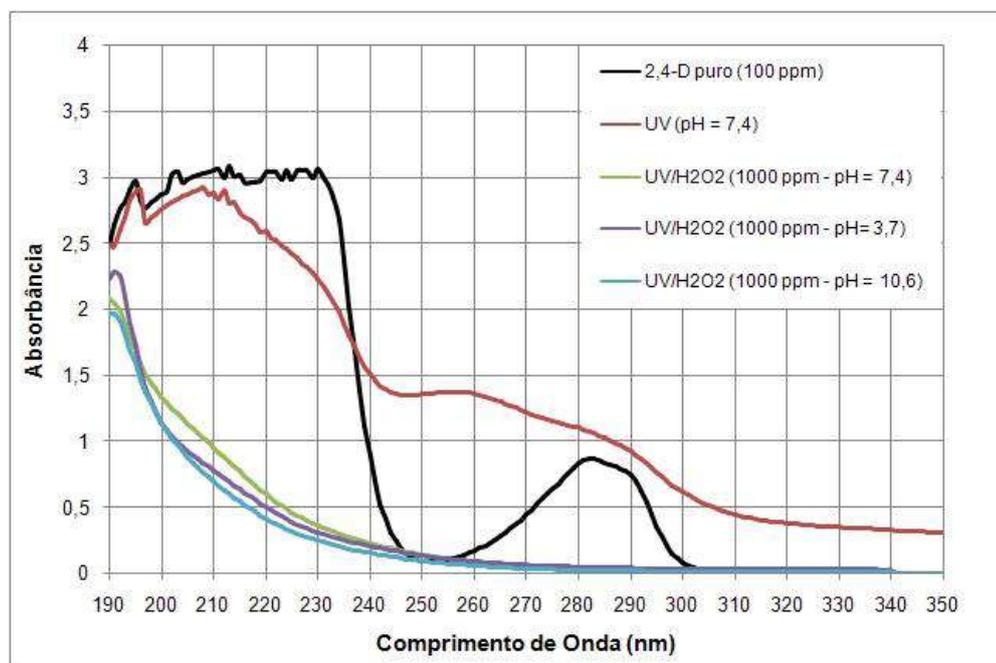


Figura 22. Espectros de absorção UV para a concentração, após 240 minutos de reação.

A Figura 22 evidencia que a degradação utilizando somente a radiação UV não apresentou resultados significativos na redução da absorbância em comparação com o processo H_2O_2/UV . Sendo assim, é necessária a combinação com H_2O_2 para efetiva degradação do pesticida, que ocorre pelo ataque dos radicais hidroxilas altamente reativos que são gerados na clivagem do H_2O_2 , conforme a Reação 4.



Além disso, não foi observado influência significativa do pH na redução dos espectros de absorção do 2,4-D após tratamento com H_2O_2/UV . Em todos os valores de pH testados, o perfil do espectro foi o mesmo até 240 minutos de reação.

5.2.2.4. Discussões gerais sobre os espectros analisados

Ao fazer a análise de todos os espectros obtidos na degradação por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, pode-se constatar que ocorre uma diminuição gradual dos picos característicos do 2,4-D com o tempo, levando a crer que o composto reage com os radicais gerados no processo. Durante a evolução dos espectros, percebe-se que em determinadas faixas de comprimento de onda ocorre aumento da absorbância (em relação à condição inicial), o que pode ser devido à formação de radicais e/ou intermediários. Estes dados podem ser correlacionados com a análise do peróxido de hidrogênio residual, apresentada no item 5.2.1, pois se observa uma redução no espectro da solução à medida que o H_2O_2 está sendo consumido, indicando que o H_2O_2 pode estar sendo utilizado para gerar radicais hidroxilas que atuam na degradação do 2,4-D.

