

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS – PEP

**TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTAMINADO COM
GLIFOSATO POR PROCESSOS SEQUENCIADOS
OZONIZAÇÃO/FOTO-FENTON**

Aluno: Paulo Alexandre Almeida Rodrigues

Orientadoras: Prof^a. Eliane Bezerra Cavalcanti, D.Sc.

Prof^a. Manuela Souza Leite, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTAMINADO COM GLIFOSATO POR
PROCESSOS SEQUENCIADOS OZONIZAÇÃO/FOTO-FENTON

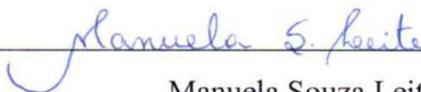
Paulo Alexandre Almeida Rodrigues

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:



Eliane Bezerra Cavalcanti, Ph.D.



Manuela Souza Leite, Ph.D.



Elton Franceschi, Ph.D.



Vanessa Vasconcelos, Ph.D.



Osvaldo Chiavone Filho, Ph.D.

ARACAJU, SE – BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

R696t Rodrigues, Paulo Alexandre Almeida
Tratamento de efluente contaminado com glifosato por processos sequenciados ozonização/foto-fenton / Paulo Alexandre Almeida Rodrigues ; orientação [de] Prof^ª. Dr^ª. Eliane Bezerra Cavalcanti – Aracaju: UNIT, 2018.

78 f. il.: 30cm
Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2018
Inclui bibliografia.

1. Glifosato. 2. Processo oxidativos avançados. 3. Ozonização. 4. Foto-fenton. 5. Processos sequenciados. I. Rodrigues, Paulo Alexandre Almeida. II. Cavalcanti, Eliane Bezerra. (orient.). III. Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU: 661. 162: 628. 35

Agradecimentos

Primeiramente eu agradeço a Deus por me proporcionar tantas bênçãos e tantas oportunidades na vida, tal como esta oportunidade de cursar e poder finalizar um mestrado em Engenharia de Processos, um sonho de muitos profissionais.

Quero agradecer a minha mãe e minha namorada por sempre me apoiarem. Agradecer às minhas tias pelo convívio e por tudo que fazem por mim. Agradecer ao meu irmão e meu pai por todo auxílio sempre que necessitado. Enfim, agradecer a todos os meus familiares por aguentarem todo esse processo árduo junto comigo, me aconselhando e me entendendo em todos os momentos.

Nesta trajetória reencontrei muitos amigos da graduação, pessoas que fizeram e ainda fazem parte do meu dia a dia e tornaram a convivência e a experiência do mestrado muito melhor. Amigos que dividiram desesperos e alegrias, e que se tornaram companheiros eternos.

Agradecer aos meus amigos do laboratório pelo convívio e pelas boas risadas, pelas discussões e contribuições para minha pesquisa, por dividirem conhecimento e experiência sempre acrescentando muito ao meu trabalho.

Quero agradecer às minhas duas orientadoras, por sempre me aconselharem sobre qual o melhor caminho a ser seguido, seja dando broncas ou críticas, e até mesmo elogios, que compuseram um conjunto de respostas e orientações importantíssimas para que o trabalho se tornasse um trabalho de qualidade.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTAMINADO COM GLIFOSATO POR PROCESSOS SEQUENCIADOS OZONIZAÇÃO/FOTO-FENTON

Paulo Alexandre Almeida Rodrigues

No presente trabalho foi realizada a degradação e mineralização dos compostos presentes no efluente contendo glifosato comercial por processos foto-Fenton e ozonização. Foi feita análise estatística do processo foto-Fenton com variáveis independentes $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Uma mineralização de 32% foi obtida a partir de $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \text{ mM}$ e $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$ em 60 minutos. Foi feita análise estatística do processo de ozonização aonde as variáveis independentes foram vazão de alimentação do ozônio (Q_{O_3}) e pH. A mineralização obtida pela ozonização foi de 66,86% em 60 minutos com $Q_{\text{O}_3} = 3 \text{ L.min}^{-1}$ e pH da solução 12. A partir dos melhores resultados experimentais individuais foi realizado o sequenciamento dos processos que foi iniciado com aplicação de O_3 ($Q_{\text{O}_3} = 3 \text{ L.min}^{-1}$ e $\text{pH} = 12$) por 45 minutos seguido de processo foto-Fenton ($[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$ e $\text{pH} = 3$) por 15 minutos, promovendo mineralização de 71,41% após 60 minutos e degradação de 98,8% do glifosato após 6 minutos de tratamento. A alimentação do ozônio no processo sequenciado foi aplicada de maneira contínua e intermitente em intervalos de 5 minutos, possibilitando redução do custo do processo sem perdas da eficiência. No processo sequenciado foram também analisadas a DQO e a análise de toxicidade com sementes *Lactuca sativa*. Foi observada uma redução em torno de 49% de DQO. Não foi apresentada toxicidade para as análises realizadas, porém o efluente sem tratamento inibiu cerca de 37% do crescimento médio das sementes. Com base nos resultados obtidos, o sistema O_3 /foto-Fenton sequenciado pode ser considerada uma importante proposta a ser aplicada no tratamento de efluentes contaminados com o glifosato.

Palavras-chave: glifosato, processos oxidativos avançados, ozonização, foto-Fenton, processos sequenciados.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

TREATMENT OF EFFLUENT CONTAMINATED WITH GLYPHOSATE BY
PROCESSES SEQUENTIATED OZONIZATION/PHOTO-FENTON

Paulo Alexandre Almeida Rodrigues

In the present work the degradation and mineralization of the compounds present in the commercial glyphosate-containing effluent by photo-Fenton and ozonization processes were performed. statistical analysis of the photo-Fenton process was done with independent variables $[\text{Fe}^{2+}]$ and $[\text{H}_2\text{O}_2]$. A 32% mineralization was obtained from $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \text{ mM}$ and $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$ in 60 minutes. A statistical analysis was performed on the ozonation process, where the independent variables were ozone feed (Q_{O_3}) and pH. The mineralization obtained by ozonization was 66.86% in 60 minutes with $Q_{\text{O}_3} = 3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ and pH of solution 12. From the best individual experimental results, the sequencing of the processes was carried out with the application of O_3 (pH = 12) for 45 minutes followed by photo-Fenton ($[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$ and pH = 3) for 15 minutes, promoting mineralization of 71.41% after 60 minutes and 98.8% degradation of glyphosate after 6 minutes of treatment. Ozone feed in the sequenced process was applied continuously and cyclically at 5-minute intervals, thus reducing process cost without loss of efficiency. In the sequenced process, COD and toxicity analysis with *Lactuca sativa* seeds were also analyzed. A reduction of about 49% of COD was observed. No toxicity was reported for the analyzes performed, however the untreated effluent inhibited about 37% of the average seed growth. Based on the results obtained, the sequenced O_3 /photo-Fenton system can be considered an important proposal to be applied in the treatment of effluents contaminated with glyphosate.

Keywords: glyphosate, advanced oxidative processes, ozonization, photo-Fenton, sequenced processes.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. Objetivo Geral	4
2.2. Objetivos Específicos	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Efluentes	5
3.2. Agrotóxicos.....	7
3.2.1. Herbicida Glifosato	8
3.2.2. Toxicidade do Glifosato	12
3.3. Processos Oxidativos Avançados	13
3.3.1. Processo de Fotólise	15
3.3.2. Processo Fenton.....	16
3.3.3. Processo Foto-Fenton	19
3.3.4. Processo de Ozonização	21
3.3.5. Processos Oxidativos Avançados Sequenciados.....	26
3.4. Estado da Arte.....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1. Reagentes.....	33
4.2. Procedimentos Experimentais	33
4.2.1. Processo Fenton (PF) e Processo foto-Fenton (PFF)	34
4.2.2. Processo de Ozonização (PO)	35
4.2.3. Processo Sequenciado Ozonização/Foto-Fenton (POFF)	35
4.3. Procedimentos Analíticos	36
4.3.1. Carbono Orgânico Total (COT)	36
4.3.2. Determinação da concentração dos compostos	36
4.3.3. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	37

4.3.4.	Determinação do Peróxido de Hidrogênio Residual	37
4.3.5.	Toxicidade: <i>Lactuca sativa</i>	37
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1.	Comparação entre os processos de fotólise, Fenton e foto-Fenton	39
5.2.	Eficiência do Processo Foto-Fenton	41
5.2.1.	Análise da concentração do H ₂ O ₂	43
5.3.	Eficiência do Processo de Ozonização	44
5.3.1.	Processo de Ozonização	44
5.4.	Eficiência do Sequenciamento dos Processos para a degradação e mineralização do glifosato	48
5.4.1.	Mineralização do Processo de Ozonização seguido de Processo Foto-Fenton (POFF)	48
5.4.2.	Cinética do glifosato e detecção dos seus subprodutos	52
5.4.3.	Demanda Química de Oxigênio (DQO) do POFF	56
5.4.4.	Toxicidade do Glifosato	57
6.	CONCLUSÕES	59
7.	REFERÊNCIAS	60
	APÊNDICE A	72
	APÊNDICE B.....	73

Índice de Figuras

Figura 1: Contaminação das águas por meio da Geração de Efluentes Agrotóxicos por meio de Produção Industrial e Lavagem de Recipientes.....	6
Figura 2: Estrutura molecular do herbicida glifosato.....	9
Figura 3: Principais caminhos de biodegradação do glifosato no ambiente.....	11
Figura 4: Vias de reações direta e indireta através da utilização do reagente ozônio. Onde: $O_2^{\bullet-}$: ânion radical superóxido; HO_2^{\bullet} : radical hidroperoxila; $O_3^{\bullet-}$: ânion radical ozoneto; HO_3^{\bullet} : trióxido de hidrogênio; HO_4^{\bullet} : tetróxido de hidrogênio; HO^{\bullet} : radical hidroxila; R^{\bullet} : radicais orgânicos; ROO^{\bullet} : radicais orgânicos peroxila; S: inibidores; R: produto de reação; M: micropolvente; M_{oxid} : micropolvente oxidado.....	23
Figura 5: Possíveis reações de ozonização direta em meio aquoso na presença de compostos orgânicos.....	24
Figura 6: Fluxograma Experimental.....	33
Figura 7: Fluxograma do Sequenciamento dos Processos.....	35
Figura 8: Mineralização (%M) do efluente contendo glifosato comercial (100 mgCOT.L^{-1}) por diferentes processos: Fotólise com a lâmpada LED 9w (\blacktriangle) e processos Fenton (\blacksquare) e Foto-Fenton (\bullet) em mesmas condições de reagentes ($[Fe^{2+}] = 1\text{ mM}$ e $[H_2O_2] = 3\text{ mM}$); os processos foram efetuados em pH 3 e condições normais de ambiente, diferenciadas pelo acréscimo da lâmpada LED 9W ao sistema.....	40
Figura 9: (a) Superfície de Respostas da eficiência de mineralização (%M) do glifosato e (b) Pareto das variáveis $[Fe^{2+}]$ e $[H_2O_2]$, no percentual da mineralização do efluente contendo glifosato comercial (100 mgCOT.L^{-1}) por meio do PFF.....	42
Figura 10: Mineralização (%M) para as diferentes condições aplicadas ao PFF durante 60 minutos com alimentação fracionada do H_2O_2 em efluente contendo glifosato comercial (100 mgCOT.L^{-1}). \bullet : $[Fe^{2+}] = 0,5\text{ mM}$ e $[H_2O_2] = 1\text{ mM}$; \blacksquare : $[Fe^{2+}] = 1\text{ mM}$ e $[H_2O_2] = 1\text{ mM}$; \blacktriangle : $[Fe^{2+}] = 0,75\text{ mM}$ e $[H_2O_2] = 2\text{ mM}$; \circ : $[Fe^{2+}] = 0,5\text{ mM}$ e $[H_2O_2] = 3\text{ mM}$; \square : $[Fe^{2+}] = 1\text{ mM}$ e $[H_2O_2] = 3\text{ mM}$	43
Figura 11: $[H_2O_2]$ em mM para diferentes condições do PFF aplicado no efluente contendo glifosato comercial (100 mgCOT.L^{-1}). O H_2O_2 foi adicionado em $t = 0$, $t = 10$ e $t = 20$ minutos. (\bullet): $[H_2O_2] = 1\text{ mM}$ e $[Fe^{2+}] = 1\text{ mM}$, (\blacksquare): $[H_2O_2] = 3\text{ mM}$ e $[Fe^{2+}] = 1\text{ mM}$	44
Figura 12: (a) Superfície de Respostas da eficiência de mineralização (%M) do glifosato e (b) Pareto das variáveis Q_{O_3} e pH no percentual da mineralização do efluente contendo glifosato comercial (100 mgCOT.L^{-1}) por meio do PO.....	46

Figura 13: Mineralização (%M) para as diferentes condições aplicadas ao PO durante 60 minutos aplicado no efluente contendo glifosato comercial (100 mgCOT.L ⁻¹). (●): Q _{O3} = 1 L.min ⁻¹ e Ph = 6; (■): Q _{O3} = 3 L.min ⁻¹ e pH = 6; (▲): Q _{O3} = 2 L.min ⁻¹ e pH = 9; (►): Q _{O3} = 1 L.min ⁻¹ e pH = 12; (▼): Q _{O3} = 3 L.min ⁻¹ e pH = 12.	47
Figura 14: Mineralização (%M) do POFF com duração de 1h iniciando com ozonização por 45 minutos seguido de foto-Fenton por 15 minutos aplicados no efluente contendo glifosato comercial (100 mgCOT.L ⁻¹). Condições: (□): Q _{O3} = 1 L.min ⁻¹ com alimentação intermitente, [Fe ²⁺] = 1 mM e [H ₂ O ₂] = 1 mM; (■): Q _{O3} = 1 L.min ⁻¹ com alimentação contínua, [Fe ²⁺] = 1 mM e [H ₂ O ₂] = 1 mM; (○): Q _{O3} = 3 L.min ⁻¹ com alimentação intermitente, [Fe ²⁺] = 1 mM e [H ₂ O ₂] = 3 mM; (Δ): Q _{O3} = 3 L.min ⁻¹ com alimentação intermitente, [Fe ²⁺] = 1 mM e [H ₂ O ₂] = 1 mM; (●): Q _{O3} = 3 L.min ⁻¹ com alimentação contínua, [Fe ²⁺] = 1 mM e [H ₂ O ₂] = 3 mM.....	49
Figura 15: Mineralização (%M) do (□) PFF: [Fe ²⁺] = 1 mM, [H ₂ O ₂] = 3 mM e pH 3; (●) PO: Q _{O3} = 3 L.min ⁻¹ contínua e pH 12; (○) POFF com duração de 60 minutos iniciando com PO (Q _{O3} = 3 L.min ⁻¹ intermitente e pH 12) por 45 minutos seguido de PFF ([Fe ²⁺] = 1 mM, [H ₂ O ₂] = 1 mM e pH 3) por 15 minutos. Processos aplicados no efluente contendo glifosato comercial (100 mgCOT.L ⁻¹).	50
Figura 16: (○) Curva cinética de degradação do glifosato no PO com Q _{O3} = 3 L.min ⁻¹ intermitente em pH 12. (□) Curva cinética de degradação do glifosato no PO com.....	52
Figura 17: Espectros de massa dos compostos (a) glifosato, detectado na amostra coletada antes do início do processo, (b) AMPA, (c) sarcosina, (d) ácido fosfórico e (e) ácido metilfosfônico metilamina, detectados nas amostras coletadas em 3 e 6 minutos de processo.	54
Figura 18: Proposta de mecanismo de reações da mineralização do glifosato.	55
Figura 19: (○) Degradação do glifosato e (■) surgimento e degradação do AMPA durante o primeiro estágio do POFF com 30 minutos de aplicação do PO (Q _{O3} = 3 L.min ⁻¹ intermitente e pH = 12).	56
Figura 20: Monitoramento da demanda química de oxigênio do POFF com duração de 60 minutos iniciando com 45 minutos de PO (Q _{O3} = 3 L.min ⁻¹ intermitente e pH = 12) seguido de 15 minutos de PFF ([Fe ²⁺] = 1 mM, [H ₂ O ₂] = 1mM e pH 3) aplicados na mineralização do glifosato com COT ₀ = 100 mg.L ⁻¹	57

Índice de Tabelas

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do herbicida glifosato.....	9
Tabela 2: Valores máximos permitidos de glifosato em águas doces classes 1, 2 e 3.	12
Tabela 3: Potenciais de oxidação de espécies reativas.	14
Tabela 4: Propriedades do ozônio.	21
Tabela 5: Trabalhos sobre degradação de glifosato e outros herbicidas por diferentes métodos.....	29
Tabela 6: Variáveis independentes e seus níveis decodificados para o Planejamento Experimental 2 ² do PFF com [Fe ²⁺] e [H ₂ O ₂] em mM.....	34
Tabela 7: Variáveis independentes e seus níveis decodificados para o Planejamento Experimental 2 ² do PO com Q _{O3} em L.min ⁻¹	35
Tabela 8: Condições experimentais do Processo Foto-Fenton aplicado para mineralização de efluente contendo glifosato comercial (100 mgCOT.L ⁻¹). Níveis e respectivos valores de concentrações em mM, razões molares e eficiências de mineralização para cada condição após 60 minutos de processo.	41
Tabela 9: Condições experimentais do Processo de Ozonização aplicada em efluente contendo glifosato comercial (100 mgCOT.L ⁻¹). Valores das variáveis e eficiências de mineralização após 60 minutos de processo.....	45
Tabela 10: Comparação de eficiência de mineralização do glifosato em água (COT ₀ = 100 mg.L ⁻¹) e custo de operação por hora de processo por m ³ tratado para cada processo utilizado no trabalho, considerando consumo energético dos aparelhos, quantidade e custo dos reagentes utilizados. Foi utilizada conversão para dólar com cotação de 3,259 referente à data 06/02/2018.	51
Tabela 11: Avaliação do crescimento das sementes de Lactuca sativa na presença de solução de glifosato comercial 150 mg.L ⁻¹ , solução após o tratamento por ozonização (Q _{O3} = 3 L.min ⁻¹ intermitente e pH 12) e solução após o tratamento sequenciado por foto-Fenton ([Fe ²⁺] = 1 mM, [H ₂ O ₂] = 1 mM e pH 3).....	58

1. INTRODUÇÃO

Junto com a crescente produção agrícola foi observado um aumento considerável na concentração de compostos orgânicos em águas de superfície nas duas últimas décadas, destacando-se a presença de agrotóxicos (MURUGANANDHAM et al., 2014). A poluição das águas pode ser ocasionada por meio do descarte indevido de efluentes nas indústrias de agrotóxicos e pela atuação agrícola com despejo de águas de lavagem de recipientes dos agrotóxicos.

Os herbicidas são agrotóxicos bastante utilizados em que a maior parte dos herbicidas tem o glifosato em sua composição, sendo o glifosato o principal insumo agrícola em âmbito nacional e mundial, representando cerca de 60% do mercado de herbicidas não seletivos (WANG et al., 2016a). Recentemente foi relatado que mais de 600 mil toneladas de glifosato foram utilizadas em escala global (WANG et al., 2016d). O glifosato ($C_3H_8NO_5P$) possui tempo de meia-vida de 47 a 267 dias, a uma temperatura de 25°C e baixas intensidades luminosas. A sua quebra pode gerar ácido aminometilfosfônico (AMPA: CH_6NO_3P) e sarcosina ($C_3H_7NO_2$). Devido a geração do AMPA a degradação deste composto aumenta o risco de poluição por seu metabólito, que é mais tóxico (CHEN et al., 2007). A formação do AMPA foi observada na degradação e biodegradação do glifosato (AL-RAJAB; SCHIAVON, 2010; BATTAGLIN et al., 2014; CHEN et al., 2007).

Dentre os métodos que visam a degradação dos poluentes presentes em solução aquosa tem-se dedicado grande atenção aos Processos Oxidativos Avançados (POA) para o processo de descontaminação. Os POA utilizam aplicação de várias técnicas para gerar espécies reativas, destacando-se o radical hidroxila ($\bullet OH$) por seu potencial oxidativo (2,86 V), que tem como finalidade transformar poluentes orgânicos dissolvidos em CO_2 e H_2O (ROMERO et al., 2016; VAISHNAVE et al., 2014).

A versatilidade do POA é melhorada através da combinação de métodos alternativos para produção de radicais hidroxila, que promovem mineralização dos compostos proporcionando aumento da sua biodegradabilidade. SILVA *et al.* (2016) relataram um significativo aumento da eficiência da biodegradabilidade de lixiviados de aterro após a utilização do POA combinando Fotólise e Fenton para remoção de carbono orgânico total (COT).

Os reagentes Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) têm sido amplamente utilizados para a geração de $\bullet\text{OH}$ melhorando o rendimento da degradação efetiva de poluentes orgânicos (MEIJIDE et al., 2016; VILAR et al., 2012). A oxidação pelo Processo Fenton (PF) é melhorada através de irradiação luminosa, combinação denominada Processo Foto-Fenton (PFF), na qual a irradiação trabalha adicionando uma via para a regeneração do catalisador Fe^{2+} por meio da fotoquímica dos íons férricos (Fe^{3+}) aumentando a taxa de degradação dos poluentes (LIMA et al., 2017; SILVA et al., 2016). O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) presente nas reações Fenton pode sofrer ativação em presença de fonte luminosa, ocasionando sua fotólise possibilitando maior geração de $\bullet\text{OH}$ (FUNAI et al., 2017). O diodo emissor de luz (LED) pode ser uma fonte alternativa de luz UV para os processos envolvendo fotólise transmitindo a maior parte da energia em luz gerando pouco desperdício (UEMURA et al., 2003). O pH tem papel fundamental na eficácia nos PF e PFF, logo que possui forte influência na formação dos diferentes complexos de ferro. A faixa de pH em torno de 3 foi relatado como a faixa ótima de trabalho para os PF e PFF (PLIEGO et al., 2015).

A Ozonização é outro processo alternativo ao tratamento de efluentes gerados em indústrias agroquímicas. O ozônio (O_3) possui potencial oxidativo de 2,07 V agindo como desinfetante capaz de melhorar a eficiência de processos como coagulação e floculação. O O_3 permite o aumento da biodegradabilidade reduzindo a toxicidade de compostos recalcitrantes em solução (ALVARES; DIAPER; PARSONS, 2001). O pH possui papel importante na aplicação do ozônio, em meio com pH ácido o ozônio age de forma direta degradando as substâncias orgânicas enquanto que em pH maior que 9 o processo de oxidação por ozônio ocorre de maneira indireta, via complexa que envolve a geração de mais radicais capazes de atacar os poluentes orgânicos, caso particular dos radicais hidroxila (MANTZAVINOS; PSILLAKIS, 2004).

Embora sejam muito eficazes para o tratamento de poluentes orgânicos refratários, os POA não apresentam vantagem se forem aplicados como o único processo de tratamento podendo se tornar inviáveis. Uma sugestão para melhoria econômica a fim de uma completa oxidação de compostos refratários é a utilização dos POA como um pré-tratamento para degradar compostos biorecalcitrantes em moléculas intermediárias mais simples de serem biodegradadas (CORTEZ et al., 2011). O sequenciamento de PFF e Processo de Ozonização (PO) não foi encontrado na literatura, entretanto foi aplicado Processo de Coagulação e Floculação (PCF) sequenciado de PF e PFF (GILPAVAS; DOBROSZ-GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2017). Como proposta para o tratamento do glifosato este trabalho tratou do

sequenciamento entre os PFF e PO para avaliar a degradação e mineralização dos compostos orgânicos presentes em solução.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Estudar os Processos Oxidativos Avançados combinando foto-Fenton e Ozonização de forma sequenciada para a degradação e mineralização dos compostos orgânicos presentes em solução contendo glifosato comercial.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a contribuição individual dos processos de Fotólise, Fenton e foto-Fenton na mineralização do efluente contendo glifosato;
- Avaliar a influência de cada variável do processo foto-Fenton na eficiência de mineralização do efluente contendo glifosato: concentração de Fe^{2+} e concentração do H_2O_2 ;
- Monitorar a concentração do H_2O_2 residual aplicando o processo foto-Fenton;
- Avaliar a influência de cada variável do processo de ozonização na eficiência de mineralização do efluente contendo glifosato: vazão de alimentação do O_3 e pH do meio;
- Avaliar a eficiência de mineralização do efluente contendo glifosato aplicando o processo de ozonização seguido de processo foto-Fenton;
- Avaliar a eficiência de degradação do glifosato aplicando o processo de Ozonização seguido de foto-Fenton;
- Com a melhor condição do processo sequenciado Ozonização/Foto-Fenton analisar as concentrações dos subprodutos, eficiência de redução da DQO e toxicidade das soluções antes e após o tratamento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Efluentes

O crescimento populacional gera uma maior necessidade de produção agrícola, e conseqüentemente um aumento na utilização dos agrotóxicos. A diversificação agrícola, a implantação e melhoria das redes de saneamento básico, as atividades de exploração de recursos naturais, o avanço da medicina, com produção de novos fármacos, e a intensificação da atividade agrícola são fatores que geram grande impacto ao meio ambiente por meio da utilização e descarte cada vez maior de compostos orgânicos. A falta de conhecimento do ser humano em relação aos problemas que são criados para as gerações futuras fez a mudança de atividades e de costumes não vir acompanhada de uma preocupação em relação ao meio ambiente. Os efluentes gerados por inúmeras atividades originaram um desequilíbrio no meio ambiente, logo que são lançados na atmosfera, despejados no solo ou em corpos receptores, sejam como materiais particulados ou gases, na forma de fertilizantes e pesticidas ou como efluentes originados de indústrias ou esgoto doméstico (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

De acordo com SATHISHKUMAR *et al.* (2016), a próxima crise mundial poderá surgir a partir dos problemas relacionados a falta de energia, alimentos e água de qualidade, sendo que estes três fatores estão diretamente ligados, e dentre eles a água é essencial para todos os desenvolvimentos econômicos e sociais entre as nações. Nas últimas duas décadas foi observado um aumento considerável da concentração de contaminantes orgânicos em águas de superfície. Águas de superfície contendo vários poluentes tornam-se águas residuais, significando que não pode ser usada como água para consumo e também não pode ser descartada antes de tratamento adequado, pelo fato de poder ser perigosa para os seres humanos, para outros organismos vivos e para o meio ambiente em geral (MURUGANANDHAM *et al.*, 2014).

As instalações de indústrias químicas representa uma importante fonte de contaminação do sistema aquático. Elas produzem uma ampla diversidade de efluentes contendo compostos como produtos farmacêuticos, solventes, plastificantes, surfactantes, agrotóxicos entre outros. Estes efluentes são despejados com concentrações de compostos orgânicos que normalmente possuem uma elevada diversidade estrutural que acarretam efeitos ecotoxicológicos notáveis. Um dos principais produtores de efluentes são as indústrias de agrotóxicos por meio da produção de inseticidas e herbicidas, combinada com

a atuação da agricultura que despeja águas de lavagem de recipientes dos agrotóxicos (Figura 1) (BOTALOVA; SCHWARZBAUER; SANDOUK, 2011; HAVERHOEK et al., 1997; ROCHA et al., 2013).

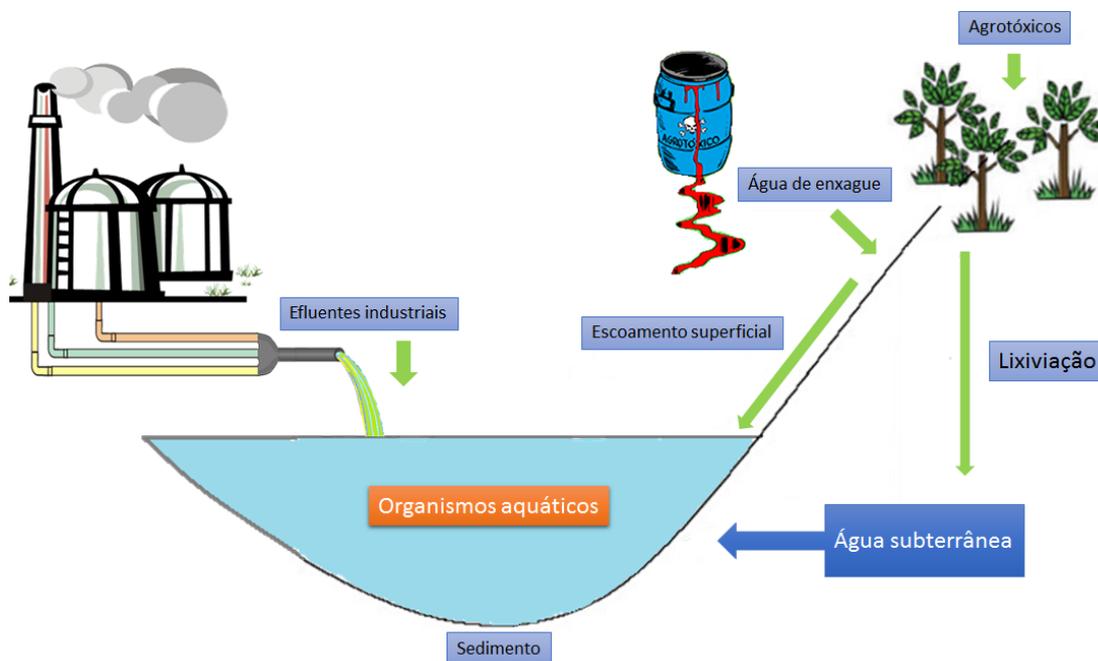


Figura 1: Contaminação das águas por meio da Geração de Efluentes Agrotóxicos por meio de Produção Industrial e Lavagem de Recipientes.

Fonte: Própria.

O lançamento de efluentes contaminados, fora de especificação, no meio ambiente é um tipo de poluição que causa preocupação, logo que provoca poluição das águas devido ao transporte dos poluentes através da natureza. Ao entrar em contato com as águas do subsolo ou superficiais a presença destes poluentes gera grande temor, pois a água é um bem de consumo que cobre aproximadamente 70% da superfície terrestre e suas propriedades, seja em forma, sólida, líquida ou de vapor, controlam as condições climáticas da Terra. Sem contar que, apesar do volume de água presente na Terra ser grande (cerca de 1,41 bilhões de km³), 98% dessa quantidade encontra-se como água salgada banhando oceanos e mares, e apenas 2% como água doce. Destes 2% de água doce, 87% encontra-se em forma de geleiras e os 13% restantes dividem-se em águas subterrâneas, de superfície, presentes no solo, na atmosfera e presente nos seres vivos. O homem possui um grande problema: a dificuldade em se encontrar água que é um recurso escasso, associada ao aumento da sua demanda

provocada pelo crescimento populacional que necessita de água de qualidade (CHAPMAN, 1996; KONDO; JARDIM, 1991).

A água que não é adequada para consumo por ser poluída propaga doenças que se espalham pelo mundo, e em hipóteses mais severas pode provocar crescimento da mortalidade infantil. Uma das alternativas para obter-se águas de maior qualidade é o tratamento adequado para os efluentes antes do seu despejo ou descarte. (SATHISHKUMAR; MANGALARAJA; ANANDAN, 2016).

3.2. Agrotóxicos

Um dado impactante sobre a ampla utilização de agrotóxicos mostrou que 70% dos alimentos *in natura* que são consumidos no país estão contaminados por agrotóxicos. Destes, segundo a Anvisa, 28% contêm substâncias ilegalizadas. Mais da metade dos agrotóxicos que são usados no Brasil já estão banidos em países da União Europeia e nos Estados Unidos. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), os agrotóxicos causam 70.000 intoxicações agudas ou crônicas por ano, entre os países em desenvolvimento (PAÍS, 2015).

Pesquisas evidenciam a capacidade de agrotóxicos persistirem em vegetais e na água podendo contaminar os consumidores finais em todo mundo, pelo fato de serem baseados em moléculas recalcitrantes. Levantamentos feitos no Brasil, por exemplo, apontaram que entre os anos de 1999 e 2009 houve morte de mais de 1900 pessoas provocadas por intoxicação devido aos agrotóxicos, além de outras 62.000 intoxicações relatadas (BOMBARDI, 2011). Os agrotóxicos recalcitrantes são classificados como poluentes persistentes biorefratários, e têm sido identificados como potencialmente perigosos podendo causar doenças como o câncer, distúrbios neurológicos e doenças que atingem o sistema endócrino, além de danos ao sistema reprodutor humano (NOUGADÈRE et al., 2011).

Os herbicidas são os agrotóxicos mais utilizados no ramo da agricultura. Desde 2008 o Brasil passou a ser o maior consumidor de herbicidas do mundo, e movimentou um mercado de mais de 7,1 bilhões de reais por ano (BUENO, 2014). Contudo, se de um lado estes números impulsionam a nação em sua economia, por outro lado as projeções de aumento do consumo destes compostos resultam em sérios riscos de problemas ambientais. Sabe-se que mais de 40% da produção agrícola decorre de áreas irrigadas e que mais de 70% de toda água potável presente no mundo é utilizada no ramo da agricultura (FAO, 2013).

Pelo fato de serem tóxicos, grande parte dos herbicidas sintetizados ao se dispersarem pelos ecossistemas naturais contaminam o meio ambiente provocando tanto efeitos agudos como efeitos crônicos em organismos vivos, dentre eles aves e peixes. Esse desprendimento dos pesticidas também prejudica o ciclo de nutrientes que ocorre no solo, bem como a reprodução de microorganismos essenciais à vida dos ecossistemas (ALI et al., 2014).

3.2.1. Herbicida Glifosato

Os herbicidas baseados em glifosato são o principal insumo agrícola em âmbitos mundial e nacional, representando cerca de 60% do mercado mundial de herbicidas não seletivos. Descobertas recentes relatam que nas últimas duas décadas mais de 600 mil toneladas de glifosato foram utilizadas em escala global (WANG et al., 2016d). A perspectiva é que o consumo de glifosato aumente ainda mais ao decorrer dos anos ao considerar-se a sua utilização em formulações geneticamente modificadas. Estas culturas modificadas utilizam por volta de 11% a mais de herbicidas ao serem comparadas aos sistemas mais comuns, isso provoca um aumento na quantidade de resíduos herbicidas tanto no solo quanto nos grãos (STEPHENSON et al., 2004).

A molécula N-(fosfometil)glicina, o glifosato, foi sintetizada pela primeira vez pelo pesquisador suíço de uma pequena empresa farmacêutica (Cilag), Henri Martin, em 1950. Porém, o composto não apresentou finalidade farmacêutica. A ação herbicida do glifosato foi inicialmente descrita por Baird e outros colaboradores em 1971, e reivindicada pela Monsanto que introduziu esse composto no produto formulado Roundup®. Na década de 70, o glifosato liderou o mercado de praguicidas e assim se tornou o herbicida mais comercializado do mundo utilizado para controlar o crescimento de ervas daninhas tanto em áreas agrícolas quanto em áreas não-agrícolas (AGUIAR et al., 2016).

O composto glifosato pertence ao grupo dos fosfonatos e sua estrutura química é mostrada na Figura 2. É um herbicida sistêmico, não seletivo e de amplo espectro, utilizado para exterminar espécies de folhas largas, gramíneas e ciperáceas (WANG et al., 2016a). Apresenta-se de forma similar à classe dos organofosforados, diferenciados pela substituição de um dos átomos de oxigênio ligado ao fósforo pela glicina, um aminoácido natural. Algumas de suas propriedades físico-químicas estão representadas na Tabela 1.

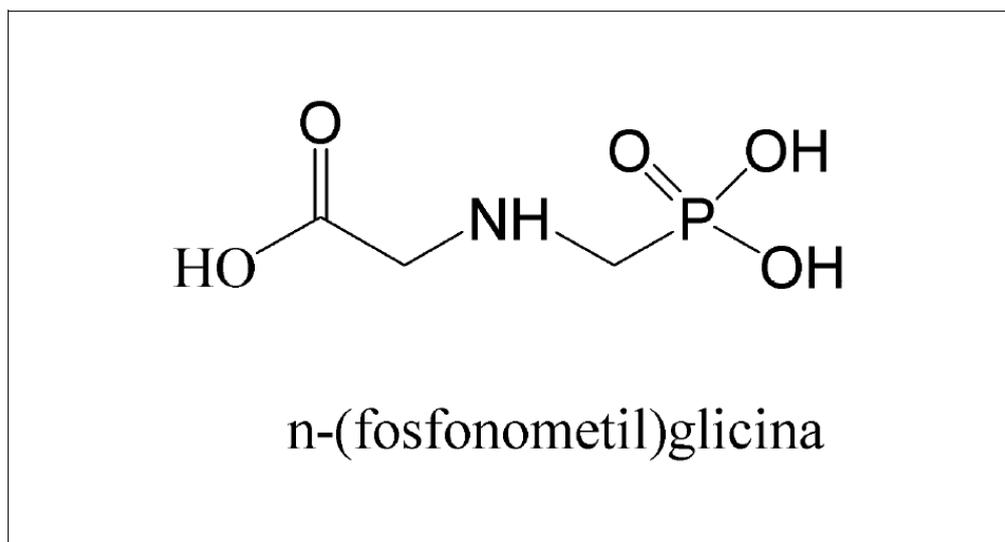


Figura 2: Estrutura molecular do herbicida glifosato.

Fonte: (AQUINO, 2009).

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do herbicida glifosato.

Propriedades	Quantificação
Nome	N-(fosfonometil)glicina
Fórmula molecular	$C_3H_8NO_5P$
Massa molecular	$169,07 \text{ g.mol}^{-1}$
Solubilidade em água	12 g.L^{-1} a 25°C
Ponto de fusão	$184,5^\circ\text{C}$
Massa específica a 20°C	$1,70 \text{ g.cm}^{-3}$
Toxicidade aguda	5.600 mg.kg^{-1}
Toxicidade crônica	$0,05 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{D}^{-1}$

Fonte: Adaptado de AMARANTE *et al.* (2002).

A sorção é um processo físico-químico que ocasiona na interação entre o praguicida, sedimentos e água, que varia de acordo com o tipo de sólidos presentes no solo e as características físico-químicas do praguicida. Nota-se que, a capacidade de sorção de uma molécula é inversamente proporcional a sua solubilidade em água, ou seja, quanto menor sua solubilidade maior será sua capacidade de sorção no solo. Contudo, o glifosato contraria esta regra pois é um composto altamente solúvel em água, mas apresenta grande capacidade de sorção no solo (MORAES; ROSSI, 2010). O glifosato penetra no solo quando ocorre pulverização direta e quando aplicado, é esperada sua completa degradação e eliminação do

ambiente após sua ação. Porém após a aplicação deste, a parte que não atinge o alvo é depositado no solo, a partir de onde podem ser descarregados pela chuva que o direcionam a outros destinos causando uma grave contaminação do meio devido às suas altas propriedades de solubilidade e mobilidade na água (WANG et al., 2016a).

De acordo com COLOMBO e MASINI (2011) o glifosato é vigorosamente retido pelas partículas do solo por conta dos três grupos funcionais (amino, carbóxico e fosfonato) presentes em sua molécula, grupos que podem interagir com sílica, alumina e óxidos de ferro, e de mesma forma podem reagir com matéria orgânica natural. A sorção do glifosato é afetada por fatores físicos como, por exemplo, a sua área superficial, porém pode ser afetada também por fatores químicos como a composição química do mineral, o pH do meio e efeitos ocasionados pela presença de fosfato.

O glifosato pode persistir em efluentes e soluções aquosas por até 60 dias a partir da sua aplicação (LAURA et al., 2003; QUEIROZ et al., 2011). Dados da literatura ressaltam que o tempo de meia-vida para o glifosato no solo, a uma temperatura de 25°C em locais aonde ocorrem baixas intensidades luminosas, é de 47 a 267 dias, podendo estender-se para até 361 dias com uma temperatura de 31°C ou mais em completa ausência de luz (MERCURIO et al., 2014).

O glifosato possui degradação relativamente rápida, porém sua degradação pode promover a formação de compostos mais nocivos. Pesquisas mostraram que o glifosato pode ser degradado naturalmente por microorganismos e plantas quebrando-se em ácido aminometilfosfônico (AMPA) e sarcosina, que podem ter sua degradação continuada em solução aquosa gerando, glicina, dióxido de carbono e fosfato. Em compensação, a degradação deste composto pode aumentar o risco de poluição provocada pelos seus metabólitos: principalmente AMPA e sarcosina por serem mais tóxicos (CHEN et al., 2007). Trabalhos como o de BATTAGLIN *et al.* (2014), AL-RAJAB e SCHIAVON (2010) e CHEN *et al.* (2007) identificaram a formação do AMPA na degradação ou biodegradação do glifosato. A Figura 3 mostra as vias de biodegradação do glifosato no ambiente, bem como seus metabólitos. A partir de análises com relação às interações existentes entre os pesticidas e seus metabólitos junto com o solo, considerou-se que estes resíduos podem garantir uma estabilização dos produtos no solo, o que pode ser eficiente no combate à poluição das águas a curto prazo. Apesar desta eficiência a curto prazo, pesquisas sugerem a realização de processos para a remoção de tais resíduos (AL-RAJAB; SCHIAVON, 2010).

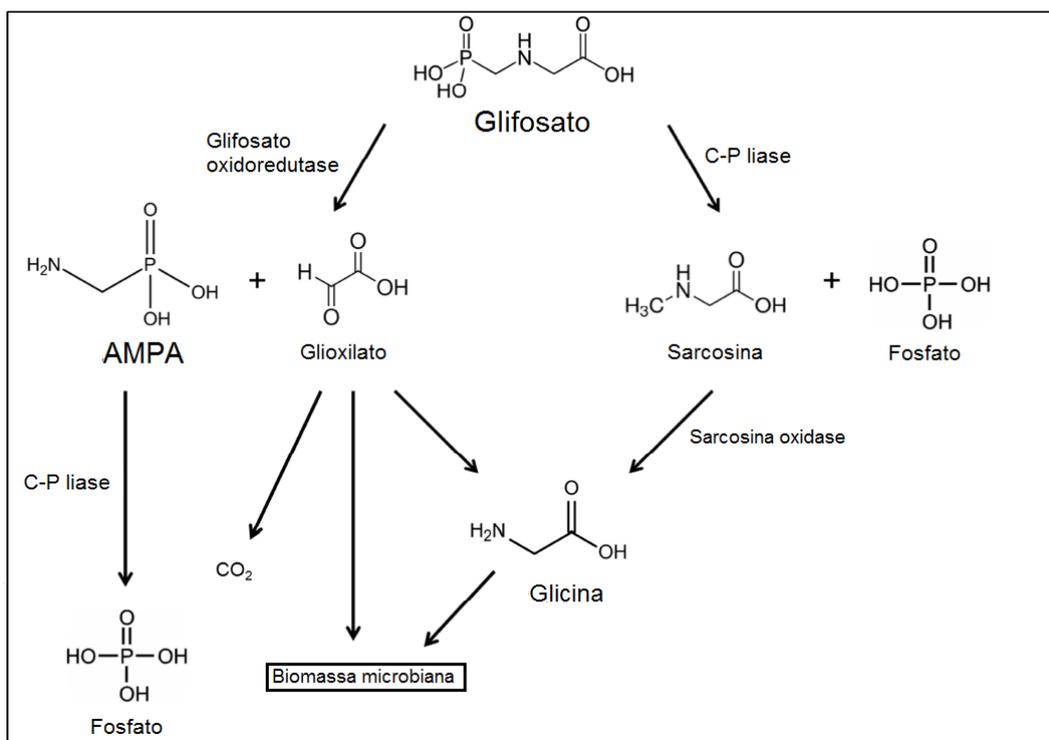


Figura 3: Principais caminhos de biodegradação do glifosato no ambiente.

Fonte: Adaptado de WANG *et al.* (2016b).

Como é um produto de degradação, o AMPA costuma formar-se em decorrência da quebra da molécula do glifosato (LUPI *et al.*, 2015). Em seu estudo, BATTAGLIN *et al.* (2014) mostraram que o glifosato foi detectado sem a presença do AMPA em apenas 2,3% dentre mais de 3 mil amostras de água de sedimento, enquanto que o AMPA foi detectado sem o glifosato em 17,9% das amostras. Isto demonstra que o AMPA e o glifosato ocasionalmente se transportam em conjunto, aonde ambos podem ser exportados principalmente por escoamento superficial e por lixiviação subterrânea de solos agrícolas para águas superficiais, especialmente quando a precipitação ocorre logo após a aplicação (YANG *et al.*, 2015). COUPE *et al.* (2012) observaram altos níveis de glifosato e AMPA em águas superficiais próximas ao local de aplicação do herbicida. Eles concluíram que a máxima concentração está em córregos em que ocorre escoamento logo após a aplicação do glifosato.

A degradação do glifosato foi investigada por pesquisadores e efetuada diversos processos, dentre eles o método de cloração se mostrou eficaz, porém, houve produção de outros metabólicos mais perigosos que o próprio glifosato, como AMPA e sarcosina, sendo considerado um método com riscos de produção. RUBIO (2016) avaliou a remoção do

glifosato por adsorção física utilizando carvão ativado como receptor, obteve remoção de 66,1% utilizando o melhor adsorvente. Conforme afirmação da literatura outros processos promissores para a degradação do glifosato são os processos oxidativos avançados (POA), que se apresentam como boas escolhas para a redução de amplo range de contaminantes orgânicos até seus limites aceitáveis. Processos estes que tem como princípio a produção de espécies ativas, radicais hidroxila, que são eficientes na degradação de poluentes. Como exemplo tem-se a aplicação da oxidação eletroquímica do glifosato, investigada por LAN *et al.* (2013). A oxidação foi realizada no ânodo com eletrodos estáveis sob condições galvanostáticas, obtendo-se, após 4 h de eletrólise, degradação de apenas 32% do glifosato utilizando ânodo MnO₂ a 50 mA cm⁻².

3.2.2. Toxicidade do Glifosato

No Brasil, a Resolução nº 357 de 2005 (CONAMA, 2005), responsável pela classificação dos corpos d'água, regulamenta a variedade e estabelece a concentração máxima permitida de substâncias, conforme as diferentes classificações da água. A Tabela 2 mostra a regulamentação estabelecida para as águas pertencentes as classes 1 e 2, que são destinadas ao abastecimento para consumo doméstico, e para águas de classe 3 que podem ser destinadas à irrigação após seu tratamento.

No presente momento a literatura possui poucos dados disponíveis que quantificam as concentrações de glifosato em águas brasileiras. O herbicida raramente tem sido detectado em amostras de águas, isto deve ocorrer por conta da dificuldade de detecção do composto associada ao fato do glifosato não ser considerado um sério contaminante aquático. Este composto apresenta dificuldade de análise por ser extremamente polar, quando extraído das amostras aquosas se apresenta junto com cátions e ânions inorgânicos (AMARANTE *et al.*, 2002).

Tabela 2: Valores máximos permitidos de glifosato em águas doces classes 1, 2 e 3.

Classe de águas doces	Glifosato - Valor Máximo Permissível (mg.L ⁻¹)
1 e 2	0,065
3	0,28

Fonte: CONAMA, Resolução nº 357, 2005.

Os efeitos ocasionados pela presença dos herbicidas podem variar de agudos a crônicos, dependem do tempo de exposição ao composto, da concentração do herbicida no meio, do modo de contato com o produto e do tipo de degradação efetuado (AKINGBEMI et al., 2004). A toxicidade do glifosato para seres humanos é relacionada à sua capacidade de se ligar a enzima acetilcolinesterase, o que pode resultar em paralisia neuromuscular e insuficiência orgânica. Reações alérgicas, problemas cardíacos, problemas respiratórios e distúrbios endócrinos são outros problemas relacionados a toxicidade do glifosato nos organismos que despertaram grande preocupação (WANG et al., 2016a, 2016d). Para CHEN *et al.* (2007) o glifosato não representa toxicidade relevante para mamíferos e aves, mas sim para peixes e invertebrados que são mais sensíveis ao herbicida.

3.3. Processos Oxidativos Avançados

Diante da necessidade de melhorar a qualidade das águas vários métodos convencionais surgiram como alternativa para seu tratamento. Porém, a potencialidade de formação de produtos secundários que podem causar danos à saúde levou investigadores a procurarem outras alternativas mais eficazes e econômicas para tratamento de águas. Vários processos de tratamento de águas residuais e efluentes foram testados, dentre eles a utilização de métodos físicos, químicos e biológicos. No entanto alguns destes métodos apresentam desvantagens como ineficiência, alto custo e não possibilidade de aplicação ao tratamento em grande escala (MURUGANANDHAM et al., 2014).

A cloração é um método economicamente viável que tem sido comumente utilizado para o tratamento de água. Possui desvantagens como não conseguir degradar de forma eficiente compostos recalcitrantes junto com a potencialidade de gerar subprodutos mais persistentes ao tratamento. Dentro dos métodos físicos temos a floculação que tem como desvantagem a precipitação e formação de lodo. A coagulação química utiliza produtos químicos e o precipitado ou lodo gerado pode conter materiais perigosos, ocasionando problemas para seu descarte. Técnicas envolvendo adsorção têm sido bastante utilizadas para remoção de poluentes da água e do esgoto. Tem como principal desvantagem o fato de que os poluentes são transferidos para o adsorvente, causando a necessidade de regeneração regularmente, gerando custos adicionais. Assim métodos físicos não se mostram adequados para a mineralização completa de poluentes. O mesmo vale para tratamentos aeróbicos e

anaeróbicos que não conseguem mineralização completa da elevada concentração de poluentes presentes em águas residuais e efluentes (MURUGANANDHAM et al., 2014).

Os métodos químicos se mostram satisfatórios, e dentre eles a oxidação é eficiente e pode ser aplicada ao tratamento de águas residuais em grande escala. Geralmente reagentes como ar, oxigênio, ozônio e oxidantes como hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) são utilizados para o tratamento químico. O potencial de oxidação de alguns dos oxidantes está listado na Tabela 3. O processo de oxidação básica ocorre de maneira natural e cotidiana com ar e oxigênio, mas não possui potencial suficiente para tratamento natural de águas residuais altamente poluídas. Portanto, existe a necessidade do desenvolvimento de um processo de tratamento de efluente capaz de remover os poluentes de maneira eficaz e simples (MURUGANANDHAM et al., 2014).

Tabela 3: Potenciais de oxidação de espécies reativas.

Substância	Potencial (V)
Radical hidroxila ($\bullet OH$)	2,86
Oxigênio (O_2)	2,42
Ozônio molecular (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Cloro (Cl_2)	1,36
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,27
Oxigênio molecular (O_2)	1,23

Fonte: (MURUGANANDHAM et al., 2014).

Em meio aos métodos que visam a degradação dos poluentes constituídos nas soluções aquosas, recentemente tem-se dedicado grande atenção sobre os Processos de Oxidação Avançada para descontaminação de águas residuais e efluentes (LIMA et al., 2017). Processos esses que utilizam da aplicação de várias técnicas (como fotólise, fotocatalise, reação Fenton, sonólise, UV- H_2O_2 , UV- O_3 , foto-Fenton, entre outros) para gerar espécies reativas, principalmente o radical hidroxila ($\bullet OH$) devido seu elevado potencial oxidativos (Tabela 3), que tem como finalidade induzir a transformação de poluentes orgânicos dissolvidos. Após o tratamento estas águas podem ser utilizadas para fins de lavagem, arrefecimento, irrigação e limpeza (VAISHNAVE et al., 2014).