Visto que o pico localizado em 283 nm diminui ligeiramente durante a degradação, pode ser argüido que a destruição do conteúdo aromático compreende somente uma menor parte do processo oxidativo (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003 *apud* CASTRO, 2010). A ausência de mudanças no perfil dos espectros durante a oxidação evidencia que os subprodutos provenientes da degradação são principalmente constituídos de moléculas e/ou íons simples, visto que não foi verificado o surgimento de novos picos característicos de compostos orgânicos saturados complexos (DORÉ et al., 1980 *apud* CASTRO, 2010).

Ao analisar o espectro obtido pela degradação com a radiação UV somente, percebe-se que os picos característicos não são diminuídos, o que pode indicar que o composto não está sendo mineralizado. Entretanto, com o surgimento de novos picos, acredita-se que novos compostos podem estar sendo formados durante a reação.

Cabe ressaltar que os picos em 200 e 230 nm não puderam ser diferenciados, pois apesar de o espectrofotômetro conseguir ler valores de absorbâncias até 4, ruídos foram observados a partir de 2,5, o que pode indicar que o aparelho estava mal calibrado.

5.2.3. COT

A Figura 23 apresenta os resultados obtidos na análise de carbono orgânico total para o tempo de 120 minutos.

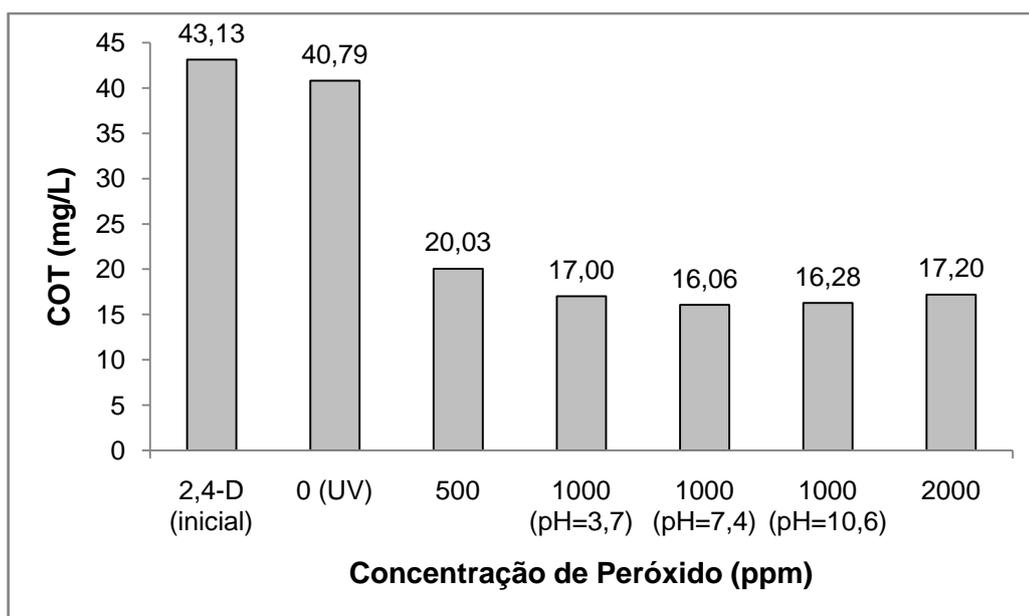


Figura 23. Valores de COT em 120 minutos de reação, para diferentes [H₂O₂].

Através da Figura 23, pode-se perceber que a concentração de peróxido de hidrogênio que apresentou a maior redução de carbono orgânico total foi a de 1000 mg/L, para o tempo de 120 minutos. A Figura 24 apresenta a evolução da mineralização do 2,4-D, considerando 1000 mg/L de peróxido em diferentes valores de pH, através da medida do COT ao longo do tempo de reação.