Os radicais hidroxila atacam as moléculas orgânicas de maneira rápida e não seletiva, por isso os POA são mais eficazes para a degradação completa de uma vasta variedade de contaminantes orgânicos como fármacos, fenóis, pesticidas e herbicidas. Os POA são capazes de promover a mineralização completa de vários poluentes: o termo mineralização significa a conversão total de certo poluente em ácidos minerais, água e dióxido de carbono (CO₂). A versatilidade do POA é melhorada através da combinação de vários métodos alternativos para produção de radicais hidroxila. Algumas inovações e combinações importantes e possíveis de aplicação em larga escala são os POA envolvendo a associação dos reagentes O₃/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂/Fe³⁺, UV/O₃, H₂O₂/UV, UV/O₃/H₂O₂, e métodos como ozonização catalítica, sonólise, fotocátalise e sonofotocátalise combinadas. Além de promover mineralização de vasta gama de poluentes orgânicos os POA podem fazer uso da energia renovável como a energia solar substituindo fontes artificiais como energia elétrica, que é dispendiosa e perigosa (MURUGANANDHAM et al., 2014; SATHISHKUMAR et al., 2016).

SILVA *et al.* (2016) relataram uma significativa melhora da biodegradabilidade de lixiviados de aterro utilizando POA como tratamento para remoção de carbono orgânico total (COT), portanto a combinação de POA com oxidação biológica se mostra adequada para o tratamento eficaz de efluentes.

3.3.1. Processo de Fotólise

Os processos envolvendo fotólise são processos de oxidação homogênea compostos por um sistema utilizando luz UV e suas variações ou luz solar, de maneira isolada ou combinado com reagentes como o peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) requer de ativação por uma fonte externa, a irradiação luminosa, e a fotólise do peróxido de hidrogênio gera as espécies oxidantes (FUNAI et al., 2017). A taxa de fotólise de H₂O₂ depende diretamente da potência incidente ou da intensidade luminosa. A decomposição quântica do peróxido de hidrogênio tem rendimento de 0,5 a irradiação utilizando luz UV com comprimento de onda de 254 nm. A utilização da luz solar como fonte de radiação origina uma baixa taxa de fotólise em comparação com a utilização de irradiação por luz UV. A dosagem de otimização tem influência direta na eficiência do processo logo que o excesso de H₂O₂ pode eliminar radicais hidroxila (KARCI, 2014).

Como em outros POA, a capacidade oxidante do processo de fotólise é atribuída à formação de radicais como $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ e $\text{O}_2\cdot$, que pode melhorar sua eficiência a partir da combinação com outros processos, isoladamente tem-se como proposta de formação de radicais a cadeia de reações, porém essas reações ocorrem através de uma combinação de variáveis que otimizam o processo de fotólise direta do peróxido de hidrogênio. O POA ocorre através da reação com radicais hidroxila produzidos por irradiação em H_2O_2 . A absorvidade molar do peróxido de hidrogênio é baixa a um comprimento de onda de 253,7 nm, por volta de $20 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, e os radicais $\cdot\text{OH}$ são formados por incidência fóton absorvida. Neste comprimento de onda, a taxa de fotólise do peróxido de hidrogênio aquoso é de cerca de 50 vezes mais lento se comparado à técnica utilizando o reagente ozônio.

A técnica de fotólise direta do H_2O_2 requer uma dose relativamente alta de H_2O_2 e/ou um tempo de exposição à radiação maior que em outros processos. Em contraste, a taxa de fotólise de peróxido de hidrogênio foi avaliada com variação de pH e temperatura, e foi observado que tais variáveis são diretamente dependentes entre si. A taxa de fotólise aumenta quando são utilizadas condições mais alcalinas, porque em comprimentos de onda de 253,7 nm os ânions peróxido HO_2^- podem ser formados, e exibem uma absorvidade molar superior a do peróxido de hidrogênio, $240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (KARCI, 2014; MURUGANANDHAM et al., 2014; ZHANG et al., 2014).

3.3.2. Processo Fenton

Entre os POA o tratamento por processo Fenton tem atraído atenção especial na comunidade de pesquisadores pois é capaz de produzir altas concentrações de radicais com potencial oxidante e alta regeneração do reagente Fe^{2+} . Os reagentes Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) tem sido consideravelmente utilizados para a geração de radicais hidroxila e assim melhora do rendimento da degradação efetiva de poluentes orgânicos (VILAR et al., 2012). No entanto, várias desvantagens dificultam a aplicação do processo Fenton em grande escala, como por exemplo o custo dos reagentes e a geração de lodo férrico (MEIJIDE et al., 2016).

O processo Fenton foi inicialmente proposto em 1894 através da utilização do íon ferroso que provocou aumento da oxidação de ácido tartárico através do peróxido de hidrogênio. Nos processos Fenton o peróxido de hidrogênio é adicionado à solução na presença de sais de ferro, o que ocasiona a geração de espécies altamente oxidativas para a degradação de compostos orgânicos (KARCI, 2014).

O processo de Fenton demonstra-se ser uma das melhores alternativas porque é tecnologicamente simples e o ferro é abundante. Do ponto de vista econômico, usar o processo de Fenton como um pré-tratamento pode reduzir o custo e melhorar a eficiência do tratamento biológico através de uma associação entre os processos (LI; ZHOU; HUA, 2010).

O mecanismo de oxidação de Fenton é bastante complexo, representado por uma série de reações simultâneas e os diferentes problemas que afetam a eficiência do processo Fenton têm sido analisados, como o excesso do reagente ou do catalisador e a formação de complexos de ferro que eliminam os radicais hidroxila formados. No processo Fenton a formação dos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) é iniciada de acordo com a reação entre o sal ferroso e o peróxido de hidrogênio. Em seguida, o íon Fe^{2+} é regenerado a partir da reação entre o Fe^{3+} gerado e H_2O_2 presente na solução. A reação de regeneração do Fe^{2+} está dividida em duas etapas, em que o complexos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOH})]^{2+}$ podem ser formados e convertidos em Fe^{2+} e radical hidroperoxil ($\bullet\text{OOH}$). O hidroperoxil tem um poder de oxidação menor que o $\bullet\text{OH}$ e a sua formação na reação de Fenton é bem mais lenta que a dos radicais $\bullet\text{OH}$. O mecanismo geral dos processos Fenton também inclui reações de eliminação dos radicais hidroxila envolvendo o reagente H_2O_2 , aonde os radicais $\bullet\text{OH}$ são consumidos de maneira ineficiente afetando de maneira negativa a eficiência o processo (PLIEGO et al., 2015; TAYLOR, 2016).

A taxa de oxidação do processo Fenton é influenciada por fatores como o valor do pH do meio aquoso e a razão dos reagentes ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$). O reator Fenton também influencia na eficiência do processo, e ele deve ser um reator agitado com capacidade de dosagens para a adição de ácido e base, solução de catalisador ferroso e peróxido de hidrogênio industrial (35-50%). O pH da solução aquosa deve ser ajustado a fim de manter a estabilidade do catalisador. Para mineralização de muitos produtos químicos o pH ideal para a reação de Fenton é entre 3 e 4 (MURUGANANDHAM et al., 2014).

A baixos níveis de pH (2,5) ocorre a formação do complexo $[\text{Fe}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, que reage de forma lenta com o peróxido de hidrogênio produzindo menor quantidade de radicais hidroxila reativos, reduzindo assim a eficiência da degradação. Sem contar que em pH muito baixo o efeito de eliminação de radicais hidroxila através dos íons hidrogênio torna-se relevante, logo que a reação entre Fe^{3+} e peróxido de hidrogênio é inibida. Nestas condições, em pH de operação bem menores que 3, a taxa de decomposição é diminuída por conta da diminuição das espécies de ferro livres na solução, provavelmente devido à formação de complexos de Fe (II) que tem poder de inibir a formação de radicais livres. Já em condições

com pH maior do que 3, o Fe^{3+} começa a precipitar como oxihidróxido férrico e quebra o H_2O_2 em O_2 e H_2O , inibindo assim a regeneração dos íons ferrosos. Sem contar com a diminuição do potencial de oxidação do radical hidroxila provocado pelo aumento do pH (GOGATE; PANDIT, 2004).

Em relação às dosagens do H_2O_2 e do Fe, está bem estabelecido que o excesso de qualquer um deles promove reações parasitas que conduzem a um consumo ineficiente de H_2O_2 e conseqüentemente menos degradação efetiva dos poluentes alvo. Normalmente, tem-se observado que a percentagem de degradação dos poluentes aumenta com um aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio. No entanto, alguns cuidados devem ser tomados ao escolher a dosagem do oxidante operante. O peróxido de hidrogênio residual contribui para o aumento da DQO (demanda química de oxigênio), então uma quantidade em excesso não é recomendada (LUNA et al., 2012; MURUGANANDHAM et al., 2014). Um dos efeitos mais negativos do peróxido de hidrogênio, se estiver presente em grandes quantidades, é que ele age como um sequestrador de radicais hidroxila gerados. Assim a carga de peróxido de hidrogênio deve ser ajustada de modo que toda a quantidade de peróxido de hidrogênio seja utilizada. Isto pode ser decidido com base em estudos de escala laboratorial, com o uso do efluente em questão.

Uma utilização mais eficiente de H_2O_2 é sugerida através da distribuição da dose total de H_2O_2 em uma alimentação contínua sobre o tempo de reação (GOGATE; PANDIT, 2004; ZAZO et al., 2009). Nestas condições a geração de $\bullet\text{OH}$ poderá ocorrer de forma mais homogênea sobre tempo, evitando a presença de altas concentrações de $\bullet\text{OH}$ durante as fases de oxidação proporcionando uma melhor disponibilidade das espécies reativas ao longo de todo o processo. ZAZO et al. (2009) relataram a adição contínua de H_2O_2 obtendo melhora na oxidação Fenton de fenol. Foi observado que as taxas de oxidação de fenol e de seus intermediários primários foram menores quando H_2O_2 foi alimentado continuamente, porém uma maior redução de carbono orgânico total (COT) foi obtida mediante tempo de reação de 4 h com um consumo global de H_2O_2 semelhante.

Na tentativa de minimizar ou até mesmo eliminar os inconvenientes referentes aos processos Fenton, uma série de combinações com outros processos de geração de radicais hidroxila foram relatados e tem recebido grande interesse da comunidade de investigações em melhorias ambientais. Dentre eles os processos envolvendo fotólise e sonólise puderam ser aplicáveis na degradação de grande variedade de contaminantes (SATHISHKUMAR; MANGALARAJA; ANANDAN, 2016).

3.3.3. Processo Foto-Fenton

A oxidação pelo processo Fenton convencional é melhorada através de irradiação de luz, seja com UV ou luz visível que deve ter menos que 450 nm de comprimento de onda. Essa combinação chama-se processo Foto-Fenton. A irradiação trabalha adicionando uma via para a regeneração do catalisador, o que aumenta a taxa de degradação dos poluentes alvo. O aperfeiçoamento da oxidação Fenton pode ser explicado de acordo com a fotoquímica dos complexos de metal do ferro (Fe^{3+}) que sofrem transferência de carga por conta de uma excitação, dissociando-se em Fe^{2+} e radical oxidado (FUNAI et al., 2017; LIMA et al., 2017; SILVA et al., 2016). Este ligante pode ser qualquer base de Lewis que seja capaz de formar um complexo com o íon férrico (OH^- , H_2O , OOH^- , Cl^- , R-COO^- , R-OH , R-NH_2 , etc.). Dependendo do radical presente na reação o produto gerado pode ser um radical hidroxila ou outro derivado da reação. Assim, nesta combinação de processos, a regeneração de Fe^{2+} por foto-redução do Fe^{3+} é uma geração adicional de radicais hidroxila amplamente oxidativos. Sem contar que a utilização de reações Fenton foto-induzidas minimiza não só o problema relacionado à formação de lamas, mas também a alimentação inicial da concentração de Fe^{2+} requerida pelo processo. (MALATO et al., 2009; NIDHEESH; GANDHIMATHI; RAMESH, 2013).

Dependendo do tipo de ligante do complexo férrico, diferentes propriedades de absorção de luz e de reações podem ocorrer com diferentes rendimentos quânticos. Com isso o pH tem papel fundamental na eficácia da reação de foto-Fenton, logo que possui forte influência na formação dos diferentes complexos. Assim, pH em torno de 2,8 foi relatado como o pH ótimo para o tratamento foto-Fenton. O processo foto-Fenton aplicado ao tratamento de grande variedade de poluentes orgânicos tem sido relatado por diversos autores. A utilização dos raios ultravioleta convencionais são um dos principais meios de fonte de irradiação de luz utilizados para o processo de foto-Fenton. As fontes de irradiação comerciais mais comuns de UV disponíveis são lâmpadas de mercúrio de baixa, média e alta pressão de vapor (PLIEGO et al., 2015).

Muitos parâmetros podem afetar o desempenho dos processos foto-Fenton. Dentre eles pode-se citar o tipo de lâmpada, a sua potência, a configuração do reator utilizado e as concentrações de ferro e de H_2O_2 . POULOPOULOS *et al.* (2008) utilizaram condições específicas que resultaram em um aumento do grau de mineralização de até 95%. Estes resultados podem ser explicados pela maior penetração da luz obtida pela configuração do

reator, um recipiente cilíndrico com volume eficaz de 200 mL. A parte da solução não irradiada foi continuamente agitada por um agitador magnético a fim de homogeneizar a distribuição da irradiação.

O tipo de lâmpada usada e sua potência podem afetar a eficiência de degradação de maneira significativa no processo foto-Fenton. IURASCU *et al.* (2009) relataram que a utilização da radiação UV-C proporcionou melhores resultados e valores de conversão mais elevados para curtos períodos de irradiação. Apesar da potência da radiação UV-C ser menor ao ser comparada com a radiação UV-A (Unilux lâmpadas Philips: 15W UV-C, $\lambda_{\max} = 254$ nm, e de 40 W UV-A, $\lambda_{\max} = 365$ nm, com irradiâncias de 6 e 16W/m² durante UV-C e UV-A, respectivamente), os resultados observados foram atribuídos ao fato de UV-C ser absorvido com mais eficiência por diferentes espécies presentes no sistema Fe (III) composto de fenol e H₂O₂. Este aumento pode ser atribuído também à fotólise direta do H₂O₂ obtendo •OH que explicam a conversão notada, mesmo na ausência de catalisadores, particularmente utilizando a radiação UV-C.

As recentes inovações na indústria de semicondutores viabilizaram a produção de um dispositivo capaz de emitir luz UV com comprimentos de onda e potências compatíveis para as aplicações de fotólise, o diodo emissor de luz (LED), que pode ser uma fonte alternativa de luz UV para os processos de fotólise. O custo destes dispositivos é consideravelmente menor se comparado aos lasers UV e outros modelos de lâmpadas (BERNARDINELLI; HAEBERLI; CHATTON, 2005).

Os dispositivos LED são feitos de arseneto de gálio (GaAs), fosfeto de arseneto de gálio (GaAsP), fosfeto de gálio (GaP) ou nitreto de índio-gálio (InGaN). Sua estrutura é composta de três camadas semicondutoras depositadas sobre um substrato, com uma região ativa em que se encontram as camadas semicondutoras tipos p e n. O fluxo de corrente em um LED é unidirecional (polarização direta), dessa maneira os elétrons e as lacunas se movem para a região ativa, aonde são recombinados para emitir luz através por meio de um processo chamado eletroluminescência. Um LED é uma fonte de luz direcional, com a potência máxima emitida na direção perpendicular à superfície emissora (WANG; KU, 2006).

A luz do LED é uma fonte de luz fria com longa vida útil. Nas técnicas de emissão nas quais utilizam-se luzes tradicionais a maior parte da energia é perdida em forma calor. Ao contrário disso, o LED transmite a maior parte da energia em luz gerando pouco desperdício. Sem contar que o LED não induz a instalação de um circuito especial como no caso das

lâmpadas UV convencionais. A aplicação de um LED como fonte de luz UV em processos de fotólise parece promissora devido as características já citadas, mas também porque os LEDs são mais compactos em seu tamanho, tem maior eficiência e têm uma melhor pureza espectral (UEMURA et al., 2003).

3.3.4. Processo de Ozonização

3.3.4.1. Ozônio

O ozônio (O_3) foi descoberto em 1785, quando Van Marum observou a sua formação a partir de uma descarga elétrica aplicada ao oxigênio gerando uma forma alotrópica do elemento. Este composto encontra-se em estado gasoso à temperatura ambiente, não possui cor, tem odor pungente, por este motivo tem fácil detecção em concentrações entre 0,02 e 0,05 ppm, podendo ser detectado pelo olfato humano (KHADRE; YOUSEF; KIM, 2001). Quando está em excesso, superior a 30%, o ozônio se torna um gás bastante instável e explosivo (BURNS, 2010). À temperatura de $25^\circ C$ e pH 7, o ozônio é classificado como um agente oxidante (seu potencial padrão de oxidação é igual a 2,07 V), perdendo apenas para o flúor, o oxigênio atômico e os radicais hidroxila que têm potenciais mais altos (BELTRÀN, 2005).

O ozônio é capaz de absorver radiação nas regiões do infravermelho, da luz visível e do ultravioleta (UV). Em um comprimento de onda de 253,7 nm possui sua máxima absorção ocorrendo a sua fotodecomposição, com coeficiente de absorção molar em fase gasosa de $\epsilon = 2950 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (BURNS, 2010; OPPENLANDER, 2003). A Tabela 4 mostra as principais características do ozônio:

Tabela 4: Propriedades do ozônio.

Propriedades	Valores
Massa Molar	48 g mol^{-1}
Temperatura de ebulição (1 atm)	$-111,9^\circ C$
Calor latente	297 kJ kg^{-1}
Calor específico	$0,767 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ }^\circ C$
Densidade a $-183^\circ C$	$1,574 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Fonte: Adaptado de (BURNS, 2010)

O ozônio é utilizado na indústria de alimentos, em processos relacionados ao tratamento de água residual, à descontaminação superficial dos alimentos, ao auxílio na preservação dos alimentos durante o seu armazenamento e na degradação de resíduos de agrotóxicos (QIANG et al., 2010; HELENO et al., 2015; ISIKBER; ATHANASSIOU, 2015).

O ozônio pode ser amplamente perigoso ao ser humano quando ocorre sua aspiração direta. Porém, sua ingestão indireta, por meio de água ozonizada, não apresenta perigo ao ser humano, logo que o ozônio dissolvido em água tem curto tempo de meia-vida. A exposição humana durante 2h ao gás ozônio em concentração de 2 ppm pode provocar secura na boca e garganta, tosse, dificuldade de coordenação e articulação, dores no peito, perda de habilidade mental e de 13% da capacidade vital (RIBEIRO, 2016).

3.3.4.2. Geração do Ozônio

O ozônio tem seu transporte e manuseio difíceis, assim é mais conveniente que seja produzido no mesmo local de utilização. No processo de geração do ozônio as moléculas de O_2 são dissociadas e produzem radicais livres altamente reativos capazes de interagir com outras moléculas de oxigênio, formando assim o O_3 (ALMEIDA et al., 2004). O ozônio pode ser produzido por três maneiras diferentes: expor oxigênio à radiação UV; por meio da eletrólise do ácido perclórico ($HClO_4$) ou realizar uma descarga elétrica na presença de oxigênio molecular. A segunda e a terceira técnicas promovem uma maior produção da concentração de ozônio (BALAKRISHNAN; ARUNAGIRI; RAO, 2002). Em relação às três técnicas citadas, a terceira é a mais utilizada (devido a maior quantidade de geração do ozônio e seu menor custo), aonde a produção de ozônio ocorre através da aplicação de uma descarga elétrica em uma célula com escoamento de oxigênio puro ou ar.

O mecanismo de geração do ozônio se dá através da excitação e conseqüente aceleração dos elétrons por meio de um campo elétrico intenso. A alternância de corrente causa atração dos elétrons para um dos eletrodos e em seguida para o outro eletrodo. No momento em que os elétrons atingem velocidade suficiente, ocorre a divisão de algumas moléculas de oxigênio em radicais livres de átomos de oxigênio. Estes átomos podem combinar-se com as moléculas de oxigênio no meio e assim formam o ozônio (CHEREMISINOFF, 2003).

Para determinar a quantificação de ozônio gasoso e dissolvido em água os métodos usualmente utilizados são detecção por irradiação ultravioleta, pelo método iodométrico e pelo método colorimétrico na presença de reagente índigo (KHADRE; YOUSEF; KIM, 2001).

3.3.4.3. Vias reacionais do Processo de Ozonização

O gás ozônio é instável e deve ser produzido no local em que será utilizado. Tendo-se em conta o objetivo de colocar o ozônio em contato com uma substância em fase aquosa, deve-se primeiro transferi-lo para a amostra por meio de um difusor para sua devida homogeneização. A reação posterior ao contato não é direta, já que várias químicas podem ocorrer simultaneamente. O ozônio pode reagir de duas maneiras diferentes, direta ou indiretamente. Dependendo da maneira que ocorre a reação são gerados diferentes produtos bem como diferentes tipos de cinética. A Figura 4 apresenta um esquema associando as reações diretas e indiretas do ozônio (GOTTSCHALK; SAUPE; ANN LIBRA, 2010).

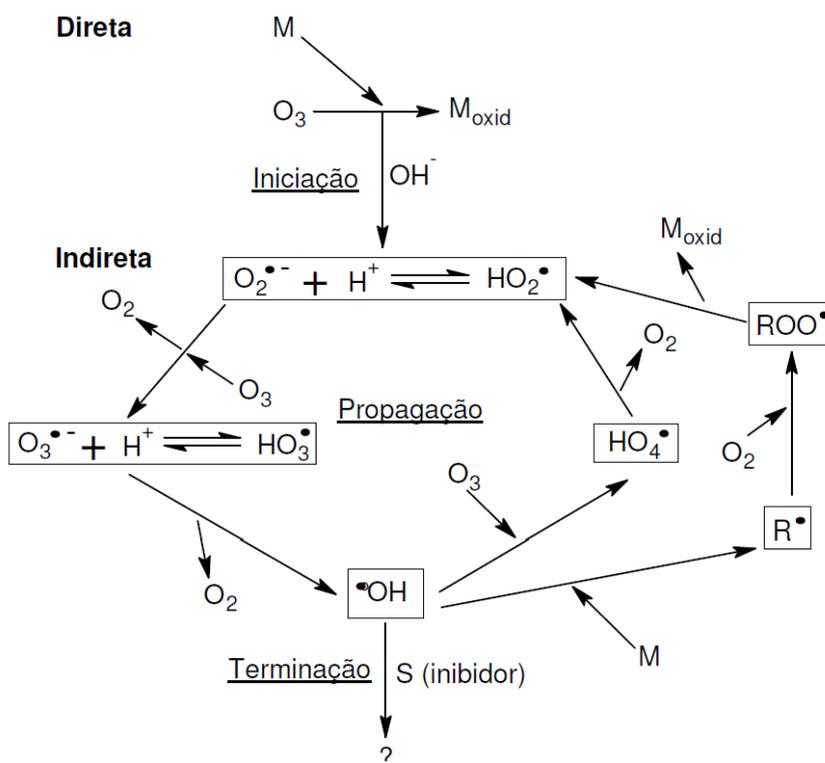


Figura 4: Vias de reações direta e indireta através da utilização do reagente ozônio. Onde: O₂^{•-}: ânion radical superóxido; HO₂[•]: radical hidroperoxila; O₃^{•-}: ânion radical ozoneto; HO₃[•]: trióxido de hidrogênio; HO₄[•]: tetróxido de hidrogênio; HO[•]: radical hidroxila; R[•]: radicais orgânicos; ROO[•]: radicais orgânicos peroxila; S: inibidores; R: produto de reação; M: micropoluente; M_{oxid}: micropoluente oxidado.

Fonte: Adaptado de GOTTSCHALK; SAUPE; ANN LIBRA, 2010.

Via Direta

De acordo com GOTTSCHALK, SAUPE e ANN LIBRA (2010) a oxidação ocorre em via direta em meios ácidos ($\text{pH} < 4$), meios com baixas velocidades de reação (constantes cinéticas na faixa $1-10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) e meios de alta seletividade aonde o agente oxidante é a molécula de ozônio.

Radicais como o ozônio reagem com contaminantes orgânicos presentes na água, ele age oxidando-os de maneira parcial, formando moléculas de menor peso molecular e maior polaridade, por exemplo aldeídos e ácidos carboxílicos. Os subprodutos finais da reação direta são usualmente não tóxicos e que não podem ser oxidados novamente pelas moléculas de ozônio. Os compostos vulneráveis à ozonização por via direta são geralmente compostos orgânicos de cadeia insaturada, espécies aromáticas e compostos que contêm grupos funcionais mais específicos como OH, CH₃ e OCH₃ e átomos de N, P, O e S (MANTZAVINOS; PSILLAKIS, 2004). A figura 5 mostra o esquema de reações diretas em compostos que se encaixam nas descrições afirmadas acima:

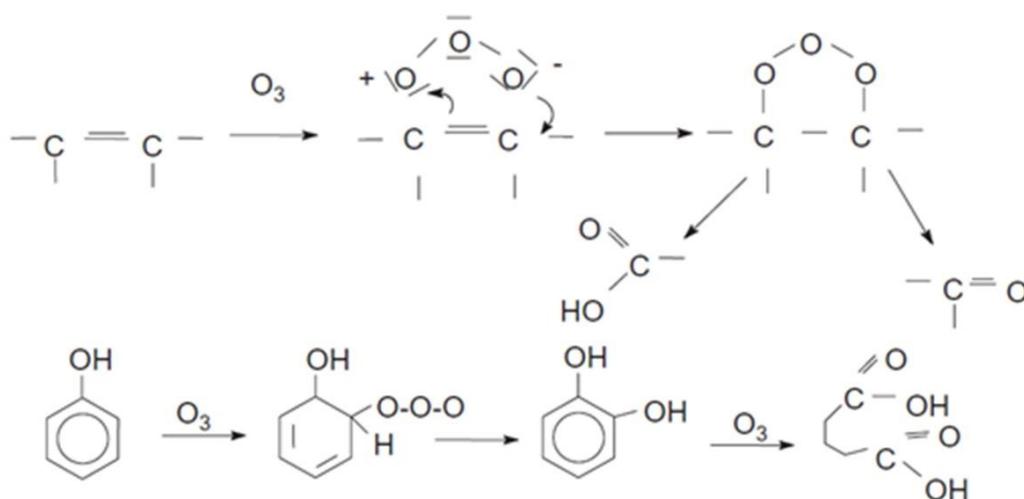


Figura 5: Possíveis reações de ozonização direta em meio aquoso na presença de compostos orgânicos.