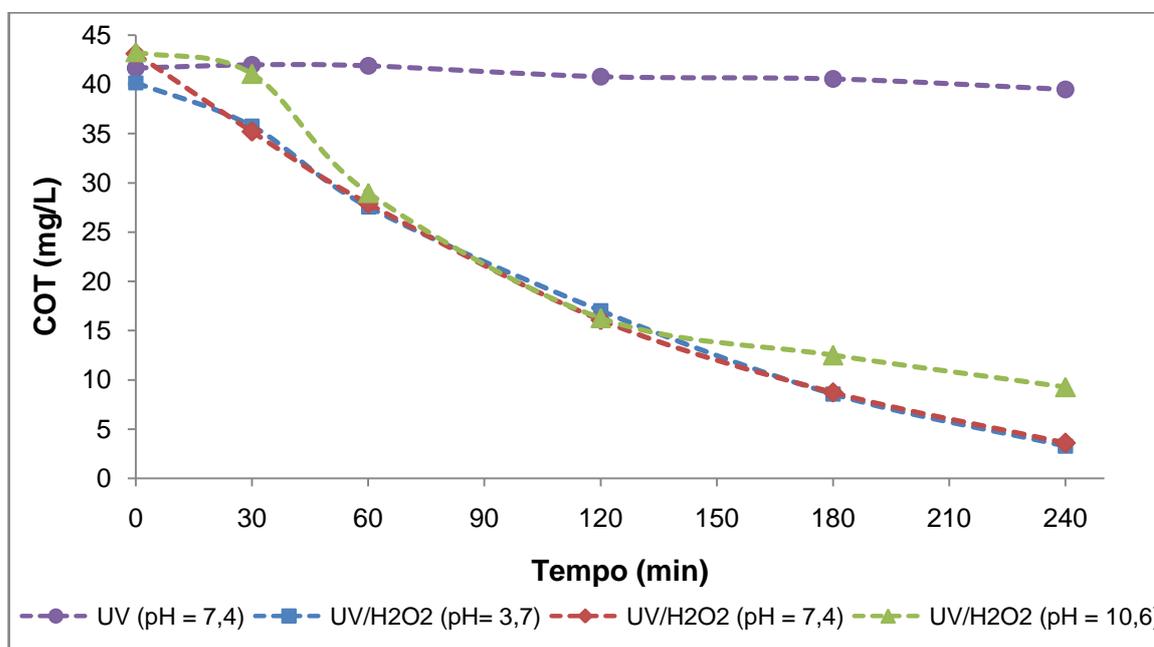


Figura 24. COT versus tempo de reação, para a concentração de 1000 mg/L de peróxido e para o processo utilizando somente UV.

Após 240 minutos de reação, o resultado foi bastante satisfatório para o processo H_2O_2/UV (1000 mg/L de H_2O_2), pois o carbono orgânico total reduziu, aproximadamente 92%, em condições ácidas e neutras e em meio alcalino, obteve-se uma redução de 79%. Estes resultados evidenciam que uma possível mineralização total do composto seria alcançada para um tempo maior de degradação, indicando a potencialização do efeito do H_2O_2 combinado com UV, visto que para a degradação utilizando somente a radiação UV, a remoção do COT foi muito baixa (5%), confirmando estudos anteriormente feitos na literatura (ANDREOZZI et al., 1999).

De acordo com a literatura (GIRI et al., 2008 *apud* CASTRO, 2010), a oxidação do 2,4-D usando diferentes processos oxidativos avançados segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. Então, a velocidade de remoção de carbono orgânico total durante a reação pode ser descrita pela Equação 14:

$$\ln(COT/COT_0) = -k^{COT} * t \quad (14)$$

Onde: COT é o valor para determinados tempos de reação; COT_0 é o valor inicial no tempo zero e k^{COT} é a constante cinética de velocidade de pseudo-primeira ordem.

A Figura 25, apresenta o perfil cinético de pseudo-primeira ordem, que descreve a redução de COT durante a degradação do 2,4-D pelo processo H_2O_2/UV , em diferentes valores de pH, e por UV somente.

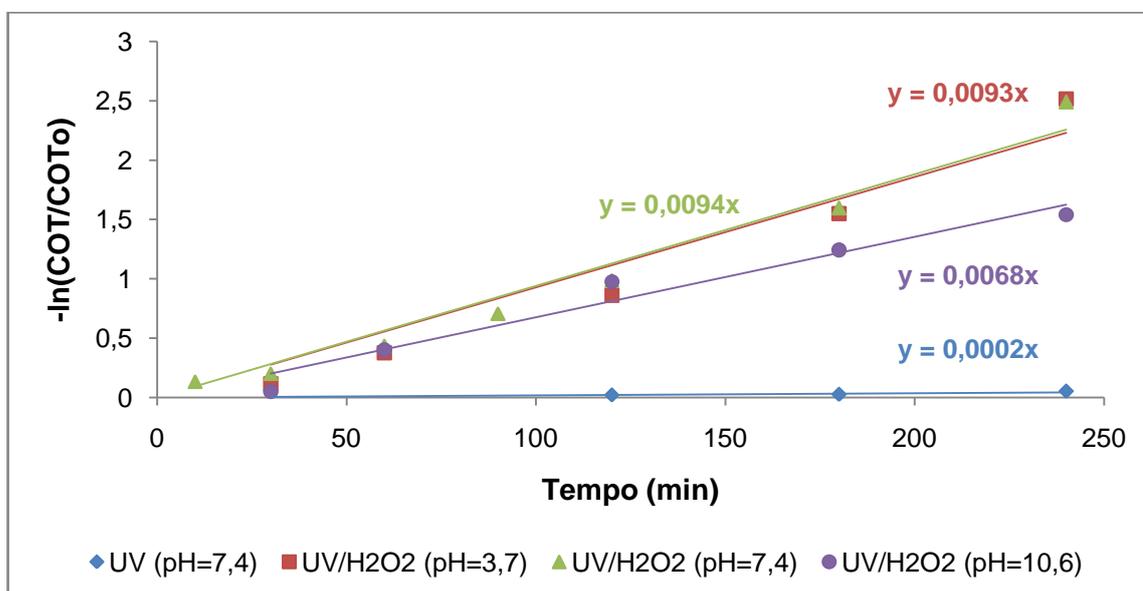


Figura 25. Perfil cinético de pseudo-primeira ordem obtido para a remoção de COT.

As curvas apresentadas pela Figura 25 possuem os seguintes coeficientes de correlação: (UV – pH=7,4) 0,7821; (UV/H₂O₂ - pH =3,7) 0,9412; (UV/H₂O₂ - pH =7,4) 0,9708; (UV/H₂O₂ - pH =10,6) 0,9613. A partir deste perfil obtêm-se os valores das constantes cinéticas de $9,3 \times 10^{-3}$, $9,4 \times 10^{-3}$ e $6,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para a degradação do 2,4-D através do processo H₂O₂/UV em meio ácido, neutro e alcalino, respectivamente e $0,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para o processo utilizando somente UV.

Através dos resultados obtidos, determina-se que a cinética de mineralização do 2,4-D utilizando o processo H₂O₂/UV (1000 mg/L H₂O₂) é otimizada em condições ácidas e neutras e que em meio alcalino, esta sofre uma ligeira diminuição. Já a cinética no processo UV é muito lenta e para o composto 2,4-D, este meio de degradação não é efetivo.

6. CONCLUSÃO

Os resultados das análises de COT e absorvância realizados nesse trabalho mostram que é possível degradar o pesticida 2,4-D em água ultra pura com o sistema H₂O₂/UV.

Os dados de absorvância sugerem que o pesticida começa a perder suas características a partir de 60 minutos, utilizando o sistema H₂O₂/UV em todas as concentrações de H₂O₂ e valores de pH analisados. Ao utilizar somente a radiação UV, observa-se que muitos picos aparecem e os picos característicos do 2,4-D não diminuem.