Fonte: GOTTSCHALK; SAUPE; ANN LIBRA, 2010.

Via Indireta

Em meio com pH maior que 9, o processo de oxidação ocorre por maneira indireta, via complexa que envolve radicais capazes de atacar os poluentes orgânicos, caso particular dos radicais hidroxila (MANTZAVINOS; PSILLAKIS, 2004).

Por ser uma via de reações muito complexa, a via indireta é influenciada por muitas substâncias. Sugere-se que tal via seja subdivida em 3 etapas distintas: (i) iniciação aonde o ozônio se decompõe em dois radicais, o ânion superóxido ($O_2^{\bullet-}$) e o hidroperoxila (HO_2^{\bullet}); (ii) propagação (ou reação em cadeia) aonde podem ser gerados radicais tetróxido de hidrogênio (HO_4^{\bullet}), radicais hidroperoxila (HO_2^{\bullet}) e o radicais hidroxila ($^{\bullet}OH$); e (iii) terminação que é a etapa em que os radicais promovem a mineralização dos compostos orgânicos. A presença do íon hidróxido (OH^-) acelera a decomposição do ozônio, consequentemente ocorre formação de oxidantes secundários ocasionando na formação dos radicais hidroxila. Como já mencionado o radical hidroxila é um forte oxidante, capaz de reagir com inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos presentes na água de forma rápida, sendo assim pouco seletivo (GOTTSCHALK; SAUPE; ANN LIBRA, 2010).

3.3.4.4. Aplicação do Ozônio

A aplicação do ozônio é principalmente voltada para o tratamento de água através de sua desinfecção, para a remoção de odor e sabor bem como a degradação de contaminantes mais persistentes aos métodos de tratamento convencionais (HUA; BENNETT; LETCHER, 2006). Durante o processo de desinfecção, o ozônio apresenta-se como um oxidante mais eficiente para a inativação de vírus, bactérias e protozoários, quando comparado ao cloro, às cloroaminas e ao dióxido de cloro (CHEREMISINOFF, 2003). Sabe-se que o ozônio é instável em solução aquosa, e com a adição de peróxido de hidrogênio ou por irradiação o ozônio decompõe-se facilmente devido ao grande número de elementos presentes em solução aquosa, tais como os íons hidróxido (em meio básico), matéria orgânica, íons férricos e ferrosos (HUA; BENNETT; LETCHER, 2006).

O ozônio é uma potencial alternativa de oxidante e desinfetante, capaz de melhorar a eficiência em operações unitárias, dentre elas a coagulação, floculação, sedimentação e filtração, logo que diminui a necessidade de adição do coagulante e contribui para a remoção de cor e turbidez (DUSSERT e KOVACIC, 1997). Além de permitir o aumento da

biodegradabilidade reduzindo a toxicidade de compostos recalcitrantes em solução (ALVARES; DIAPER; PARSONS, 2001).

O uso do ozônio não se restringe ao tratamento de água, este composto também serve como alternativa para aplicações no tratamento de outros tipos de efluentes, como os efluentes contendo fenóis gerados nas indústrias, além de efluentes gerados em indústrias agroquímicas, na indústria petrolífera, indústrias de produção de plástico, papel, tecidos e vários outros produtos (BELTRÀN, 2005).

No início do século foi identificada uma crescente utilização do ozônio para a degradação de fármacos. ANDREOZZI *et al.* (2003) fizeram o tratamento de solução aquosa composta por 0,75 g.L⁻¹ de anti-inflamatório paracetamol, utilizando uma concentração de 0,48 mg.L⁻¹ de ozônio, variando o pH entre 2 e 7, e obtiveram completa mineralização com apenas 20 minutos de reação. O antibiótico amoxicilina foi outro fármaco estudado por Andreozzi *et al.* (2005), que conseguiram sua degradação em ensaios contendo solução aquosa com concentração de 210 mg.L⁻¹ do fármaco e 7,7 mg.L⁻¹ do ozônio, variando o pH entre 2 a 7, obtendo degradação de 90% do fármaco em apenas 4 minutos de reação.

ADAMS *et al.* (2002) avaliaram a degradação do antibiótico trimetoprima a uma concentração de 50 µg.L⁻¹ em uma amostra aquosa retirada de um rio contaminado, adicionaram 0,3 mg.L⁻¹ de ozônio, regularam o pH em 7,5, e obtiveram 95% de degradação em apenas 1,5 minutos. TERNES *et al.* (2003) utilizaram de 17 compostos farmacêuticos e estrogênio para estudar a degradação utilizando o ozônio, as concentrações foram variadas entre 0,015 e 2,1 µg.L⁻¹ para cada composto, que foram encontrados numa estação de tratamento de efluentes e em lodo localizado na Alemanha. O ozônio foi adicionado com concentrações entre 5 e 15 mg.L⁻¹, em pH 7, gerando uma degradação desses fármacos até valores inferiores ao limite estabelecido para sua detecção cromatográfica (0,050 µg.L⁻¹ para os compostos farmacêuticos e 0,003 µg.L⁻¹ para o estrogênio), em reações de 18 minutos.

3.3.5. Processos Oxidativos Avançados Sequenciados

3.3.5.1. Processos Fenton e Foto-Fenton sequenciados de Ozonização

Embora sejam muito eficazes para o tratamento de poluentes orgânicos refratários, os POA não apresentam vantagem se forem aplicados como o único processo de tratamento pois se tornam caros. Uma sugestão para melhoria econômica a fim de completar a oxidação de compostos refratários é a utilização dos métodos de oxidação avançada como um pré-

tratamento para degradar compostos biorecalcitrantes em moléculas intermediárias mais simples de serem biodegradadas (CORTEZ et al., 2011).

Os POA vêm demonstrando grande eficiência na mineralização de poluentes persistentes, porém ainda não é habitual encontrar estudos de aplicações reais que trabalhem de uma maneira sequencial a fim de dar uma solução completa para o tratamento e reutilização de um complexo de águas residuais industriais. Não foram encontrados na literatura pesquisas relacionando os processos foto-Fenton e Ozonização em sequência.

GILPAVAS *et al.* (2017) aplicaram os processos de coagulação e floculação sequenciados dos processos Fenton e foto-Fenton. No tratamento combinando os reagentes coagulantes e floculantes junto com os reagentes Fenton eles obtiveram remoção de DQO de 74% em um tempo de 90 minutos, utilizando o mesmo tempo, porém com os processos sequenciados com duração de 45 minutos cada, eles conseguiram uma melhora da remoção de DQO, obtendo 87%. Ao compararem a utilização do sequenciamento por processo Fenton ou foto-Fenton GILPAVAS *et al.* (2017) obtiveram melhora na razão DBO/DQO de 0,212 para 0,68 e de 0,212 para 0,74 utilizando os processos Fenton e foto-Fenton, respectivamente, após o pré-tratamento por coagulação e floculação.

Como proposta para o tratamento do glifosato este trabalho trata da sequência dos processos ozonização e foto-Fenton para avaliar a mineralização e degradação dos compostos orgânicos presentes em solução.

3.4. Estado da Arte

A literatura apresenta uma grande quantidade de trabalhos que utilizam Processos Oxidativos Avançados ou outros processos baseados em métodos físicos e biológicos para a degradação de Glifosato e outros herbicidas. No que se refere à aplicação dos processos para a degradação do composto Glifosato, vale destacar trabalhos como a aplicação realizada por RUBÍ-JUÁREZ *et al.* (2016), que aplicaram o processo eletro-Fenton para oxidação do herbicida alvo e seus metabólicos, aos quais foram detectados ânions fosfato e nitrato ao decorrer do processo. Foram utilizados glifosato comercial e puro com concentração inicial de 100 mg.L⁻¹. Como ânodos foram usados eletrodos de diamante dopado com boro (DDB) e os resultados com maior eficiência foram obtidos por meio da aplicação de baixas

densidades de corrente, em torno de 80% de remoção de COT em 180 minutos de processo. Os eletrólitos suporte utilizados foram à base de Na_2CO_3 , Na_2SO_4 e NaCl .

Outro trabalho que merece destaque na degradação de glifosato é o estudo feito por LAN *et al.* (2013), que também utilizaram o processo eletro-Fenton para a oxidação do composto orgânico. Neste trabalho o eletrólito foi composto por MnO_2 e foram obtidas remoções de COT de 80% em 120 minutos de processo. Este trabalho está detalhado na Tabela 5, que também relata aplicações de POA e outros processos para degradação de glifosato e outros herbicidas.

ASSALIN *et al.* (2010) utilizaram processo de ozonização na degradação do glifosato padrão. Neste trabalho foi feita análise da eficiência em pH variando de 6,5 a 10. Ao utilizar alimentação do O_3 em pH 10 foi obtida completa degradação do composto em 30 minutos de processo.

CONTE *et al.* (2016) aplicaram o processo foto-Fenton para degradação do herbicida 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético). O catalisador utilizado foi o complexo ferrioxalato e o reagente foi o peróxido de hidrogênio. O pH do meio foi ajustado para 5 com temperatura do meio variando entre 25, 35 e 50°C. Houve um estudo sobre a variação da intensidade luminosa, aonde foi obtida uma conversão do 2,4-D de 95,6% em 180 minutos a baixas intensidades. Em condições semelhantes, porém com alta intensidade luminosa, ocorreu 100% de degradação do 2,4-D em 120 minutos de processo.

De mesma forma o processo foto-Fenton foi aplicado para o tratamento de solução aquosa altamente concentrada por fenol, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) e 2,4-diclorofenol (2,4-DCP). O processo foi aplicado em um sistema composto por um reator anular e uma lâmpada de mercúrio de média pressão (450 W). A concentração inicial de Fe^{2+} foi variada entre 1,0 e 2,5 mM, enquanto que a taxa de H_2O_2 alimentado ao sistema variou de 3,67 a 7,33 mmol/min durante 120 minutos de processo com pH inicial variando de 3,0 até 9,0 na presença e ausência de NaCl (60,0 g.L^{-1}). Embora o pH ideal para o processo foto-Fenton seja cerca de 3,0, este sistema funcionou melhor em condições experimentais em pH alcalino e neutro (LUNA *et al.*, 2012). LUNA *et al.* (2014) utilizaram a mesma solução de trabalho para avaliar a eficiência de remoção de carbono orgânico dissolvido (DOC) aplicando-se processo foto-Fenton em um filme caindo reator solar. Foram avaliadas a influência dos parâmetros $[\text{Fe}^{2+}]$ variando entre 1 e 2,5 mM; taxa de adição de H_2O_2 entre 1,87 e 3,74 mmol.min^{-1} ; e pH variando entre 5 e 7. Os resultados revelam 85% de remoção de DOC em 180 minutos de processo, em que as concentrações iniciais de Fe^{2+} e H_2O_2

apresentaram efeito predominante sobre a mineralização de poluentes, enquanto o pH não mostrou influência para tais condições.

O herbicida 2,4-D também foi estudado por SANCHIS *et al.* (2013) que aplicaram o processo Fenton, a fim de reduzir a concentração de poluentes e aumentar a biodegradabilidade, seguido de processo de biodegradação por meio de processo em batelada. A concentração inicial do poluente foi de 180 mg.L⁻¹ e o estudo avaliou diferentes concentrações do catalisador e do reagente no processo Fenton, com o intuito de obter-se a maior conversão de COT. A melhor razão H₂O₂/Fe utilizada foi de 10/1, com uma temperatura de 30°C e um tempo de reação de 3h, obtendo 63% de remoção de COT. O processo de biodegradação foi efetuado por meio da metodologia descrita por POLO *et al.* (2011) por 24h de processo. A associação dos processos Fenton e biodegradação resultou em 90% de remoção de COT ao fim do ciclo.

BRADU *et al.* (2017) aplicaram um novo POA baseado na combinação entre o ozônio e plasma não-térmico, gerado por meio de uma descarga corona pulsada, para a degradação oxidativa do poluente 2,4-D. Por meio da descarga corona em contato com o líquido contendo o poluente foram produzidos 3,5 mg.L⁻¹ de ozônio. O tratamento foi efetuado de forma contínua entre o reator de plasma e o reator de ozonização. Obteve-se um desempenho melhorado em comparação com a ozonização isolada, tanto para a degradação do composto como para mineralização. Foi atingida uma mineralização de 90% após 60 minutos de tratamento. A Tabela 5 apresenta outros trabalhos utilizando glifosato e outros herbicidas.

Tabela 5: Trabalhos sobre degradação de glifosato e outros herbicidas por diferentes métodos.

Autores	Poluentes	Condições Experimentais	Processos de Tratamento	Resultados
JIMÉNEZ <i>et al.</i> (2011)	Ácido diclorofenoxiacético e Atrazina proporção 5:9 (v/v)	35 L	Foto-Fenton Solar	Maior eficiência de degradação utilizando 5 mg.L ⁻¹ de [Fe ²⁺] 60% de redução do COT em 180 minutos com 5mg.L ⁻¹ de Fe ²⁺ e 34 mM de H ₂ O ₂
		180 minutos		
		[Fe ²⁺]: 5, 10 e 20 mg.L ⁻¹ pH 3		

Tabela 5 continua.

Autores	Poluentes	Condições Experimentais	Processos de Tratamento	Resultados
FIORILLI et al. (2017)	Glifosato padrão	Óxido de Ferro imobilizado em Sílica modificada	Adsorção Física	O trabalho foi voltado à caracterização do adsorvente
		17,5 mL de solução		Concluindo que houve remoção do glifosato, porém sem quantificação
		2 mg.L ⁻¹ de Glifosato pH 2,1		Análise de remoção do glifosato feita por condutividade da solução
YUAN et al. (2017)	Atrazina	Concentrações de Atrazina de 0,5 a 5 mg.L ⁻¹	Ozonização na presença de nano-ZnO	O sistema O ₃ /nZnO promoveu aumento de 41,8% de eficiência de degradação da atrazina em comparação ao sistema O ₃
		pH monitorado de 3 a 8		Degradação de 100% da atrazina em 5 minutos utilizando o sistema O ₃ /nZnO
		reator semi-contínuo de 500 mL 0,5 L.min ⁻¹ de alimentação constante de O ₃		
TONG et al. (2011)	Herbicida Ácido 2(2,4-diclorofenoxi) propiônico	Presença do catalisador Fe ₃ O ₄ -CoO/Al ₂ O ₃	Ozonização Catalítica	pH 9,8 mais eficiente
		Volume de 500 mL		Aumento da mineralização de 22,64% para 41,31% com o acréscimo do catalisador ao sistema de ozonização
		100 mg.L ⁻¹ do 2,4-DP 1 L.min ⁻¹ de alimentação constante do O ₃		

Tabela 5 continua.

Autores	Poluentes	Condições Experimentais	Processos de Tratamento	Resultados
ROSAS et al. (2014)	Diuron padrão 98%	Volume de 500 mL	Fenton-like	Com [Fe ³⁺] igual a 0,25 mmol.L ⁻¹ ocorreu 20% de oxidação do Diuron, aumentando para cerca de 98% com um [Fe ³⁺] de 5 mmol.L ⁻¹
		Concentração do diuron de 0,086 mol.m ⁻³		A variação de [H ₂ O ₂] não teve grande significância, logo que de 294 para 882 mmol.L ⁻¹ houve melhora na eficiência de oxidação do Diuron de apenas 3%
		Temperatura controlada em 20°C		
		Utilização de 50 mol.m ⁻³ de Citrato de Sódio como agente quelante		
		Processo com duração de 50 horas		
RUBIO (2016)	Glifosato padrão	Carvão Ativado obtido da casca de coco de dendê (GAC)	Adsorção Física utilizando Carvão Ativado Modificado	Utilizando apenas o GAC a eficiência de remoção do glifosato foi de 21%
		Concentração inicial do glifosato de 20 mg.L ⁻¹		Utilizando o GAC/AgCu a eficiência aumentou para 66%
		Modificação do Carvão Ativado por Prata e Cobre (GAC/AgCu)		

Tabela 5 continua.

Autores	Poluentes	Condições Experimentais	Processos de Tratamento	Resultados
		Processo Eletroquímico utilizando ânodo DSA e cátodo DSA ambos com 30 cm ² de área		35% do glifosato foi degradado ao empregar apenas o reagente MnO ₂
		Volume de 400 mL		Com o processo eletro-MnO ₂ cerca de 80% do glifosato foi degradado
LAN et al. (2013)	Glifosato padrão 99%	Processo com duração de 120 minutos	Oxidação Eletroquímica do MnO ₂	Com densidade de corrente de 0,5 mA.cm ⁻² a degradação do glifosato foi de 40%, aumentando para 80% em densidade de corrente de 10 mA.cm ⁻²
		Densidade de corrente variando entre 0,5 e 10 mA.cm ⁻²		
		Estudo do pH entre 3 e 9		Para o processo eletro-MnO ₂ , 5 foi o pH mais eficiente
		Dosagem do MnO ₂ de 0,25 mmol.L ⁻¹		

De acordo com o que a literatura aborda muitos trabalhos desempenham papel importante no estudo da degradação de glifosato e outros herbicidas, estudos que envolvem POA como Fenton, Eletro-Fenton, Foto-Fenton e Ozonização, bem como processos como Biodegradação e Adsorção Física. Porém para a degradação do glifosato não foram encontradas pesquisas envolvendo o processo Fenton combinado com Ozonização, bem como a sequência destes processos a fim de promover uma melhor eficiência de degradação do poluente e seus subprodutos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho foram Glifosato 480 Agripec Nufarm; Sulfato Ferroso P.A. ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) Vetec Química; Peróxido de Hidrogênio P.A-ACS 35% (H_2O_2) Dinâmica Química; O O_3 foi produzido *in situ* pelo gerador PXZ 3507 Eagles por meio de efeito corona; Ácido Ortofosfórico 98% (H_3PO_4) Vetec; Ácido Clorídrico (HCl) 37% P.A. Vetec; Hidróxido de Sódio P.A. (NaOH) Nuclear.

4.2. Procedimentos Experimentais

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Tratamento de Resíduos e Efluentes (LTRE) e no Laboratório de Catálise, Energia e Materiais (LCEM), localizados no ITP (Instituto de Tecnologia e Pesquisa) em parceria com a Universidade Tiradentes (Unit). A Figura 6 mostra o fluxograma experimental.

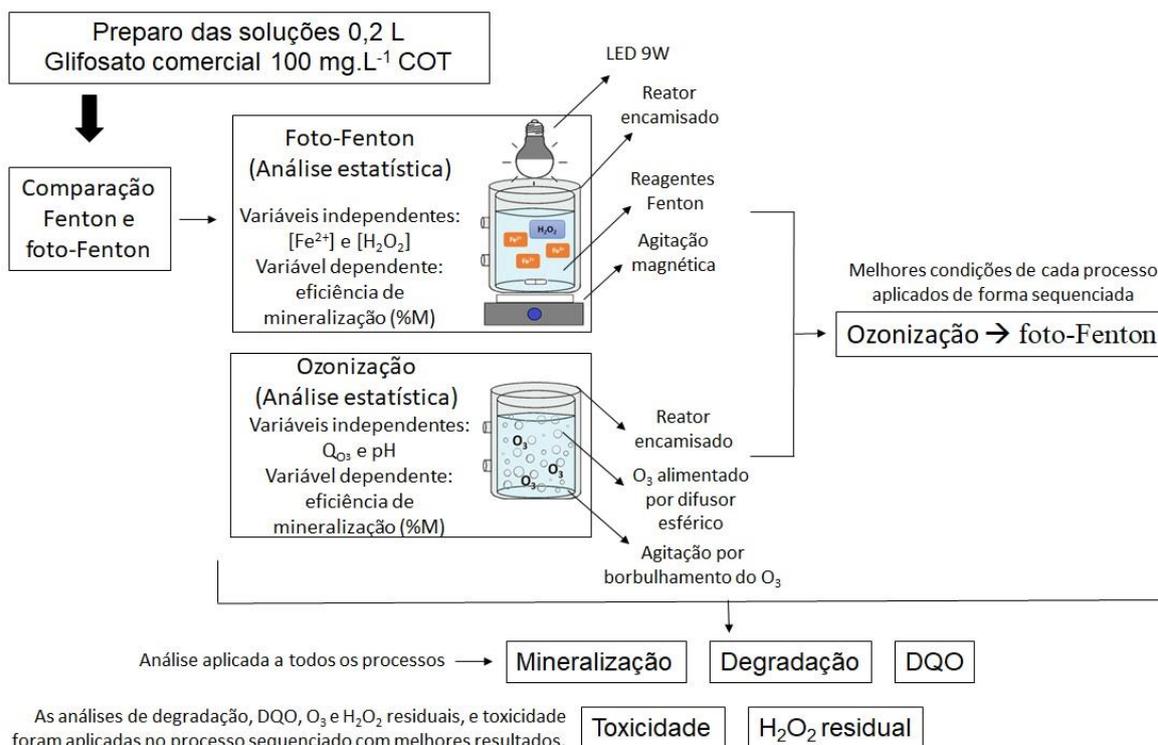


Figura 6: Fluxograma Experimental.

Os Processos Fenton (PF), foto-Fenton (PFF) e Ozonização (PO) foram realizados a pressão atmosférica e a temperatura controlada (25°C) em um reator de vidro encamisado com volume de 0,2 L. Com o intuito de analisar estatisticamente os dados foi aplicado Planejamento Experimental nos processos foto-Fenton e Ozonização. A variável resposta para ambos os processos foi a eficiência de mineralização do glifosato (%M). As variáveis independentes para o PFF foram concentrações dos reagentes Fenton ($[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$), para o PO foram vazão volumétrica do ozônio (Q_{O_3}) e pH.

4.2.1. Processo Fenton (PF) e Processo foto-Fenton (PFF)

As soluções foram preparadas para $[COT]_0$ definido em 100 mg.L^{-1} e pH regulado para 3. Após a coleta das amostras foi utilizada solução de H_3PO_4 1% para cessar a reação do H_2O_2 presente nas amostras. A lâmpada utilizada no PFF foi uma tipo LED com 9W de potência (UEMURA et al., 2003), instalada 1 cm acima do reator para uma distribuição eficiente de sua incidência. A homogeneização do sistema foi feita por meio de agitação magnética.

O efeito dos reagentes Fenton foi avaliado por meio de ensaios com duração de 60 minutos. Para uma melhor distribuição ao longo do processo o H_2O_2 teve alimentação fracionada e 3 tempos, $t = 0$ iniciando o processo e em seguida após 10 e 20 minutos, período que ocorre maior consumo do H_2O_2 , para uma melhor homogeneização da formação de radicais $\cdot OH$.

O estudo do PFF foi realizado aplicando um Planejamento Fatorial 2^2 com triplicata no ponto central, os níveis e valores de trabalho das variáveis independentes são apresentados na Tabela 6. Os níveis experimentais utilizados foram escolhidos a partir de uma série de experimentos preliminares.

Tabela 6: Variáveis independentes e seus níveis decodificados para o Planejamento Experimental 2^2 do PFF com $[Fe^{2+}]$ e $[H_2O_2]$ em mM.

Variáveis	-1	0	1
$[Fe^{2+}]$ (mM)	0,5	0,75	1
$[H_2O_2]$ (mM)	1	2	3

4.2.2. Processo de Ozonização (PO)

No processo de Ozonização foi utilizado difusor na base do reator com agitação devido ao borbulhamento do O₃ na solução. O tempo do processo foi de 60 minutos e foi avaliado aplicando um Planejamento Fatorial 2² com 3 pontos centrais. A Tabela 7 mostra os níveis decodificados e os valores de trabalho utilizados para cada variável independente. A eficiência de mineralização continua a ser analisada com a variável dependente %M.

Tabela 7: Variáveis independentes e seus níveis decodificados para o Planejamento Experimental 2² do PO com Q_{O3} em L.min⁻¹.

Variáveis	-1	0	1
Q _{O3} (L.min ⁻¹)	1	2	3
pH	6	9	12

4.2.3. Processo Sequenciado Ozonização/Foto-Fenton (POFF)

O sequenciamento dos processos foi realizado em batelada. O POFF foi efetuado em 60 minutos em que a solução permaneceu 45 minutos no PO e 15 minutos no PFF com alimentação fracionada do H₂O₂ nos instantes 0 e 10 minutos de processo, de acordo com o fluxograma experimental apresentado na Figura 7. O tempo estabelecido para cada processo foi baseado em resultados anteriores aplicados no PO e PFF individualmente. As respostas foram analisadas a partir da eficiência de mineralização (%M) e eficiência de degradação dos compostos (%D) (eq 1).

$$\%D = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100 \quad (1)$$

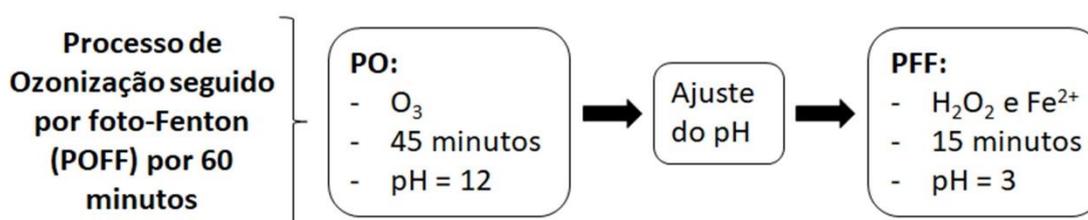


Figura 7: Fluxograma do Sequenciamento dos Processos.