O sistema H₂O₂/UV com 1000 mg/L de H₂O₂ apresentou a melhor remoção de COT, 92%, enquanto que o sistema UV obteve apenas 5%, após 4 horas de reação. Foi verificado que a alcalinidade do meio influencia a degradação da molécula no sistema H₂O₂/UV, pois em meios ácido e neutro, a remoção do COT foi de 92% e em meio alcalino, a remoção caiu para 79%. Foi constatado também que a um mesmo pH, diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio não mudam significamente a remoção de COT, pois para 120 minutos de reação, a diferença foi no máximo de 10% entre eles. Com 500, 1000 e 2000 mg/L de peróxido de hidrogênio foi possível degradar 54%, 63% e 60% do pesticida, respectivamente. Sendo assim, as condições que apresentaram os melhores resultados experimentais de remoção do COT foram: pH neutro e ácido com proporção [2,4-D]/[H₂O₂] de 1:10.

A cinética de mineralização do composto apresentou as seguintes constantes cinéticas (referentes à remoção de COT): $9,3 \times 10^{-3}$, $9,4 \times 10^{-3}$ e $6,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para o sistema H₂O₂/UV ácido, neutro e alcalino respectivamente e $0,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para o sistema UV.

Para uma redução do COT maior que 90%, foi necessário utilizar uma grande quantidade de peróxido de hidrogênio em excesso (1:10) e um largo tempo de reação (4 horas), o que indica que apesar da molécula do 2,4-D ser de difícil degradação, o sistema H₂O₂/UV consegue ser eficaz.

7. REFERÊNCIAS BIBLIGRÁFICAS

ALFANO, O.M. ; BRANDI, R.J. ; CASSANO, A.E. *Degradation Kinetics of 2,4-D in Water Employing Hydrogen Peroxide and UV Radiation*. Chemical Engineering Journal, 82: 209, 2001.

ALVES, S.M.F. *Condições de Trabalho e Percepção de Riscos Associados ao Uso de Agrotóxicos na Cultura de Tomate de Mesa em Goiás*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Goiás, 2006.

AMARANTE JUNIOR, O.P. ; SANTOS, T.C. dos ; NUNES, G.S. Breve Revisão de Métodos de Determinação de Resíduos do Herbicida Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D). *Química Nova*, vol. 26, n. 2: 223. 2003.

ANVISA. *Sistema de Informações Sobre Agrotóxicos*. Disponível em: <http://www4.anvisa.gov.br/AGROSIA/asp/frm_dados_ingrediente.asp>. Acesso em agosto/2010.

BRANCO, S.M. *Natureza e Agroquímicos*. Editora Moderna, Coleção Desafios. São Paulo, 1990.

BRASIL. GOVERNO FEDERAL. *Decreto nº 4.074*, de 04/01/2002. <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/D4074.htm>. Acesso em agosto/2010.

BRASIL. IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. *Portaria Normativa nº 84* de 15 de out de 1996. Disponível em: <http://servicos.ibama.gov.br/ctf/manual/html/Portaria_84.pdf>. Acesso em agosto/2010.

BRASIL. IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. *Produtos Agrotóxicos e Afins Comercializados em 2009 no Brasil*. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/qualidade-ambiental/wpcontent/files/Produtos_Agrotoxicos_Comercializados_Brasil_2009.pdf>. Acesso em fevereiro/2011.

BRASIL. IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. *IBAMA em Números*. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/institucional/ibama-em-numeros>>. Acesso em agosto/2010.

BRADY, C. *The Nature and Properties of Soils*. 7a Ed. Rio de Janeiro: Livraria Freitas Bastos, 1989.

CAMPOS, J.C. *Processos Combinados Aplicados ao Tratamento de Água de Produção de Petróleo*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.