4.3. Procedimentos Analíticos

4.3.1. Carbono Orgânico Total (COT)

Foram coletadas amostras de 1 mL diluídas em uma proporção de 1:10 em balão volumétrico de 10 mL, inseridas no aparelho. A mineralização da solução foi monitorada utilizando o analisador de COT da Shimadzu modelo TOC-L CSN.

A avaliação da eficiência de mineralização (%M) foi efetuada por meio da porcentagem de redução do COT, de acordo com a equação (2), onde COT_0 é teor inicial e COT_f é o teor de carbono no momento da coleta:

$$\%M = \frac{COT_0 - COT_f}{COT_0} \times 100 \quad (2)$$

4.3.2. Determinação da concentração dos compostos

As análises de concentração dos compostos glifosato e seus subprodutos foram efetuadas por meio da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) utilizando um cromatógrafo da marca Shimadzu, modelo UFLC-20 A equipado com: amostrador automático (modelo SIL-20AHT UFLC) com um Loop de injeção de 100 μ L, um desgaseificador (modelo DGU-20A3R), bomba binária (modelo LC-20ADx), forno (modelo CTO-20A), detector espectrofotométrico com arranjo de diodos (modelo SPD-M20A) e módulo de comunicação (modelo CBM-20 A). A metodologia foi desenvolvida no próprio laboratório pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Tratamento de Resíduos e Efluentes da Universidade Tiradentes. Os compostos foram separados em uma coluna analítica C18 Shim-pack XR-ODS, 100 x 2.0. Com fase móvel acetonitrila:água em modo gradiente, na seguinte programação: 0,00 min (2:98), 1,00 – 3,00 min muda de (2:98) até (98:2), de 3,00 - 4,00 min mantém-se em (98:2), de 4,00 a 4,50 min muda de (98:2) para (2:98) e de 4,50 a 6,00 min se mantém em (2:98) para estabilizar o sistema. O fluxo da fase móvel é de 0,2 mL.min⁻¹ e a temperatura do forno da coluna é de 30°C e volume de injeção de 10 μ L. Para detectar e quantificar os compostos foram analisadas as curvas obtidas, comparando os picos de massa dos compostos encontrados com as análises dos compostos padrão.

4.3.3. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Para análise da DQO foi utilizado o método calorimétrico com refluxo fechado (EATON et al., 1999). As análises coletadas foram adicionadas em solução contendo solução digestora e ácido sulfúrico e colocadas em um banho Hach DRB 200 por 2 horas, seguidas de leitura em espectrofotômetro com comprimento de onda de 600 nm. Inicialmente foi gerada uma curva de calibração com concentrações conhecidas de 0, 200, 400, 600, 800 e 1000 mgO₂.L⁻¹, para posterior análise das amostras.

4.3.4. Determinação do Peróxido de Hidrogênio Residual

Foram utilizadas concentrações iniciais de 0,5; 1; 2; 3 e 5 mM de H₂O₂ para determinar a curva de calibração. Foram coletadas alíquotas de 0,5 mL onde foram adicionados 4 mL de solução padrão de oxissulfato de titânio (TiOSO₄) 0.1 M e 4.5 mL de água ultrapura (Gehaka, modelo MS2000). As amostras foram analisadas no espectrofotômetro Varian Cary 50 Bio UV-vis, com λ de 408 nm (EATON et al., 1999). Através da correlação linear entre concentração e absorvância, obtida através da curva de calibração do espectrofotômetro, utilizando soluções diluídas de peróxido de hidrogênio P.A., os valores lidos de absorvância foram convertidos em valores de concentração de H₂O₂, para representação das curvas de concentração \times tempo.

4.3.5. Toxicidade: *Lactuca sativa*

A toxicidade do efluente foi medida utilizando sementes de alface (*Lactuca sativa* L.) (CHARLES et al., 2011; GARCIA et al., 2009). Foram preparadas soluções contendo concentrações variadas do efluente a partir de diluições (1,56; 3,125; 6,25; 12,5; 25 e 50%), para efluente não tratado, e após o tratamento pelo processo sequenciado Ozonização/foto-Fenton (60 minutos), subdividindo em duas etapas ao final de casa processo, com 45 minutos após ozonização e 15 minutos após foto-Fenton. Com a finalidade de testar a sensibilidade das sementes utilizadas, simultaneamente ao teste da toxicidade das amostras, foi realizado um controle negativo utilizando com referência solução de NaCl 0.2 M, e um positivo, com água ultrapura. Em placas de Petri, foram dispostas 20 sementes sobre um filtro de papel saturado com 4 mL das soluções preparadas. Após 5 dias de incubação no escuro à

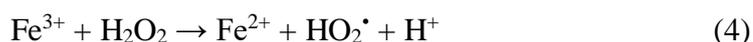
temperatura média de 22 °C, foram contabilizadas as sementes germinadas e os seus respectivos comprimentos e percentuais de variação do crescimento (VILAR et al., 2018).

Os cálculos de toxicidade foram feitos por meio do software Trimmed Spearman-Kärber que utilizou o número de germinação das sementes para cada diluição. O cálculo da germinação média foi feito pela relação entre sementes germinadas após o tratamento e sementes germinadas no controle. Foi analisado o crescimento médio da raiz e o crescimento médio total de cada semente nas determinadas amostras para as diluições das diferentes soluções.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Comparação entre os processos de fotólise, Fenton e foto-Fenton

O mecanismo do PF é bastante complexo e pode ser descrito pelas equações (3)-(7) aonde os $\cdot\text{OH}$ são gerados rapidamente (eq. 3), ocorrem ciclos do íon ferro entre Fe^{2+} e Fe^{3+} , decomposição do H_2O_2 e consumo ineficiente do $\cdot\text{OH}$ (equações 6 e 7) (HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010).



Para a melhoria do PF foi aplicada incidência luminosa a fim de promover mais vias de geração de $\cdot\text{OH}$ conforme as equações (8)-(10) (HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010). Sendo assim, foram comparadas as eficiências de mineralização dos PF e PFF nas mesmas condições de $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (1 e 3 mM, respectivamente), diferenciados apenas pela implementação da luz LED 9W. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 8.



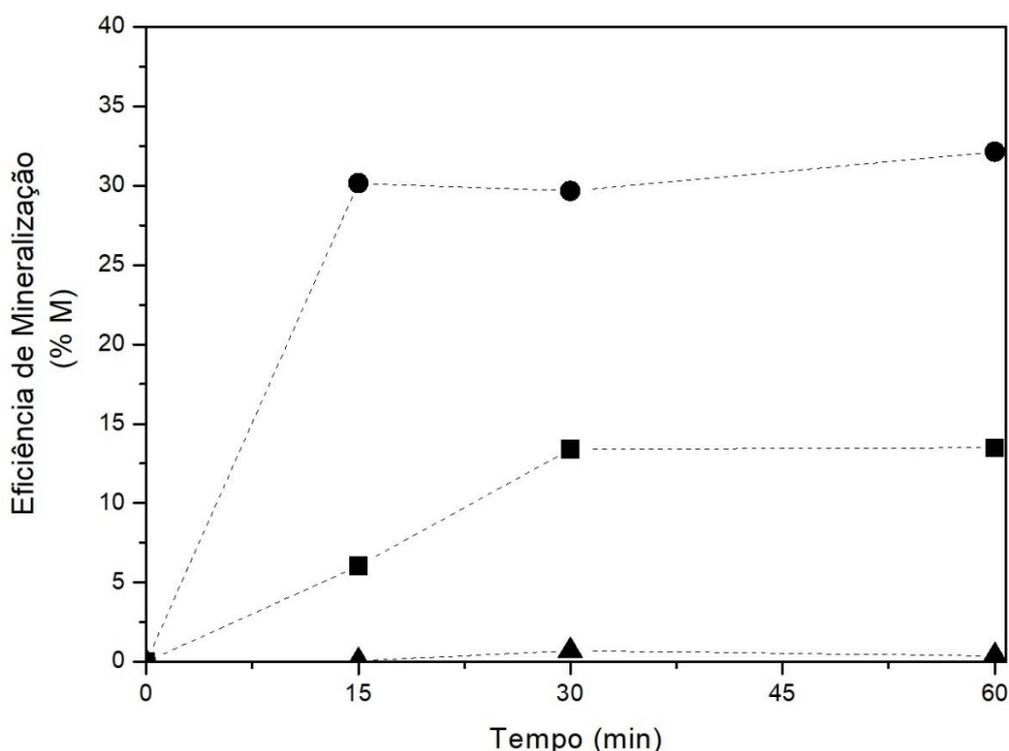


Figura 8: Mineralização (%M) do efluente contendo glifosato comercial (100 mgCOT.L^{-1}) por diferentes processos: Fotólise com a lâmpada LED 9w (▲) e processos Fenton (■) e Foto-Fenton (●) em mesmas condições de reagentes ($[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \text{ mM}$); os processos foram efetuados em pH 3 e condições normais de ambiente, diferenciadas pelo acréscimo da lâmpada LED 9W ao sistema.

Ao analisar a Figura 8 nota-se que a influência da luz LED promoveu mudanças ao sistema apenas quando combinada com os reagentes Fenton, proporcionando um aumento médio da eficiência de mineralização de aproximadamente 20% se comparada com o PF. O PF promoveu mineralização final de 13,47% enquanto que em mesmas condições somado à fotólise a eficiência %M do PFF alcançada foi de 32,13%.

A irradiação promoveu uma via adicional de regeneração dos sais de Fe (II) gerados (eq. 3) devido a foto-redução deste composto (eq. 9) proporcionando aumento da geração do $\cdot\text{OH}$ (HERNEY-RAMIREZ; VICENTE; MADEIRA, 2010; PERA-TITUS et al., 2004). Observa-se estabilização da eficiência de mineralização do PFF após 15 minutos enquanto que para o PF foram necessários 30 minutos de tratamento para a capacidade de mineralização máxima do sistema, indicando que a fotólise do H_2O_2 (eq. 10) proporcionou maior produção de $\cdot\text{OH}$ em um menor tempo de processo, beneficiando o PFF para mais rápida mineralização dos compostos perante o PF (GOZZI et al., 2012; PERA-TITUS et al., 2004).

5.2. Eficiência do Processo Foto-Fenton

A partir da melhora na eficiência %M do PFF foi avaliada a influência de cada variável na eficiência do processo por meio do Planejamento Fatorial 2^2 onde as variáveis independentes foram $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e a resposta foi a eficiência de mineralização (%M). A Tabela 8 mostra as condições utilizadas e suas respectivas eficiências de mineralização, que foram adotadas a partir de ensaios preliminares para identificar a melhor faixa de trabalho para o processo.

Tabela 8: Condições experimentais do Processo Foto-Fenton aplicado para mineralização de efluente contendo glifosato comercial (100 mgCOT.L^{-1}). Níveis e respectivos valores de concentrações em mM, razões molares e eficiências de mineralização para cada condição após 60 minutos de processo.

Condição	$[\text{Fe}^{2+}]$ mM	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mM	Razão molar $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$	%M
1	0,5	1	2,00	19,83
2	1	1	1,00	25,64
3	0,75	2	2,67	27,22
4	0,75	2	2,67	26,37
5	0,75	2	2,67	25,75
6	0,5	3	6,00	12,73
7	1	3	3,00	32,13

De acordo com a Tabela 8 nota-se a influência de $[\text{Fe}^{2+}]$ ao serem comparadas as condições 1 ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$) com a condição 2 ($[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$) observando-se melhoria na eficiência %M de 19,83 para 25,64%. Comparando-se a condição 6 ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \text{ mM}$) com a condição 7 ($[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \text{ mM}$) a melhoria observada é de 12,73 para 32,13% indicando que o aumento do $[\text{Fe}^{2+}]_0$ de 0,5 para 1 mM favoreceu a geração de radicais $\cdot\text{OH}$ (EXPÓSITO et al., 2016).

Analisando-se a influência de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ percebe-se que ocorreu o seu excesso para menores $[\text{Fe}^{2+}]$, aonde o aumento de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ promoveu reações de eliminação do $\cdot\text{OH}$ (6)-(7) resultando em diminuição da eficiência %M (condições 1 e 6; 19,83 e 12,73% respectivamente) (EXPÓSITO et al., 2016; GUZMÁN et al., 2016).

Na Figura 9 (a e b) são apresentados a Superfície de Resposta e o gráfico de Pareto obtidos a partir do Planejamento Experimental, os quais indicam as condições mais favoráveis para as variáveis estudadas. O estudo foi feito para um grau de confiança de 95%

e confirma que a variável $[\text{Fe}^{2+}]$ tem a influência mais importante no fator de resposta proporcionando maiores mineralizações. RAMIREZ *et al.* (2005) apresentaram comportamento semelhante ao analisarem a remoção de cor de efluente com Orange II na qual uma diminuição na relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ implicou na utilização de maiores cargas de H_2O_2 e, portanto, mais geração de $\cdot\text{OH}$, que por sua vez foi limitada pelos excessos do catalisador ou do reagente que podem levar a perda das espécies reativas.

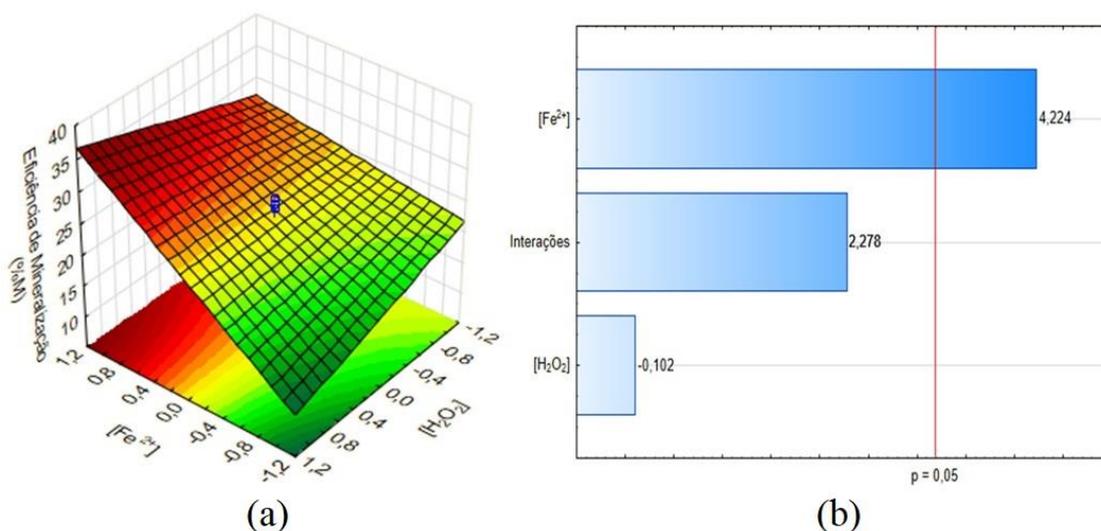


Figura 9: (a) Superfície de Respostas da eficiência de mineralização (%M) do glifosato e (b) Pareto das variáveis $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$, no percentual da mineralização do efluente contendo glifosato comercial (100 mgCOT.L^{-1}) por meio do PFF.

O aumento da concentração de $[\text{Fe}^{2+}]$ melhorou a eficiência do processo, porém pôde-se analisar a relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e sua interferência nas reações Fenton. Na condição em que a razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ foi igual a 6 ocorreu excesso do reagente provocando reações de eliminação do $\cdot\text{OH}$ (GUZMÁN *et al.*, 2016). Observou-se que a eficiência %M de 32,13% foi encontrada nas razões $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ em torno de 3. Para a condição 1 indica-se que $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ foram insuficientes para geração dos $\cdot\text{OH}$ diminuindo a capacidade de oxidação e do processo (EXPÓSITO *et al.*, 2016; PLIEGO *et al.*, 2015).

Na Figura 10 é mostrado o comportamento da mineralização do efluente durante os 60 minutos do processo foto-Fenton em diferentes condições experimentais com alimentação fracionada do H_2O_2 nos tempos 0, 10 e 20 minutos, em volumes determinados para manter constante as concentrações iniciais de 1, 2 e 3 mM.

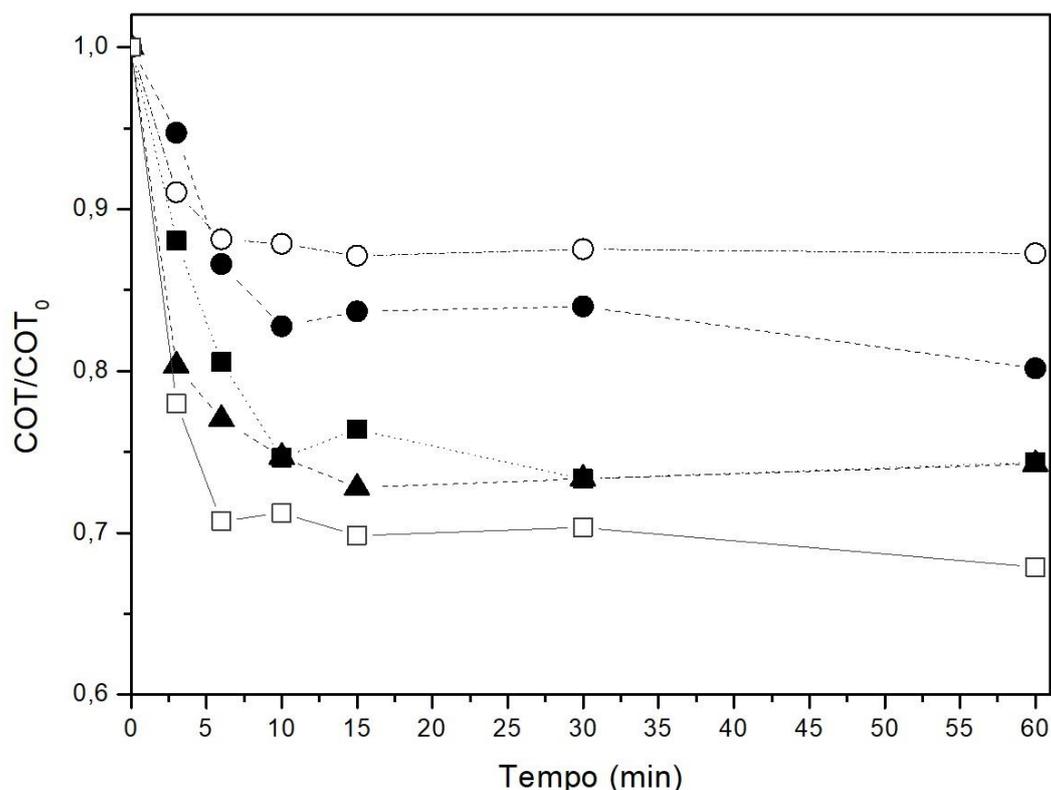


Figura 10: Mineralização (%M) para as diferentes condições aplicadas ao PFF durante 60 minutos com alimentação fracionada do H₂O₂ em efluente contendo glifosato comercial (100 mgCOT.L⁻¹). ●: [Fe²⁺] = 0,5 mM e [H₂O₂] = 1 mM; ■: [Fe²⁺] = 1 mM e [H₂O₂] = 1 mM; ▲: [Fe²⁺] = 0,75 mM e [H₂O₂] = 2 mM; ○: [Fe²⁺] = 0,5 mM e [H₂O₂] = 3 mM; □: [Fe²⁺] = 1 mM e [H₂O₂] = 3 mM.

Observa-se na Figura 10 que em todas as condições experimentais após 10 minutos de processo não existe mais alteração da eficiência de mineralização, demonstrando que a alimentação de H₂O₂ só influenciou no primeiro instante possibilitando a ocorrência de um rápido estágio de mineralização por meio da geração de [•]OH (EXPÓSITO et al., 2016). Na condição aonde foram utilizadas maiores concentrações de Fe²⁺ e H₂O₂ com 60 minutos de processo ainda restam cerca de 67,87% do teor de carbono orgânico, sugerindo a existência de compostos persistentes ao processo.

5.2.1. Análise da concentração do H₂O₂

O peróxido de hidrogênio foi adicionado no processo de forma fracionada em tempos de 0, 10 e 20 minutos de processo a fim de manter a concentração estável na molaridade desejada. O comportamento da concentração do peróxido de hidrogênio residual em diferentes condições utilizando [Fe²⁺] = 1 mM e luz LED 9W é apresentado na Figura 11. É

observado na Figura 11 que valores próximos das concentrações desejadas (1 e 3 mM) são alcançadas em torno de 15 minutos de processo.

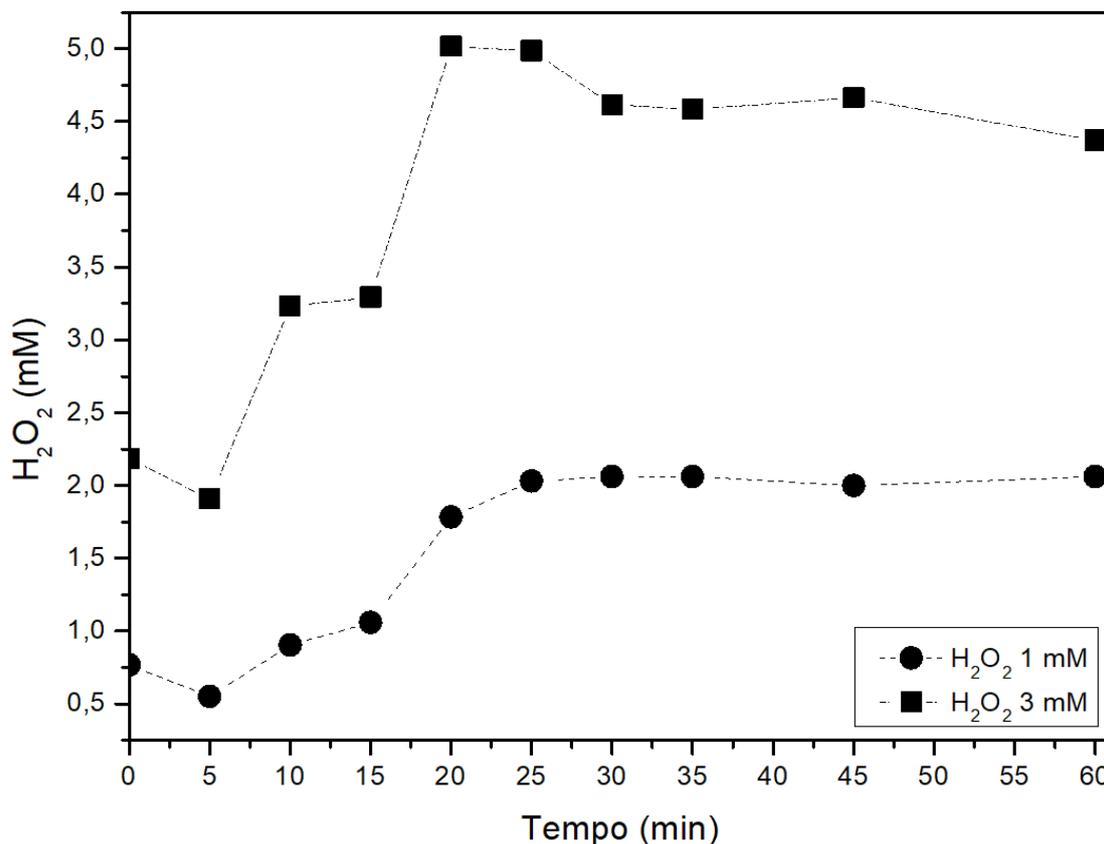


Figura 11: [H₂O₂] em mM para diferentes condições do PFF aplicado no efluente contendo glifosato comercial (100 mgCOT.L⁻¹). O H₂O₂ foi adicionado em t = 0, t = 10 e t = 20 minutos. (●): [H₂O₂] = 1 mM e [Fe²⁺] = 1 mM, (■): [H₂O₂] = 3 mM e [Fe²⁺] = 1 mM.

A alimentação do H₂O₂ no instante t = 20 min aumentou a concentração de H₂O₂ em torno de 1,5 da concentração desejada, esse comportamento pode ser explicado pelo baixo nível de regeneração Fe²⁺ após 15 minutos de processo, assim o H₂O₂ restante em solução reage com o Fe³⁺ de forma mais lenta decorrendo assim em excesso de H₂O₂ ao final do processo (GOZZI et al., 2012).

5.3. Eficiência do Processo de Ozonização

5.3.1. Processo de Ozonização

As condições utilizadas no PO e a eficiência de mineralização do glifosato para cada condição estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Condições experimentais do Processo de Ozonização aplicada em efluente contendo glifosato comercial (100 mgCOT.L⁻¹). Valores das variáveis e eficiências de mineralização após 60 minutos de processo.