CASARRET, L.J. & DOULL, J. *Toxicology*. In: Amdur, M.O., Doull, J. & Klassen (Eds). *The Basic Science of poisons*, 5ª edição. Pergamon Press Inc., Nova York, 1996.

CASTRO, F.D. de. *Degradação do Ácido Diclorofenoxiacético (2,4-D) com Ozônio Eletrogerado*. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. 2010.

CERDEIRA, A.L. ; PESSOA, M.C.P.Y. ; BONATO, P.S. ; QUEIROZ, R.H.C. ; LANCHOTE, V.L. *Metodologia Analítica de Resíduo do Herbicida 2,4-D (Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético) em Amostras de Água em Áreas de Cultivo de Cana-de-Açúcar*. *Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 12: 99. 2002

CHU, W. *Modeling the Quantum Yields of Herbicide 2,4-D Decay in UV/H₂O₂ Process*. *Chemosphere*, 44: 935, 2001.

DOONG, R.A. ; CHANG, W.H. *Photoassisted Iron Compound Catalytic Degradation of Organophosphorous Pesticides with Hydrogen Peroxide*. *Chemosphere*, 37: 2563, 1998.

EPA - United States Environmental Protection Agency. Disponível em: <<http://www.epa.gov>>. Acesso em agosto/2010.

FEIGENBRUGEL, V. ; LE CALVÉ, S. ; MIRABEL, P. *Molar Absorptivities Of 2,4-D, Cymoxanil, Fenpropidin, Isoproturon And Pyrimethanil In Aqueous Solution In The Near- UV*. *Spectrochim. Acta A*, v.63, n.1, 2006.

FREIRE, F.C. *Avaliação dos Possíveis Efeitos Sobre o Desfecho da Gravidez em uma População de Mulheres Expostas Cronicamente a Agrotóxicos, na Região do Vale de São Lourenço, Nova Friburgo, RJ*. Tese de Mestrado, Escola Nacional de Saúde Pública: Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2005.

GOGATE, P. R. & PANDIT, A. B. (2004). A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods. *Advances in Environmental Research*, 8: 553, 2004.

GROMBONI, C.F. *Estudo Comparativo da Eficiência de Diferentes Processos Oxidativos Para o Tratamento de Águas Residuais Contendo Pesticidas*. Tese de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 2008.

GUIMARÃES, G.L. *Impactos do Controle de Macrófitas Aquáticas com Herbicidas 2,4-D em Mesocosmo*. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. 2003.

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

INCHEM. Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations. Disponível em: <<http://www.inchem.org>>. Acesso em fevereiro/2011.

KOWALSKA, E. ; JANCZAREK, M. ; HUPKA, J. e GRYNKIEWICZ. *H₂O₂/UV Enhanced Degradation Of Pesticides in Wastewater*. Water Science Technology, vol. 49, n. 4. 2004.

LARINI, L. *Toxicologia dos praguicidas*. Editora Manole, São Paulo, 1999.

LAAT, D.J. ; GALLARD, H. ; ANCELIN, S. ; LEGUBE, B. *Comparative Study of the Oxidation of Atrazine and Acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/ H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂*. Chemosphere, 39: 2693, 1999.

MEYER, A. *Aplicação da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção por UV na Separação e Quantificação de Pesticidas Organofosforados em Matrizes Ambientais e Biológicas: Otimização de Parâmetros Operacionais*. Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 1998.

MENTEM, J.O.M. ; SAMPAIO, I.A. ; MOREIRA, H. ; FLÔRES, D. e MENTEM, M. *O Setor de Defensivos Agrícolas no Brasil*. SINDAG, 2010. Disponível em: <http://www.sindag.com.br/noticia.php?News_ID=2065>. Acesso em agosto/2010.

MOMENTI, T.J. *Processo Anaeróbio Conjugado com Processos Oxidativos Avançados (POA) no Tratamento dos Efluentes do Processo Industrial de Branqueamento da Polpa Celulósica*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2006.