Condição	Q _{O3} L.min ⁻¹	pH	%M
1	1	6	0,55
2	3	6	5,77
3	2	9	9,9
4	2	9	10,86
5	2	9	11,65
6	1	12	58,77
7	3	12	66,86

A partir da Tabela 9 é possível observar que o processo de ozonização demonstrou eficiência na mineralização dos compostos. Com o aumento da vazão Q_{O3} de alimentação de 1 para 3 L.min⁻¹ em pH 6 é possível perceber a influência desta variável no processo, uma vez que houve melhoria da mineralização em torno de 5%. Nesta mesma variação de vazão de alimentação em pH 12 a melhoria foi em torno de 8%. O aumento de Q_{O3} proporcionou um aumento na dissolução do O₃, ocasionando uma melhoria na eficiência de oxidação dos compostos orgânicos, em concordância com o trabalho de YANG *et al.* (2017).

HASSANI *et al.* (2017) avaliaram a ozonização fotocatalítica para degradação de diferentes fármacos e observaram melhoria na eficiência de degradação (%D) dos compostos com o aumento da vazão volumétrica do O₃, que foi avaliada entre 0,03 e 0,1602 L.min⁻¹ em um reator com volume de 0,5 L. Para Q_{O3} = 0,1602 L.min⁻¹ a eficiência de degradação dos fármacos foi de 35%, obtendo-se melhoria de 12% de %D em comparação com Q_{O3} = 0,0333 L.min⁻¹, melhoria devido a sinergia alcançada entre a vazão de alimentação do O₃ e as nanopartículas de TiO₃ utilizados como catalizadores.

Por meio da Tabela 9 é observado que com Q_{O3} fixado em 3 L.min⁻¹ e aumentando-se o pH de 6 para 12 ocorreu melhoria de mais de 60% de mineralização. Quando Q_{O3} foi mantido em 1 L.min⁻¹ e o pH dobrado de 6 para 12 o aumento da mineralização foi em torno de 58%, indicando que o pH da solução de trabalho teve influência significativa para mineralização do efluente na faixa estudada, como apresentado nas Figuras 12 (a e b) por meio da Superfície de Respostas e do Pareto do PO, respectivamente.

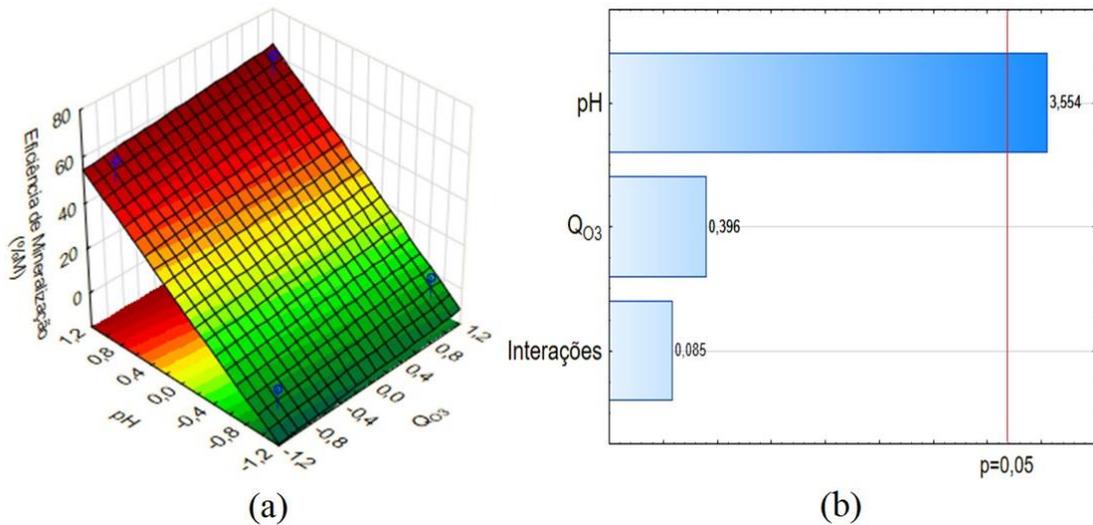


Figura 12: (a) Superfície de Respostas da eficiência de mineralização (%M) do glifosato e (b) Pareto das variáveis Q₀₃ e pH no percentual da mineralização do efluente contendo glifosato comercial (100 mgCOT.L⁻¹) por meio do PO.

Na presença em pH de ácido a neutro o ozônio ataca de forma direta os compostos orgânicos (GOTTSCHALK; SAUPE; ANN LIBRA, 2010), apesar de ter potencial de oxidação de 2,07 V outros radicais oxidativos são formados em pH maior que 9 (equações 11 a 16), aonde o processo de oxidação por ozônio ocorre de maneira indireta acarretando em uma via complexa de reações envolvendo mais radicais capazes de atacar os poluentes orgânicos (GUROL; VATISTAS, 1987; MANTZAVINOS; PSILLAKIS, 2004). A via indireta pode ser subdividida em 3 etapas distintas: (i) iniciação em que o O₃ reage com os íons hidroxila formando ânion superóxido e radical hidroperoxila (equações 11 e 12); (ii) propagação é a etapa na qual são formados radicais ozoneto, hidroperoxila, hidroxila e tetróxido de hidrogênio (equações de 13 a 17); e (iii) terminação aonde os compostos orgânicos são mineralizados (eq. 18).



As curvas de mineralização para cada condição do processo são mostradas na Figura 13.

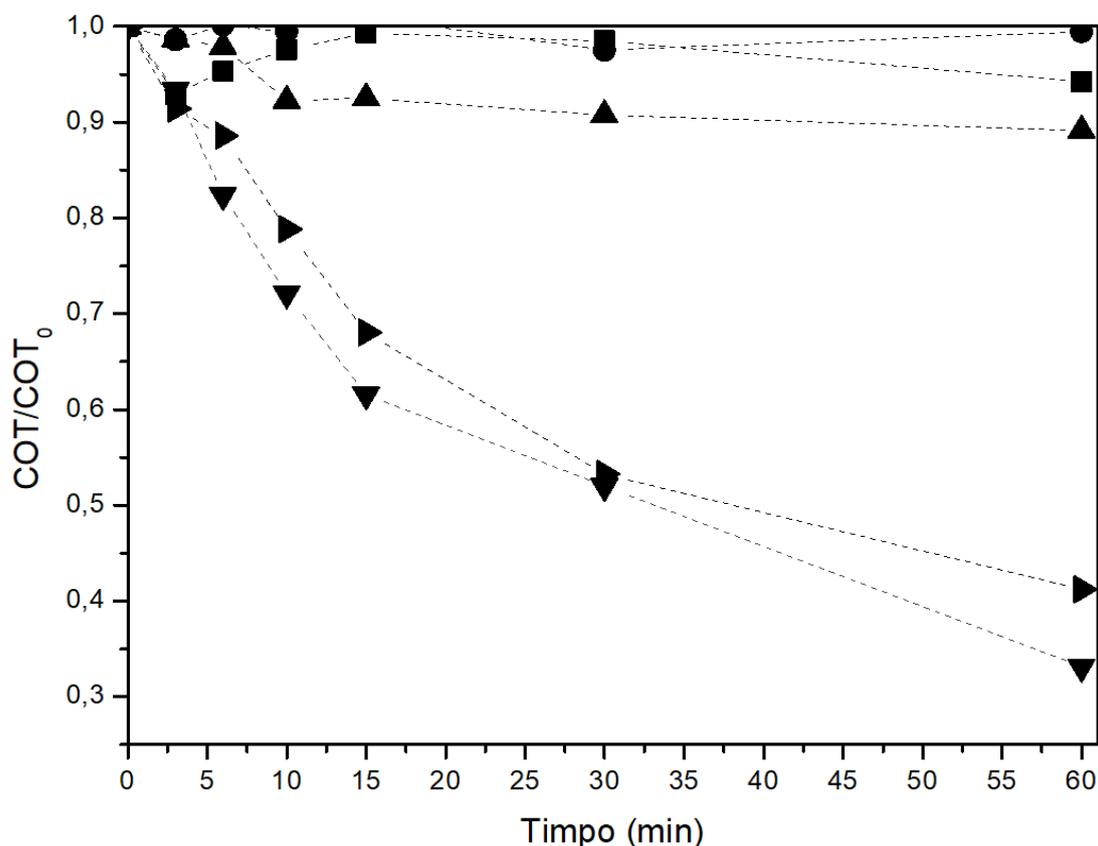


Figura 13: Mineralização (%M) para as diferentes condições aplicadas ao PO durante 60 minutos aplicado no efluente contendo glifosato comercial (100 mgCOT.L⁻¹). (●): Q_{O3} = 1 L.min⁻¹ e Ph = 6; (■): Q_{O3} = 3 L.min⁻¹ e pH = 6; (▲): Q_{O3} = 2 L.min⁻¹ e pH = 9; (►): Q_{O3} = 1 L.min⁻¹ e pH = 12; (▼): Q_{O3} = 3 L.min⁻¹ e pH = 12.

Nota-se que para vazão de 1 L.min⁻¹ de O₃ em pH = 6 a eficiência de mineralização do glifosato foi praticamente nula. Observa-se que ocorreu comportamento de mineralização progressiva nas condições em que foi utilizado pH 12, indicando que em tal condição de pH o O₃, na presença de íons OH⁻ (11), continua gerando radicais reativos para o consumo do material orgânico conforme o esquema de reações apresentado nas equações de (11) a (17) (GOTTSCALK; SAUPE; ANN LIBRA, 2010). YUAN *et al.* (2017) fizeram uma varredura do pH entre 3 e 9 utilizando ozonização para degradação de atrazina, e observaram que a eficiência do processo foi melhorada em torno de 70% com o aumento do pH do meio de 3 para 9, e os autores enfatizaram que em pH mais alcalinos aumentam-se as vias de reações e assim uma maior produção de radicais reativos. WANG *et al.* (2016b) avaliaram a eficiência de degradação do fenol utilizando ozonização e variaram o pH inicial do meio,

aonde em pH = 2 a eficiência de degradação foi de 64,60%, enquanto que para pH = 12 a eficiência aumentou para 80,20%. A produção de radicais hidroxila (eq. 15) teve interferência na eficiência do processo.

5.4. Eficiência do Sequenciamento dos Processos para a degradação e mineralização do glifosato

5.4.1. Mineralização do Processo de Ozonização seguido de Processo Foto-Fenton (POFF)

A eficiência de mineralização do POFF com duração de 60 minutos é mostrada na Figura 14. Nos primeiros 45 minutos de tratamento foi aplicado o PO com diferentes vazões ($3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) aplicadas de forma contínua ou intermitente em pH = 12. Nos 15 minutos posteriores foi aplicado o PFF com $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$ e diferentes $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (3 mM e 1 mM) em pH 3.

Na Figura 14 nota-se que para vazão do O_3 contínua e igual a $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ a eficiência de mineralização alcançada foi de 49,24%. Aplicando a mesma vazão, porém de forma intermitente com intervalos de 5 minutos, a eficiência de mineralização do processo de ozonização foi de 43,71%, demonstrando que para vazão de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ a alimentação intermitente reduziu cerca de 5% da eficiência do PO. Após a aplicação destas condições e seguindo-se para o PFF com $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$ ocorreu redução da eficiência de mineralização de 8,54% ao ser comparado com a utilização do PFF após a aplicação do PO com $Q_{\text{O}_3} = 3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Aplicando-se $Q_{\text{O}_3} = 3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ de forma contínua a eficiência ao final do PO foi de 60,40%, quando utilizada a mesma alimentação de O_3 de forma intermitente a curva de mineralização teve comportamento semelhante e a eficiência de mineralização obtida foi de 58,13%. A utilização da vazão de O_3 de forma intermitente não teve influência significativa para $Q_{\text{O}_3} = 3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, em compensação o ganho energético é considerável logo que se reduz quase metade do tempo de aplicação do ozônio por conta da intermitência gerando praticamente a mesma eficiência de mineralização.

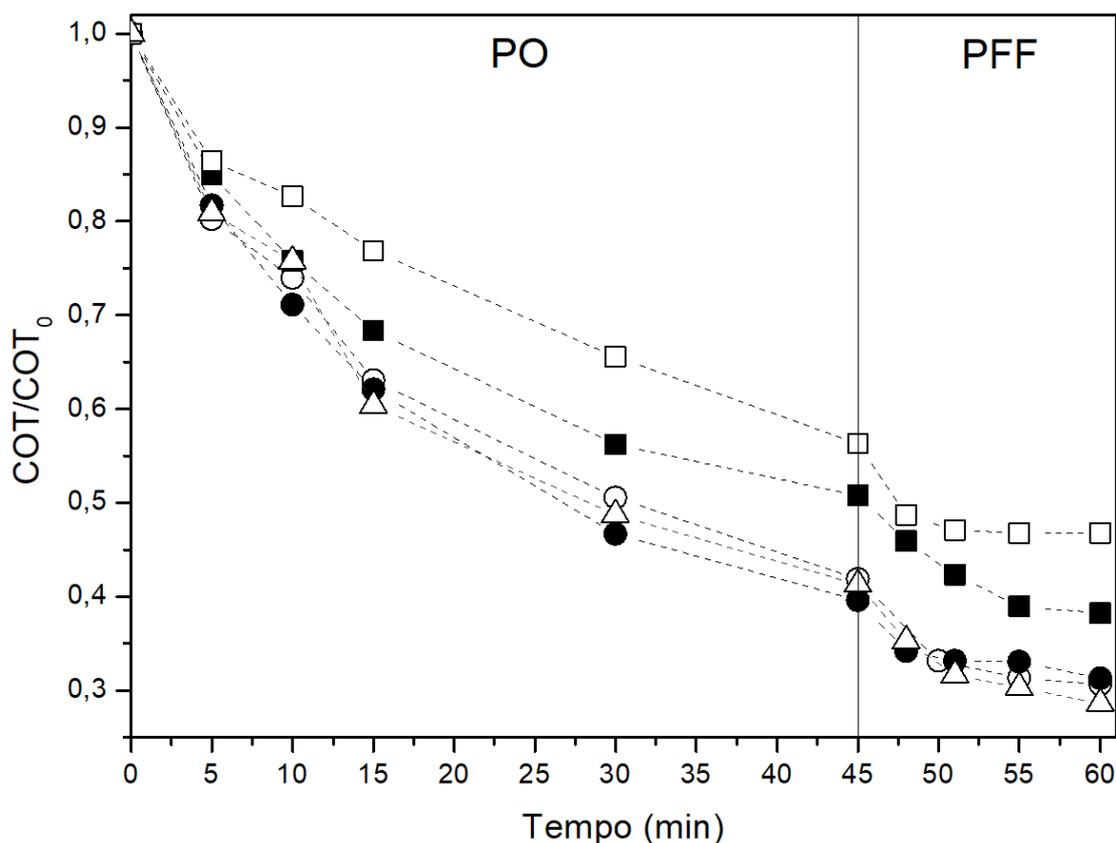


Figura 14: Mineralização (%M) do POFF com duração de 1h iniciando com ozonização por 45 minutos seguido de foto-Fenton por 15 minutos aplicados no efluente contendo glifosato comercial (100 mgCOT.L⁻¹). Condições: (□): Q_{O3} = 1 L.min⁻¹ com alimentação intermitente, [Fe²⁺] = 1 mM e [H₂O₂] = 1 mM; (■): Q_{O3} = 1 L.min⁻¹ com alimentação contínua, [Fe²⁺] = 1 mM e [H₂O₂] = 1 mM; (○): Q_{O3} = 3 L.min⁻¹ com alimentação intermitente, [Fe²⁺] = 1 mM e [H₂O₂] = 3 mM; (△): Q_{O3} = 3 L.min⁻¹ com alimentação intermitente, [Fe²⁺] = 1 mM e [H₂O₂] = 1 mM; (●): Q_{O3} = 3 L.min⁻¹ com alimentação contínua, [Fe²⁺] = 1 mM e [H₂O₂] = 3 mM.

Após o processo de ozonização por 45 minutos aplicando-se Q_{O3} = 1 L.min⁻¹, foi iniciado o processo foto-Fenton com adição de [H₂O₂] = 1 mM, que rendeu uma conversão de 24,73% da mineralização considerando-se apenas a eficiência do PFF efetuado após a saída do PO (Fig. 14). No processo iniciando com ozonização aplicando-se Q_{O3} = 3 L.min⁻¹ seguido de PFF com adição de [H₂O₂] = 3 mM a conversão considerando-se apenas o PFF foi de 26,81%, o que não justifica a utilização do triplo da concentração considerando-se um ganho de apenas 2,8% de mineralização.

Aplicando-se PO com Q_{O3} de 3 L.min⁻¹ intermitente seguido de PFF com [H₂O₂] = 1 L.min⁻¹ foi obtida uma mineralização final de 71,41%, em que a conversão do PO foi de 58,73% e a conversão do PFF foi de 30,73%. Este comportamento comprova a melhoria da eficiência do PFF após a realização do tratamento com O₃ (ASAITHAMBI et al., 2017; CORTEZ et al., 2011; ZENG et al., 2013; ZHOU et al., 2016), se compararmos com as

mesmas condições utilizadas no PFF de maneira isolada (%M = 23,61%, Fig. 10), aonde a melhoria foi em torno de 7,12%.

Na Figura 15 é apresentada uma comparação do comportamento das curvas de mineralização do PFF, PO e POFF, na qual é observada uma melhoria final do POFF com o incremento do PFF por 15 minutos após ter sido aplicada ozonização intermitente por 45 minutos com vazão de 3 L.min⁻¹. Como visto anteriormente o comportamento das curvas para ozonização com Q_{O3} = 3 L.min⁻¹ contínua ou intermitente é semelhante.

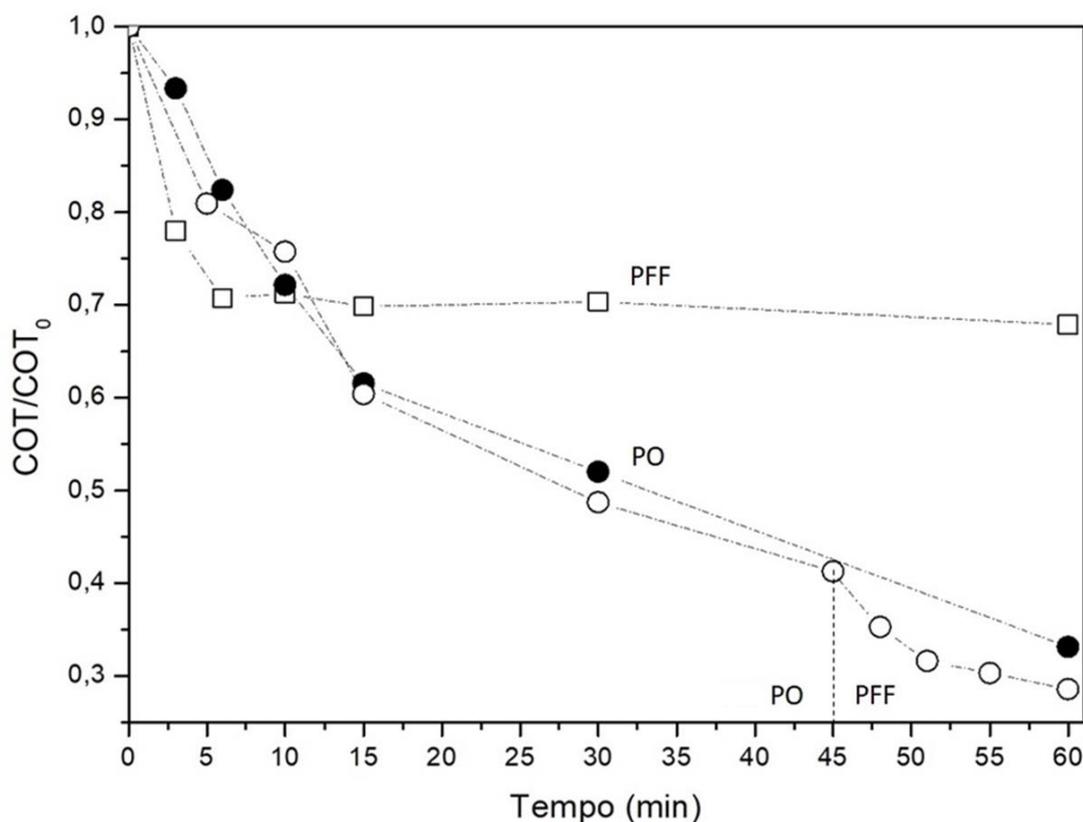


Figura 15: Mineralização (%M) do (□) PFF: [Fe²⁺] = 1 mM, [H₂O₂] = 3 mM e pH 3; (●) PO: Q_{O3} = 3 L.min⁻¹ contínua e pH 12; (○) POFF com duração de 60 minutos iniciando com PO (Q_{O3} = 3 L.min⁻¹ intermitente e pH 12) por 45 minutos seguido de PFF ([Fe²⁺] = 1 mM, [H₂O₂] = 1 mM e pH 3) por 15 minutos. Processos aplicados no efluente contendo glifosato comercial (100 mgCOT.L⁻¹).

A Tabela 10 faz um resumo comparativo da eficiência de redução do COT de cada processo aplicado neste trabalho bem como o custo para efetua-los. Para o cálculo do custo foram considerados o consumo do gerador de O₃, do agitador magnético, da lâmpada LED e custo dos reagentes em função da quantidade utilizada. Os valores foram convertidos em dólar atualizado no dia 6 de fevereiro de 2018 e foi calculado o valor de cada processo para

o tratamento em metros cúbicos por hora, a Planilha dos cálculos é apresentada no Apêndice B.

Tabela 10: Comparação de eficiência de mineralização do glifosato em água ($COT_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$) e custo de operação por hora de processo por m^3 tratado para cada processo utilizado no trabalho, considerando consumo energético dos aparelhos, quantidade e custo dos reagentes utilizados. Foi utilizada conversão para dólar com cotação de 3,259 referente à data 06/02/2018.

Processo	Condições Experimentais	Custo para 200 mL (US\$/h)	Custo (US\$/h.m ³)	Eficiência de Mineralização (%)
Fenton	$[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM};$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \text{ mM}; \text{pH} = 3.$	0,034	168,732	13,47
Foto-Fenton	$[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM};$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \text{ mM}; \text{pH} = 3;$ LED 9W.	0,038	191,143	32,13
Ozonização	$Q_{\text{O}_3} = 3 \text{ L.min}^{-1}; \text{pH} = 12.$	0,153	763,897	66,86
Ozonização seguida de Foto-Fenton	Ozonização intermitente por 45 minutos: $Q_{\text{O}_3} = 3 \text{ L.min}^{-1}; \text{pH} = 12.$ Foto-Fenton por 15 minutos: $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}; [\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}; \text{LED } 9\text{W e } \text{pH} = 3.$	0,146	729,763	71,41

O gerador do O_3 tem consumo de 0,75 kWh, para minimizar o custo do PO foi efetuada sua aplicação de forma intermitente. Quando aplicada a ozonização intermitente o ganho econômico é de cerca de 44% a menos de energia consumida. A combinação POFF iniciando com ozonização intermitente por 45 minutos proporcionou uma redução de COT de cerca de 59% para Q_{O_3} de 3 L.min^{-1} em pH 12, seguindo-se para aplicação de PFF por mais 15 minutos o incremento na eficiência foi em torno de 30%, resultando em uma eficiência de mineralização de 71,41% e menor custo ao final dos processos (Tabela 10). Vale considerar que a aplicação do PFF resultou em uma eficiência em torno de 50% menor que a obtida após a ozonização, porém o PFF foi realizado em um terço do tempo da aplicação do ozônio.

Simulando um processo de ozonização intermitente com $Q_{\text{O}_3} = 3 \text{ L.min}^{-1}$ em pH 12 aplicado durante 1h, o custo seria de US\$ 635,05 por m^3 de tratamento, um custo menor que o sequenciamento dos processos O_3 /foto-Fenton, porém a eficiência se limitaria a obtida na

ozonização contínua aplicada em mesmas condições (Apêndice B). É sugerida a utilização de ciclos com tempos maiores durante a ozonização, para verificar a eficiência obtida.

5.4.2. Cinética do glifosato e detecção dos seus subprodutos

A partir da definição do processo sequenciado com alimentação intermitente do ozônio ter sido o que apresentou melhor custo-benefício, foi realizado o estudo cinético do glifosato e detecção dos seus subprodutos para uma proposta de mecanismo de reações.

Na Figura 16 é mostrada a curva exponencial cinética da degradação do glifosato ao qual obedece ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, com coeficiente de correlação de 0,99 e constante cinética $k = 0,7435 \text{ min}^{-1}$, conforme equação (19).

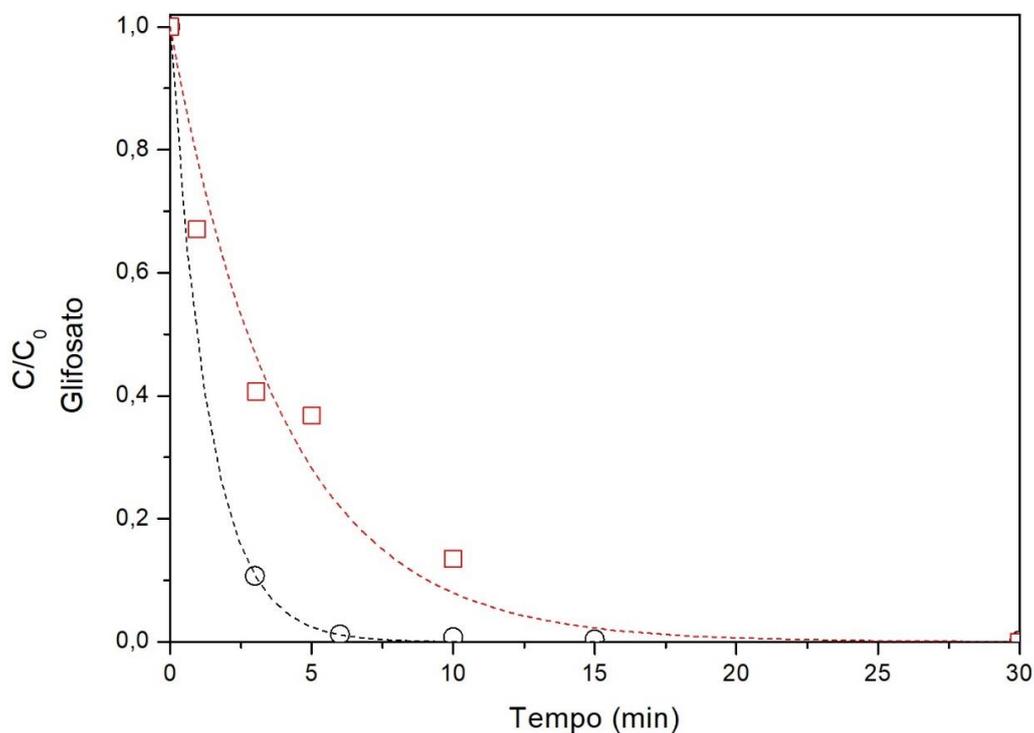


Figura 16: (○) Curva cinética de degradação do glifosato no PO com $Q_{O_3} = 3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ intermitente em pH 12. (□) Curva cinética de degradação do glifosato no PO com $[O_3] = 14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em pH 10 (ASSALIN et al., 2010).

$$\frac{C}{C_0} = e^{-0,74 \cdot t} \quad (19)$$

Utilizando a equação (19) pode-se determinar a concentração mínima no patamar permissível, de acordo com o CONAMA (2005), em 30 minutos de processo atingindo uma concentração de $0,28 \text{ mg.L}^{-1}$.

Na literatura, ASSALIN *et al.* (2010) aplicaram ozonização catalítica em uma solução contendo glifosato padrão (42 mg.L^{-1}) e obtiveram curva obedecendo o modelo cinético de pseudo-primeira ordem com análise de regressão $R^2 = 0,98$ e $k = 0,33 \text{ min}^{-1}$ (Fig. 16). Observa-se uma redução da constante cinética de aproximadamente 50%, provavelmente devido ao pH do meio.

O glifosato e os compostos intermediários foram indentificados durante o processo. Na Figura 17 são apresentados os espectros de massa correspondentes ao glifosato e seus subprodutos: AMPA, sarcosina, ácido fosfórico e ácido metilfosfônico metilamina.

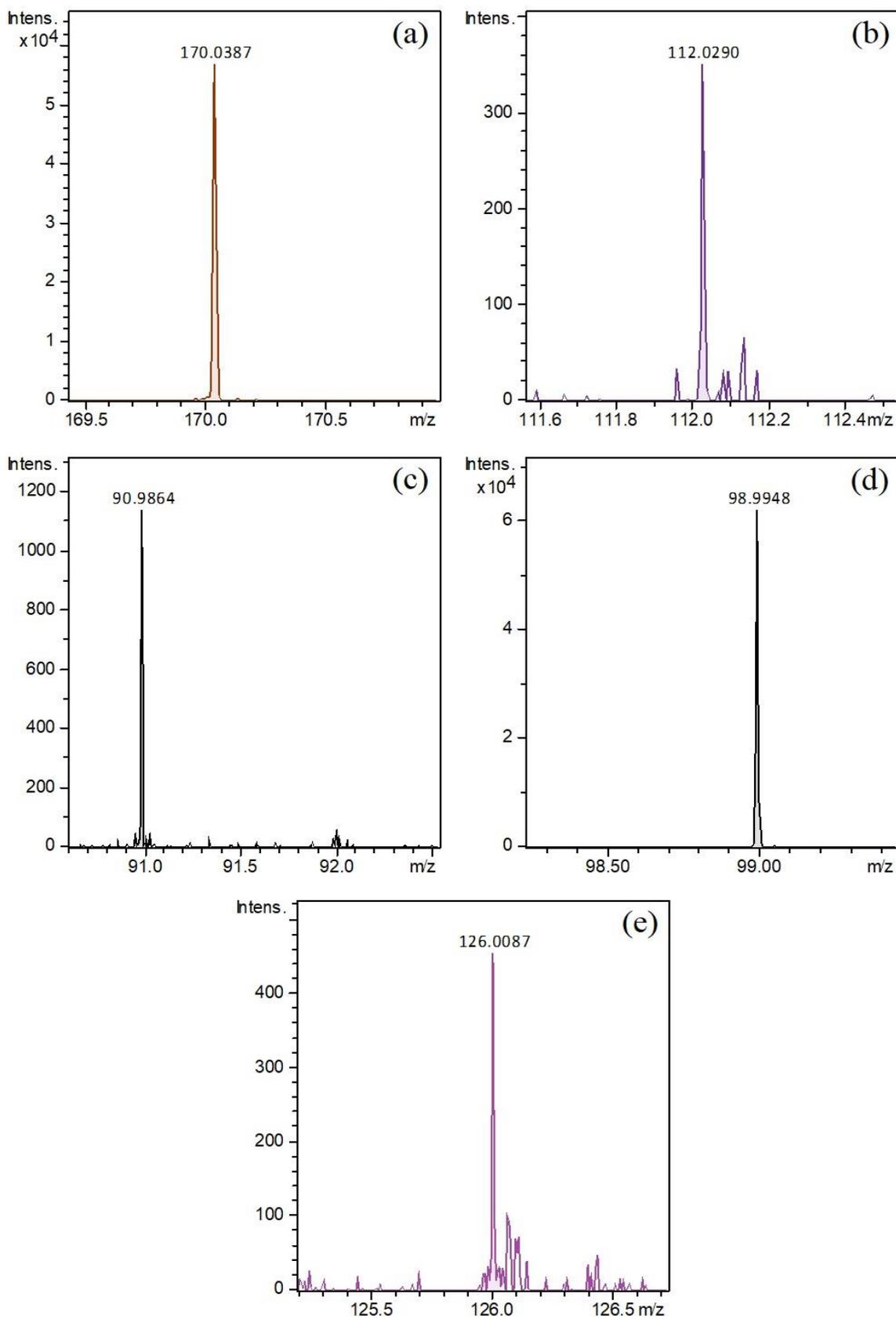


Figura 17: Espectros de massa dos compostos (a) glifosato, (b) AMPA, (c) sarcosina, (d) ácido fosfórico e (e) ácido metilfosfônico metilamina, nas amostras coletadas em 3 e 6 minutos de processo.

A partir da identificação dos compostos (Fig. 17) foram elaboradas propostas de mecanismos de reação apresentadas na Figura 18.

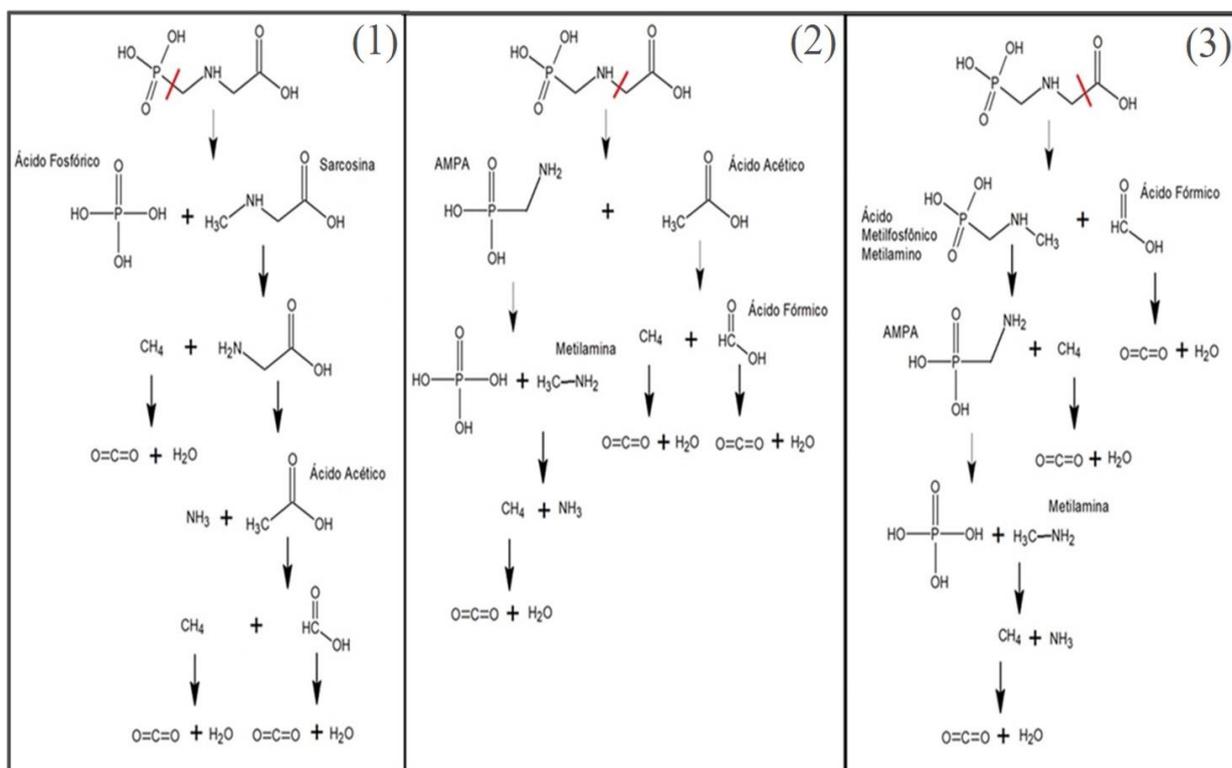


Figura 18: Proposta de mecanismo de reações da mineralização do glifosato.

No mecanismo de reações 1 ocorre a quebra da ligação entre o carbono e o grupo fosfato, que posteriormente sofre hidrogenação gerando o ácido fosfórico. Além da formação do ácido fosfórico é possível a formação da sarcosina a partir da hidrogenação do grupo molecular separado do fosfato. No mecanismo 2, o glifosato sofre oxidação possibilitando o surgimento do AMPA por meio da quebra da ligação entre o carbono e o grupo amina. A molécula do AMPA, por sua vez, sofre uma hidroxilação originando o ácido fosfórico. No mecanismo 3, a quebra da ligação entre o carbono e o grupo carboxílico pode gerar o ácido metilfosfônico metilamino a partir da hidrogenação da molécula separa do grupo carboxila. Posteriormente, o ácido metilfosfônico metilamino pode sofrer desmetilação, formando o subproduto AMPA.

O limite mínimo de detecção do equipamento é de $50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, por este motivo os compostos metilamina e ácido fórmico não foram detectados, por possuírem espectros de massa molar de $31,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $46,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente (GUO et al., 2016).

Na Figura 19 é apresentado o monitoramento da degradação do glifosato e geração e degradação do AMPA. É observado que conforme a degradação do glifosato ocorre a geração do AMPA que está de acordo com os mecanismos sugeridos 2 ou 3, da Figura 18.

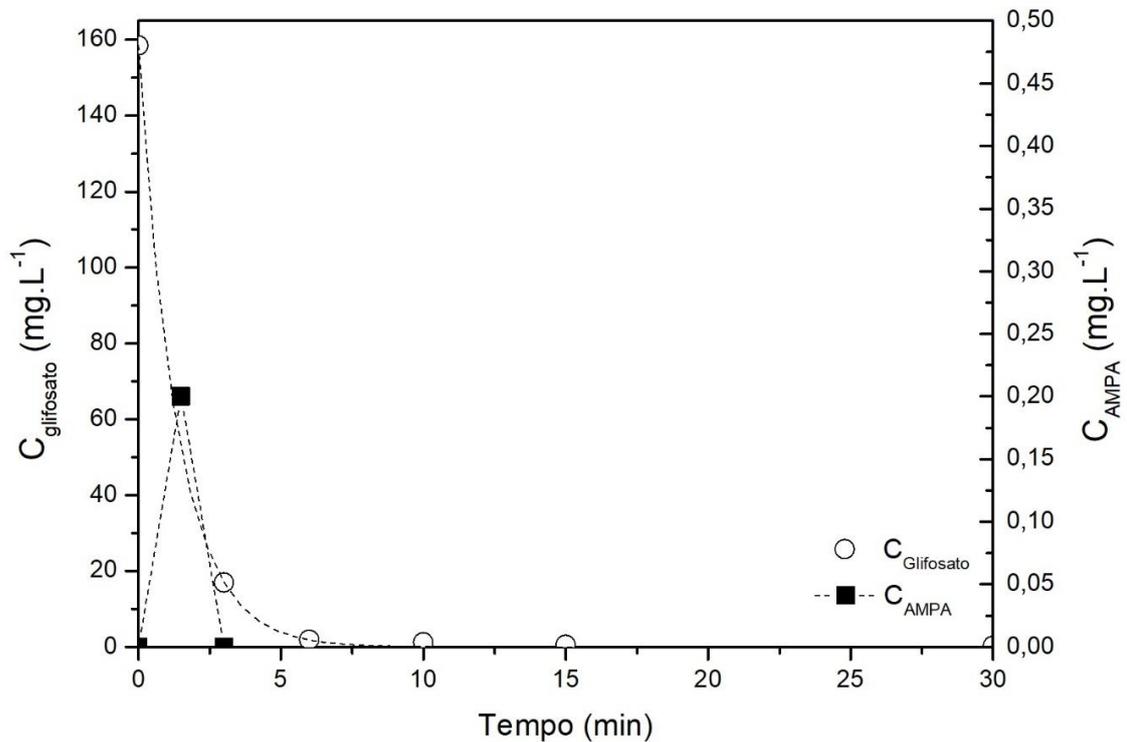


Figura 19: (○) Degradação do glifosato e (■) geração e degradação do AMPA durante o primeiro estágio do POFF com 30 minutos de aplicação do PO ($Q_{O_3} = 3 \text{ L.min}^{-1}$ intermitente e $\text{pH} = 12$).

5.4.3. Demanda Química de Oxigênio (DQO) do POFF

Foi realizado o monitoramento da redução de DQO onde se observa ao final do processo uma redução de 49,32%, apresentado na Figura 20. Durante o PO a conversão de DQO foi de 39,23% e a conversão durante o PFF foi de 16,60%.

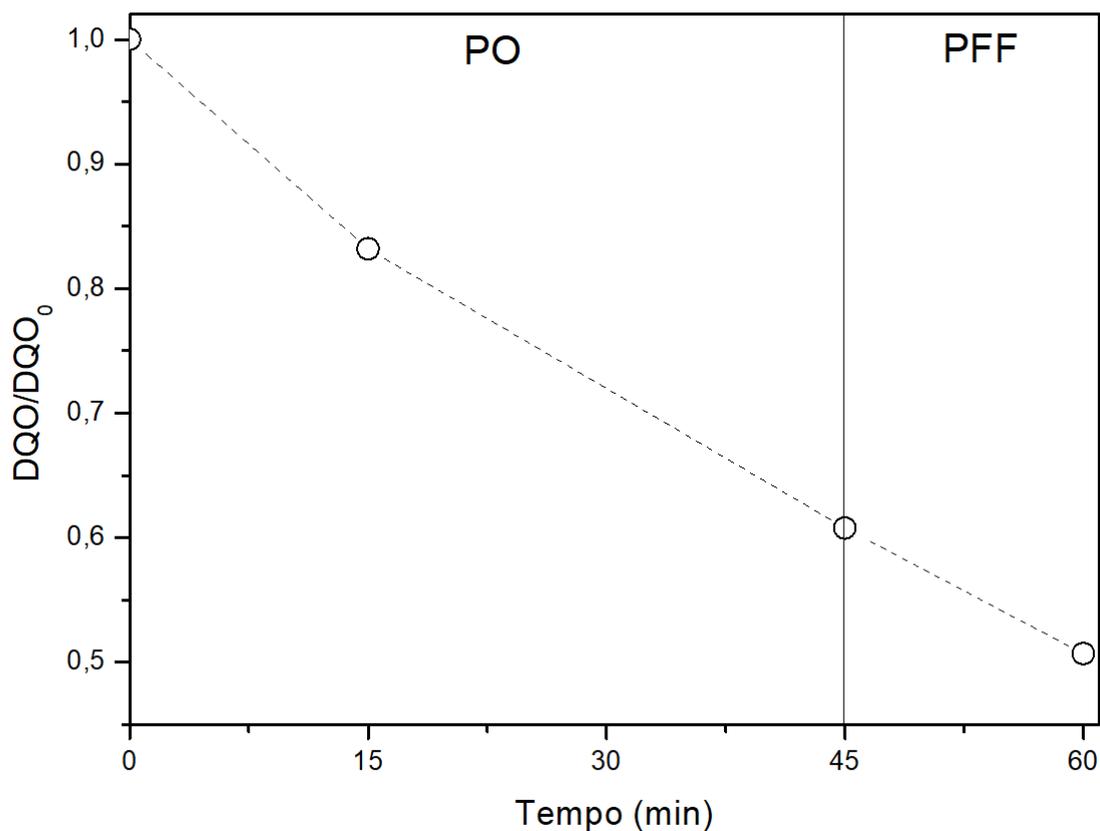


Figura 20: Monitoramento da demanda química de oxigênio do POFF com duração de 60 minutos iniciando com 45 minutos de PO ($Q_{O_3} = 3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ intermitente e $\text{pH} = 12$) seguido de 15 minutos de PFF ($[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1\text{mM}$ e $\text{pH} 3$) aplicados na mineralização do glifosato com $\text{COT}_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

5.4.4. Toxicidade do Glifosato

O teste de toxicidade de amostras é importante para avaliar a qualidade do efluente. No teste de toxicidade foi verificada germinação em mais de 96% das sementes *Lactuca sativa*, utilizando a solução inicial de glifosato com concentração inicial de $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, porém houve uma inibição no tamanho médio das raízes, que passou de 2,8 (controle positivo) para 1,15 cm. Ocorreu também uma inibição do crescimento total das sementes que passou de 4,4 para 2,7 cm, como pode ser observado na Tabela 11.

Comportamento semelhante foi relatado por TORRES *et al.* (1999), que encontraram redução de crescimento das sementes *Lactuca sativa* em torno de 7,7% quando expostas a presença de solução de glifosato padrão $136 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A inibição de crescimento pode estar relacionada à composição da solução que continha apenas glifosato.

Tabela 11: Avaliação do crescimento das sementes de *Lactuca sativa* na presença de solução de glifosato comercial 150 mg.L⁻¹, solução após o tratamento por ozonização (Q_{O3} = 3 L.min⁻¹ intermitente e pH 12) e solução após o tratamento sequenciado por foto-Fenton ([Fe²⁺] = 1 mM, [H₂O₂] = 1 mM e pH 3).

Tratamento	Germinação (%)	Tamanho médio das raízes (cm)	Tamanho total médio das sementes (cm)
Controle (+)	100	2,8	4,4
Solução Glifosato	96,67	1,15	2,73
Ozonização 45 min	100	3	4,63
Sequenciado: Foto-Fenton 15 min	98,33	2,2	4,13

Após os processos foi detectado que não ocorreu mudança no tamanho médio das raízes e no tamanho total médio das sementes, ocorrendo germinação de quase 100% das sementes ao final das duas condições, conforme apresentado na Tabela 11. Este fenômeno pode ser justificado pela ausência dos compostos glifosato e do AMPA que foram degradados após 30 minutos de processo (Fig. 19). Pode-se concluir também que os subprodutos remanescentes não são tóxicos.

6. CONCLUSÕES

O estudo do tratamento de efluente contendo glifosato foi realizado por processos foto-Fenton, Ozonização e O₃/foto-Fenton sequenciados.

A taxa de mineralização foi influenciada por fatores como a concentração de H₂O₂ e Fe²⁺ nos sistemas que utilizaram a reação de Fenton, sendo os melhores resultados obtidos em [Fe²⁺] = 1 mM e [H₂O₂] = 3 mM com mineralização de 32,13% para o processo foto-Fenton aplicado de forma isolada. A ozonização foi mais eficiente quando utilizado pH = 12 e vazão volumétrica Q_{O₃} = 3 L.min⁻¹ resultando numa mineralização de 66,86% dos compostos orgânicos.

O sistema O₃/foto-Fenton sequenciado, utilizando vazão do O₃ intermitente de 3 L.min⁻¹ durante o processo de ozonização e [H₂O₂] igual 1 mM durante o processo foto-Fenton, possibilitou uma redução de custo dos processos de forma combinada e gerou os melhores resultados quando comparado aos outros sistemas estudados, atingindo taxas de mineralização superiores a 71% em 60 minutos de processo e degradação quase total do glifosato em 6 minutos de processo com constante cinética $k = 0,743 \text{ min}^{-1}$.

Foi proposto um mecanismo de reações para o presente trabalho, no qual foram quantificados os compostos glifosato e seu subproduto AMPA. Foram detectados os espectros de massa correspondentes aos subprodutos AMPA, sarcosina, ácido fosfórico e ácido metilfosfônico metilamino.

O efluente contendo glifosato não apresentou toxicidade através do método utilizando sementes *Lactuca sativa*, porém promoveu mudanças no crescimento médio das sementes, que cresceram 37% a menos quando foram expostas ao efluente sem tratamento. Quando tratado, o efluente permitiu crescimento total médio das sementes na faixa de 4 cm.

Desta forma o POFF destaca-se como uma técnica importante para o tratamento de águas residuais contendo glifosato, mostrando-se capaz de melhorar a qualidade do efluente por meio da diminuição de carbono orgânico total, da demanda química de oxigênio e do potencial de inibição de crescimento das sementes *Lactuca sativa*.

7. REFERÊNCIAS

- ADAMS, C.; WANG, Y.; LOFTIN, K.; MEYER, M. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal Environmental Engineering-ASGE*, v. 128, n. 3253–260, 2002.
- AGUIAR, L. M.; FIGUEIRA, F. H.; GOTTSCHALK, M. S.; ROSA, C. E. Glyphosate-based herbicide exposure causes antioxidant defence responses in the fruit fly *Drosophila melanogaster*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part - C: Toxicology and Pharmacology*, v. 185–186, n. Part C, p. 94–101, 2016.
- AKINGBEMI, B. T.; GE, R.; KLINEFELTER, G. R.; ZIRKIN, B. R.; HARDY, M. P. Phthalate-induced Leydig cell hyperplasia is associated with multiple endocrine disturbances. *Proc Natl Acad Sci U S A*, v. 101, n. 3, p. 775–780, 2004.
- AL-RAJAB, A. J.; SCHIAVON, M. Degradation of ¹⁴C-glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in three agricultural soils. *Journal of Environmental Sciences*, v. 22, n. 9, p. 1374–1380, 2010.
- ALI, H. R.; ARIFIN, MA. M.; SHEIKH, M. A.; SHAZILI, N. A. M.; BAKARI, S. S.; BACHOK, Z. Contamination of diuron in coastal waters around Malaysian Peninsular. *Marine Pollution Bulletin*, v. 85, n. 1, p. 287–291, 2014.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Quimica Nova*, v. 27, n. 5, p. 818–824, 2004.
- ALVARES, A. B.; DIAPER, C.; PARSONS, S. A. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters--a review. *Environmental technology*, v. 22, n. November 2013, p. 409–427, 2001.
- AMARANTE, O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Glifosato: Propriedades, toxicidade, usos e legislação. *Quimica Nova*, v. 25, n. 4, p. 589–593, 2002.
- ANDREOZZI, R.; CANTERINO, M.; MAROTTA, R.; PAXEUS, N. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. *Journal of Hazardous Materials*, v. 122, n. 3, p. 243–250, 2005.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; VOGNA, D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. *Water Research*, v. 37, n. 5,

p. 993–1004, 2003.

AQUINO, S. N. “ Degradação do herbicida glifosato e suas formulações comerciais : uma comparação entre processos eletroquímicos ”. *Universidade De São Paulo*, p. 137, 2009.

ASAITHAMBI, P.; SAJJADI, B.; RAMAN, A.; AZIZ, A. Integrated ozone-photo-Fenton process for the removal of pollutant from industrial wastewater. *CJCHE*, v. 25, n. 4, p. 516–522, 2017.

ASSALIN, M. R.; DE MORAES, S. G.; QUEIROZ, S. C. N.; FERRACINI, V. L.; 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.

BALAKRISHNAN, P. A.; ARUNAGIRI, A.; RAO, P. G. Ozone generation by silent electric discharge and its application in tertiary treatment of tannery effluent. *Journal of Electrostatics*, v. 56, n. 1, p. 77–86, 2002.

BATTAGLIN, W. A.; MEYER, M. T.; KUIVILA, K. M.; DIETZE, J. E. Glyphosate and its degradation product AMPA occur frequently and widely in U.S. soils, surface water, groundwater, and precipitation. *Journal of the American Water Resources Association*, v. 50, n. 2, p. 275–290, abr. 2014.

BELTRÀN, F. J. Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. 1^a ed. Florida: Taylor & Francis e-Library, 2005. v. 1.

BERNARDINELLI, Y.; HAEBERLI, C.; CHATTON, J. Y. Flash photolysis using a light emitting diode: An efficient, compact, and affordable solution. *Cell Calcium*, v. 37, n. 6, p. 565–572, 2005.

BOMBARDI, L. M. Boletim DATALUTA – Artigo do mês: agosto de 2011. ISSN 2177-4463. p. 1–9, 2011.

BOTALOVA, O.; SCHWARZBAUER, J.; SANDOUK, N. A. Identification and chemical characterization of specific organic indicators in the effluents from chemical production sites. *Water Research*, v. 45, n. 12, p. 3653–3664, 2011.

BRADU, C.; MAGUREANU, M.; PARVULESCU, V. I. Degradation of the chlorophenoxyacetic herbicide 2,4-D by plasma-ozonation system. *Journal of Hazardous Materials*, v. 336, p. 52–56, 2017.