MORAES, J. A ; MONTEIRO, M.S.L. *Agrotóxicos e Meio-Ambiente: do Uso aos Agravos à Saúde do Trabalhador Rural*. In: III Encontro da ANPPAS, 2006. Disponível em: <www.anppas.org.br/encontro_anual/encontro3/arquivos/TA104-15032006-150215.DOC>. Acesso em agosto/2010.

NAVES, F.L. *Utilização de Processos Oxidativos Avançados na Degradação de Efluentes Provenientes das Indústrias de Tintas*. Tese de Mestrado. Universidade de São Paulo, 2009.

PELAEZ, V. *Monitoramento do Mercado de Agrotóxicos*. ANVISA, 2010.

PERES, F. *É veneno ou é remédio? Os Desafios da Comunicação Rural Sobre Agrotóxicos*. Tese de Mestrado. Escola Nacional de Saúde Pública/ Fundação Oswaldo Cruz, 1999.

PÉREZ, M. ; TORRADES, F. ; HORTAL, J.A.G. ; DOMENECH, X. ; PERAL, J. *Removal of Organic Contaminants in Paper Pulp Treatment Effluents Under Fenton and Photo-Fenton Conditions*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36: 63-74, 2002.

SANTOS-DELGADO, M.J. ; CRESPO-CORRAL, E. ; POLO-DÍEZ, L.M. *Determination of Herbicides in Soil Samples by Gas Chromatography: Optimization by the Simplex Method*. *Talanta*, 53: 367–377. 2000

SHU, H-Y. ; HSIEH, W-P. *Treatment of Dye Manufacturing Plant Effluent Using an Annular UV/H₂O₂ Reactor with Multi-UV Lamps*. *Separation and Purification Technology*, 51: 379, 2006.

SINDAG - Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. Disponível em: <www.sindag.com.br>. Acesso em agosto/2010.

SINITOX - Sistema Nacional de Informações Tóxicofarmacológicas. *Evolução dos Casos Registrados de Intoxicação Humana por Agente Tóxico*. Disponível em: <http://www.fiocruz.br/sinitox_novo/media/tab10_brasil_2008.pdf>. Acesso em agosto/2010.

SILVA, J.M. ; FARIA, H.P. ; SILVA, E.N. ; PINHEIRO, T.M.M. *Protocolo de Atenção à Saúde dos Trabalhadores Expostos a agrotóxicos*. Ministério da Saúde. 2006. Disponível em: <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/integra_agrotoxicos.pdf>. Acesso em agosto/2010.

SILVA, T.C.F. da. *Processos Oxidativos Avançados Para Tratamento de Efluentes da Indústria de Celulose da Kraft Branqueada*. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa, 2007.

SPADOTTO, C. ; GOMES, M.A.F. ; LUCHINI, L.C. ; ANDRÉA, M.M. de. *Monitoramento do Risco Ambiental de Agrotóxicos: Princípios e Recomendações*. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). 2004. Disponível em: <http://www.cnpma.embrapa.br/download/documentos_42.pdf>. Acesso em agosto/2010.

TEIXEIRA, C.P.A.B. *Estudo Comparativo de Tipos Diferentes de Processos Oxidativos Avançados*. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 2002.

THOMAS, O.; BURGESS, C. (eds). *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*. Elsevier, Amsterdam, 2007.

YAMASHITA, M.G.N. *Análise de Rótulos e Bulas de Agrotóxicos Segundo Dados Exigidos Pela Legislação Federal de Agrotóxicos e Afins e de Acordo com Parâmetros de Legibilidade Tipográfica*. Tese de Mestrado. Universidade Estadual Paulista, 2008.

YONAR, T. ; KESTIOGLU, K. ; AZBAR, N. *Treatability Studies on Domestic Wastewater Using UV/H₂O₂ Process*. Applied Catalysis B: Environmental, 67: 223, 2006.