BUENO, M. G. O Futuro do Desenvolvimento Tecnológico da Agricultura Brasileira. *Embrapa*, v. 1, n. 1, p. 05–55, 2014.

BURNS, N. L. White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants: Fifth Edition. 5^a ed. New Jersey: A JOHN WILEY & SONS, INC., 2010.

CHAPMAN, D. Water Quality Assessments - A guide to use of biota, sediments and water in environmental monitoring. *University Press, Cambridge ISBN*, v. 2, n. 1, p. 609, 1996.

CHARLES, J.; SANCEY, B.; MORIN-CRINI, N.; BADOT, P. M.; DEGIORGI, F.; TRUNFIO, G.; CRINI, G. Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 74, n. 7, p. 2057–2064, 2011.

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

CHEREMISINOFF, N. P. Handbook of Solid Waste Management and Waste Minimization Technologies. 1^a ed. Burlington: Elsevier Science, 2003.

COLOMBO, S. DE M.; MASINI, J. C. Developing a fluorimetric sequential injection methodology to study adsorption/desorption of glyphosate on soil and sediment samples. *Microchemical Journal*, v. 98, n. 2, p. 260–266, 2011.

CONAMA. **Resolução nº 357**. *Diário Oficial da União*. Brasil, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 8 maio. 2017

CONTE, L. O.; SCHENONE, A. V.; ALFANO, O. M. Ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of a herbicide at pH conditions close to neutrality. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 170, p. 1–8, 2016.

CORTEZ, S.; TEIXEIRA, P.; OLIVEIRA, R.; MOTA, M. Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments. *Journal of Environmental Management*, v. 92, n. 3, p. 749–755, 2011.

COUPE, R. H. .; KALKHOFF, S. J. .; CAPEL, P. D. .; GREGOIRE, C. . Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basins. *Pest Management Science*, v. 68, n. March 2011, p. 16–30, jan. 2012.

DUSSERT, B.; KOVACIC, S. Impact of drinking water preozonation on granular activated

carbon quality and performance. *The Journal of the International Ozone Association*, v. 19, n. 1, p. 1–11, 1997.

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E. W.; GREENBERG, A. E. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th. ed. Washington: American Public Health Association, 1999.

EXPÓSITO, A. J.; MONTEAGUDO, J. M.; DÍAZ, I.; DURÁN, A. Photo-fenton degradation of a beverage industrial effluent: Intensification with persulfate and the study of radicals. *Chemical Engineering Journal*, v. 306, p. 1203–1211, 2016.

FAO. The state of food and agriculture. *Lancet*, v. 2, p. 99, 2013.

FIORILLI, S.; RIVOIRA, L.; CALÌ, G.; APPENDINI, M.; BRUZZONITI, M. C.; COÏSSON, M.; ONIDA, B. Iron oxide inside SBA-15 modified with amino groups as reusable adsorbent for highly efficient removal of glyphosate from water. *Applied Surface Science*, v. 411, p. 457–465, 2017.

FUNAI, D. H.; DIDIER, F.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; MARCO, P.; MACHULEK, A. Photo-Fenton treatment of valproate under UVC, UVA and simulated solar radiation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 323, p. 537–549, 2017.

GARCIA, J. C.; SIMIONATO, J. I.; ALMEIDA, V. DE C.; PALÁCIO, S. M.; ROSSI, F. L.; SCHNEIDER, M. V.; DE SOUZA, N. E. Evolutive follow-up of the photocatalytic degradation of real textile effluents in TiO₂ and TiO₂/H₂O₂ systems and their toxic effects on *Lactuca sativa* seedlings. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 20, n. 9, p. 1589–1597, 2009.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. Á. Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, v. 191, p. 189–197, 2017.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, 2004.

GOTTSCHALK, C.; SAUPE, A.; ANN LIBRA, J. Biological Wastewater Treatment Organic Pollutants in the Water Cycle Risk Analysis of Water Pollution Rapid Chemical and Biological Techniques for Water Monitoring Membranes in Clean Technologies : Theory

and Practice. 2^a ed. London: Wiley-VCH, 2010.

GOZZI, F.; MACHULEK, A.; FERREIRA, V. S.; OSUGI, M. E.; SANTOS, A. P. F.; NOGUEIRA, J. A.; DANTAS, R. F.; ESPLUGAS, S.; DE OLIVEIRA, S. C. Investigation of chlorimuron-ethyl degradation by Fenton, photo-Fenton and ozonation processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 210, p. 444–450, 2012.

GUO, H.; RITER, L. S.; WUJCIK, C. E.; ARMSTRONG, D. W. Direct and sensitive determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in environmental water samples by high performance liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1443, n. 1, p. 93–100, 22 abr. 2016.

GUROL, M. D.; VATISTAS, R. Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone + u.v. radiation: A comparative study. *Water Research*, v. 21, n. 8, p. 895–900, 1987.

GUZMÁN, J.; MOSTEO, R.; SARASA, J.; ALBA, J. A.; OVELLEIRO, J. L. Evaluation of solar photo-Fenton and ozone based processes as citrus wastewater pre-treatments. *Separation and Purification Technology*, v. 164, p. 155–162, 2016.

HASSANI, A.; KHATAEE, A.; KARACA, S.; FATHINIA, M. Degradation of mixture of three pharmaceuticals by photocatalytic ozonation in the presence of TiO₂/montmorillonite nanocomposite: Simultaneous determination and intermediates identification. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 2, p. 1964–1976, 2017.

HAVERHOEK, S.; KONING, J.; VAN STAVEREN, N. A.; RUYTER, M. A. Advanced treatment of effluents from an agrochemical formulation plant. *Water Science and Technology*, v. 35, n. 10, p. 155–163, 1997.

HELENO, F. F.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; FARONI, L. R. A.; SOUZA, F. A.; OLIVEIRA, A. F. Ozone treatment for the removal of residual chlorothalonil and effects on the quality of table grapes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 26, n. 4, p. 687–694, 2015.

HERNEY-RAMIREZ, J.; VICENTE, M. A.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 98, n. 1–2, p. 10–26, 2010.

HUA, W.; BENNETT, E. R.; LETCHER, R. J. Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada. *Water Research*, v. 40, n. 12, p. 2259–2266, 2006.

- ISIKBER, A. A.; ATHANASSIOU, C. G. The use of ozone gas for the control of insects and micro-organisms in stored products. *Journal of Stored Products Research*, v. 64, p. 139–145, 2015.
- IURASCU, B.; SIMINICEANU, I.; VIONE, D.; VICENTE, M. A.; GIL, A. Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. *Water Research*, v. 43, n. 5, p. 1313–1322, 2009.
- JIMÉNEZ, M.; OLLER, I.; MALDONADO, M. I.; MALATO, S.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; ZAPATA, A.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Solar photo-Fenton degradation of herbicides partially dissolved in water. *Catalysis Today*, v. 161, n. 1, p. 214–220, 2011.
- KARCI, A. Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity. *Chemosphere*, v. 99, p. 1–18, 2014.
- KHADRE, M. A.; YOUSEF, A. E.; KIM, J.-G. Microbiological Aspects of Ozone Applications in Food: A Review. *Journal of Food Science*, v. 66, n. 9, p. 1242–1252, 2001.
- KONDO, M. M.; JARDIM, W. F. Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst. *Water Research*, v. 25, n. 7, p. 823–827, 1991.
- LAN, H.; JIAO, Z.; ZHAO, X.; HE, W.; WANG, A.; LIU, H.; LIU, R.; QU, J. Removal of glyphosate from water by electrochemically assisted MnO₂ oxidation process. *Separation and Purification Technology*, v. 117, p. 30–40, 2013.
- LAURA, M.; MATTOS, T.; SILVA, M. D. DA; PERALBA, M. D. C. R.; MATTOS, M. L. T. Determinação de glifosato e ácido aminometilfosfônico em águas superficiais do Arroio Passo do Pilão. *Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 13, p. 19–28, 2003.
- LI, W.; ZHOU, Q.; HUA, T. Removal of Organic Matter from Landfill Leachate by Advanced Oxidation Processes: A Review. *International Journal of Chemical Engineering*, v. 2010, p. 1–10, 2010.
- LIMA, M. J.; SILVA, C. G.; SILVA, A. M. T.; LOPES, J. C. B.; DIAS, M. M.; FARIA, J. L. Homogeneous and heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotics using an innovative static mixer photoreactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 310, p. 342–351, 2017.
- LUNA, A. J.; CHIAVONE-FILHO, O.; MACHULEK, A.; DE MORAES, J. E. F.;

- NASCIMENTO, C. A. O. Photo-Fenton oxidation of phenol and organochlorides (2,4-DCP and 2,4-D) in aqueous alkaline medium with high chloride concentration. *Journal of Environmental Management*, v. 111, p. 10–17, 2012.
- LUNA, A. J.; NASCIMENTO, C. A. O.; FOLETTTO, E. L.; MORAES, J. E. F.; CHIAVONE-FILHO, O. Photo-Fenton degradation of phenol, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenol mixture in saline solution using a falling-film solar reactor. *Environmental Technology (United Kingdom)*, v. 35, n. 3, p. 364–371, 2014.
- LUPI, L.; MIGLIORANZA, K. S. B.; APARICIO, V. C.; MARINO, D.; BEDMAR, F.; WUNDERLIN, D. A. Occurrence of glyphosate and AMPA in an agricultural watershed from the southeastern region of Argentina. *Science of the Total Environment*, v. 536, n. 1, p. 687–694, 2015.
- MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009.
- MANTZAVINOS, D.; PSILLAKIS, E. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 79, n. 5, p. 431–454, maio 2004.
- MEIJIDE, J.; GÓMEZ, J.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. Degradation of thiamethoxam by the synergetic effect between anodic oxidation and Fenton reactions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 319, p. 43–50, 2016.
- MERCURIO, P.; FLORES, F.; MUELLER, J. F.; CARTER, S.; NEGRI, A. P. Glyphosate persistence in seawater. *Marine Pollution Bulletin*, v. 85, n. 2, p. 385–390, 2014.
- MORAES, P. V. .; ROSSI, P. Comportamento Ambiental Dos Agrotóxicos. *Scientia Agraria Paranaensis*, v. 9, n. 3, p. 22–35, 2010.
- MURUGANANDHAM, M.; SURI, R. P. S.; JAFARI, S.; SILLANPÄÄ, M.; LEE, G.-J.; WU, J. J.; SWAMINATHAN, M. Recent Developments in Homogeneous Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. *International Journal of Photoenergy*, v. 2014, p. 21, 2014.
- NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S. T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, n. 4, p. 2099–2132, 2013.

NOUGADÈRE, A.; RENINGER, J. C.; VOLATIER, J. L.; LEBLANC, J. C. Chronic dietary risk characterization for pesticide residues: A ranking and scoring method integrating agricultural uses and food contamination data. *Food and Chemical Toxicology*, v. 49, n. 7, p. 1484–1510, 2011.

OPPENLANDER, T. Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs) - Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. 1^a ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

PAÍS, E. O **“alarmante” uso de agrotóxicos no Brasil atinge 70% dos alimentos.** Disponível em: <https://brasil.elpais.com/brasil/2015/04/29/politica/1430321822_851653.html>. Acesso em: 15 fev. 2017.

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BARROS, M. A.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, n. 4, p. 219–256, 2004.

PLIEGO, G.; ZAZO, J. A.; GARCIA-MUÑOZ, P.; MUNOZ, M.; CASAS, J. A.; RODRIGUES, J. J. Trends in the Intensification of the Fenton Process for Wastewater Treatment: An Overview. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 45, n. 24, p. 2611–2692, 2015.

POLO, A. M.; TOBAJAS, M.; SANCHIS, S.; MOHEDANO, A. F.; RODRÍGUEZ, J. J. Comparison of experimental methods for determination of toxicity and biodegradability of xenobiotic compounds. *Biodegradation*, v. 22, n. 4, p. 751–761, 9 jul. 2011.

POULOPOULOS, S. G.; NIKOLAKI, M.; KARAMPETSOS, D.; PHILIPPOPOULOS, C. J. Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, n. 1–2, p. 582–587, 2008.

QIANG, Z.; LIU, C.; DONG, B.; ZHANG, Y. Degradation mechanism of alachlor during direct ozonation and O₃/H₂O₂ advanced oxidation process. *Chemosphere*, v. 78, n. 5, p. 517–526, 2010.

QUEIROZ, G. M. P.; SILVA, M. R.; FERRAZ BIANCO, R. J.; PINHEIRO, A.; KAUFMANN, V. Transporte de glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola. *Quimica Nova*, v. 34, n. 2, p. 190–195, 2011.

- RAMIREZ, J. H.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L. M. Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent. *Catalysis Today*, v. 107–108, p. 68–76, 2005.
- RIBEIRO, D. F. OZÔNIO COMO AGENTE FUNGICIDA E DE DEGRADAÇÃO DE MICOTOXINAS EM HÍBRIDOS DE MILHO. Universidade Federal de Viçosa, 2016.
- ROCHA, P. R. R.; FARIA, A. T.; SILVA, G. S. DA; QUEIROZ, M. E. L. R. DE; GUIMARÃES, F. C. N.; TIRONI, S. P.; GALON, L.; SILVA, A. A. DA. Meia-vida do diuron em solos com diferentes atributos físicos e químicos. *Ciência Rural*, v. 43, n. 11, p. 1961–1966, 2013.
- ROMERO, V.; GONZÁLEZ, O.; BAYARRI, B.; MARCO, P.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of Metoprolol by photo-Fenton: Comparison of different photoreactors performance. *Chemical Engineering Journal*, v. 283, p. 639–648, 2016.
- ROSAS, J. M.; VICENTE, F.; SAGUILLO, E. G.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Remediation of soil polluted with herbicides by Fenton-like reaction: Kinetic model of diuron degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 144, n. 1, p. 252–260, 2014.
- RUBÍ-JUÁREZ, H.; COTILLAS, S.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; BARRERA-DÍAZ, C.; RODRIGO, M. A. Removal of herbicide glyphosate by conductive-diamond electrochemical oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 188, p. 305–312, 2016.
- RUBIO, A. J. Remoção do herbicida glifosato utilizando carvão ativado impregnado com compostos metálicos de prata e cobre para a melhoria da qualidade da água. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia ambiental*, v. 20, n. 1, p. 450–455, 2016.
- SANCHIS, S.; POLO, A. M.; TOBAJAS, M.; RODRIGUEZ, J. J.; MOHEDANO, A. F. Degradation of chlorophenoxy herbicides by coupled Fenton and biological oxidation. *Chemosphere*, v. 93, n. 1, p. 115–122, 2013.
- SATHISHKUMAR, P.; MANGALARAJA, R. V.; ANANDAN, S. Review on the recent improvements in sonochemical and combined sonochemical oxidation processes - A powerful tool for destruction of environmental contaminants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 55, p. 426–454, 2016.
- SILVA, T. F. C. V.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Scale-up and cost analysis of a photo-Fenton system for sanitary landfill leachate treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 283, p. 76–88, 2016.

STEPHENSON, D. O.; PATTERSON, M. G.; FAIRCLOTH, W. H.; LUNSFORD, J. N. Weed management with fomesafen preemergence in glyphosate-resistant cotton. *Weed Technology*, v. 18, n. 3, p. 680–686, 2004.

TAYLOR, P. Influence of Fenton Reagent Oxidation on Mineralization and Decolorization of Municipal Landfill Leachate. *Science and Health*, v. 45, n. 12, p. 692–698, 2016.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. *Caderno Temático*, v. 3, n. 1, p. 83, 2004.

TERNES, T. A.; STÜBER, J.; HERRMANN, N.; MCDOWELL, D.; RIED, A.; KAMPMANN, M.; TEISER, B. Ozonation: A tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater. *Water Research*, v. 37, n. 8, p. 1976–1982, 2003.

TONG, S. P.; SHI, R.; ZHANG, H.; MA, C. A. Kinetics of Fe₃O₄-CoO/Al₂O₃ catalytic ozonation of the herbicide 2-(2,4-dichlorophenoxy) propionic acid. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, n. 1, p. 162–167, 2011.

TORRES, A. C.; NAGATA, R. T.; FERL, R. J.; BEWICK, T. A.; CANTLIFFE, D. J. In vitro Assay Selection of Glyphosate Resistance in Lettuce. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, v. 124, n. 1, p. 86–89, 1999.

UEMURA, T.; SHIBATA, N.; YAMAGUCHI, H.; YASUKAWA, T. **Short-wavelength III-V LEDs and their applications**. Proceedings of SPIE 2003. Disponível em: <<http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.476560>>. Acesso em: 7 abr. 2017

VAISHNAVE, P.; KUMAR, A.; AMETA, R.; PUNJABI, P. B.; AMETA, S. C. Photo oxidative degradation of azure-B by sono-photo-Fenton and photo-Fenton reagents. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 7, n. 6, p. 981–985, 2014.

VILAR, D. S.; CARVALHO, G. O.; PUPO, M. M. S.; AGUIAR, M. M.; TORRES, N. H.; AMÉRICO, J. H. P.; CAVALCANTI, E. B.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; LEITE, M. S.; FERREIRA, L. F. R. Vinasse degradation using *Pleurotus sajor-caju* in a combined biological – Electrochemical oxidation treatment. *Separation and Purification Technology*, v. 192, p. 287–296, 2018.

VILAR, V. J. P.; SILVA, T. F. C. V.; SANTOS, M. A. N.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R. Evaluation of solar photo-Fenton parameters on the pre-oxidation

of leachates from a sanitary landfill. *Solar Energy*, v. 86, n. 11, p. 3301–3315, 2012.

WANG, M.; ZHANG, G.; QIU, G.; CAI, D.; WU, Z. Degradation of herbicide (glyphosate) using sunlight-sensitive MnO₂/C catalyst immediately fabricated by high energy electron beam. *Chemical Engineering Journal*, v. 306, p. 693–703, 2016a.

WANG, S.; SEIWERT, B.; KÄSTNER, M.; MILTNER, A.; SCHÄFFER, A.; REEMTSMA, T.; YANG, Q.; NOWAK, K. M. (Bio)degradation of glyphosate in water-sediment microcosms - A stable isotope co-labeling approach. *Water Research*, v. 99, n. 1, p. 91–100, 2016b.

WANG, S.; ZHONG, D.; QU, G.; NING, P.; QUAN, J.; CHEN, X. Degradation of Phenol in Wastewater with Ozone Produced by Self-design Ozone Generator. *EDP Sciences*, v. 2, p. 82, 2016c.

WANG, T.; REN, J.; QU, G.; LIANG, D.; HU, S. Glyphosate contaminated soil remediation by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma and its residual toxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 320, p. 539–546, 2016d.

WANG, W.-Y.; KU, Y. Photocatalytic degradation of Reactive Red 22 in aqueous solution by UV-LED radiation. *Water Research*, v. 40, n. 12, p. 2249–2258, jul. 2006.

YANG, J.; LI, J.; ZHU, J.; DONG, Z.; LUO, F.; WANG, Y.; LIU, H.; JIANG, C.; YUAN, H. A novel design for an ozone contact reactor and its performance on hydrodynamics, disinfection, bromate formation and oxidation. [s.l: s.n.]. v. 328

YANG, X.; WANG, F.; BENTO, C. P. M.; XUE, S.; GAI, L.; DAM, R. VAN; MOL, H.; RITSEMA, C. J.; GEISSEN, V. Short-term transport of glyphosate with erosion in Chinese loess soil — A flume experiment. *Science of The Total Environment*, v. 512, p. 406–414, 2015.

YUAN, X.; YAN, X.; XU, H.; LI, D.; SUN, L.; CAO, G.; XIA, D. Enhanced ozonation degradation of atrazine in the presence of nano-ZnO: Performance, kinetics and effects. *Journal of Environmental Sciences*, p. 1–11, 2017.

ZAZO, J. A.; CASAS, J. A.; MOHEDANO, A. F.; RODRIGUEZ, J. J. Semicontinuous Fenton oxidation of phenol in aqueous solution. A kinetic study. *Water Research*, v. 43, n. 16, p. 4063–4069, 2009.

ZENG, Z.; ZOU, H.; LI, X.; AROWO, M.; SUN, B.; CHEN, J.; CHU, G.; SHAO, L. Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed.

Chemical Engineering Journal, v. 229, p. 404–411, 2013.

ZHANG, Y.; SELVARAJ, R.; SILLANPÄÄ, M.; KIM, Y.; TAI, C. W. The influence of operating parameters on heterogeneous photocatalytic mineralization of phenol over BiPO₄. *Chemical Engineering Journal*, v. 245, p. 117–123, 2014.

ZHOU, S.; BU, L.; SHI, Z.; BI, C.; YI, Q. A novel advanced oxidation process using iron electrodes and ozone in atrazine degradation: Performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, v. 306, p. 719–725, 2016.

APÊNDICE A

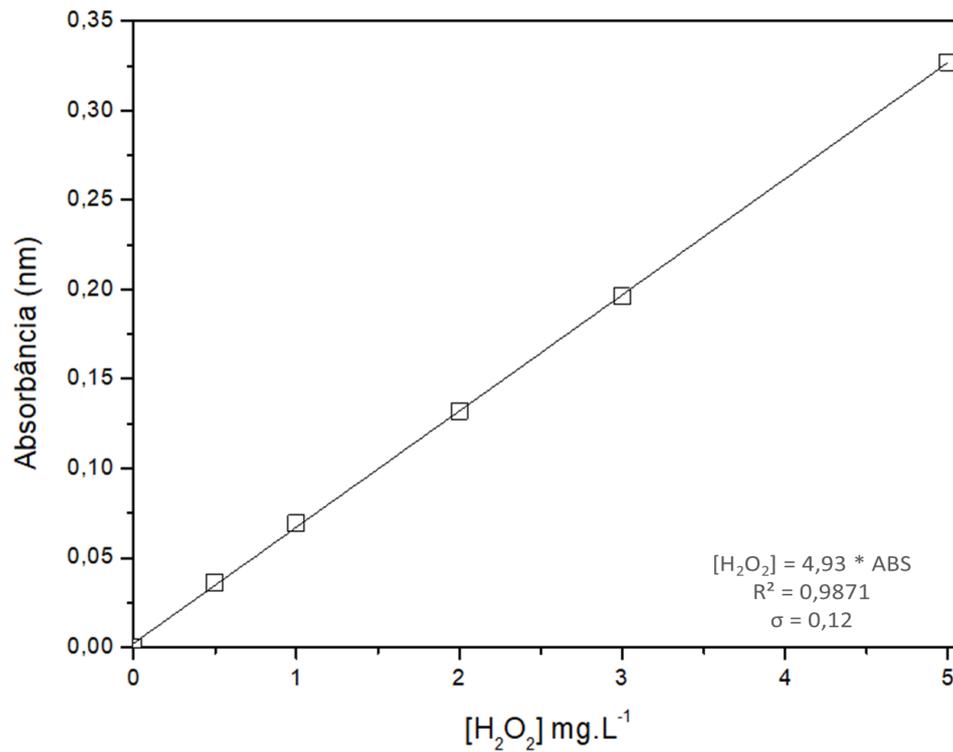


Figura A1: Curva de calibração para análise do peróxido de hidrogênio residual.

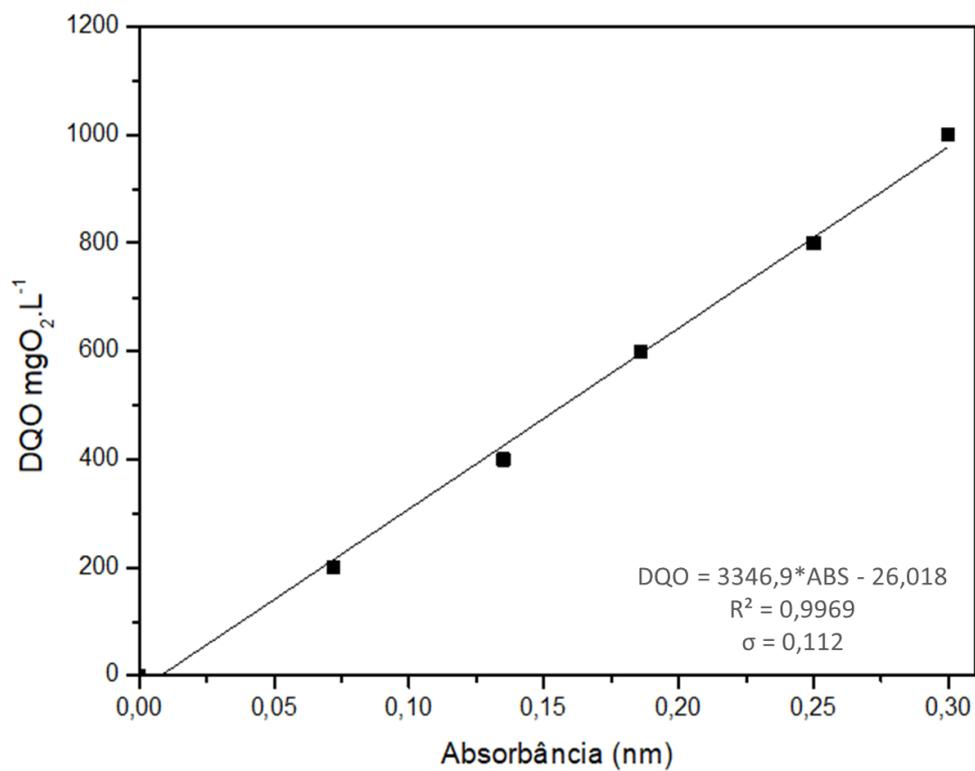


Figura A2: Curva de calibração para análise da DQO.

APÊNDICE B

Tabela B1: Planilha dos cálculos para o custo de cada processo.

Custo dos Reagentes				Custo energético (U\$.h ⁻¹)		Custo total		
Processos	Reagente	Custo (U\$)	Custo da quantidade utilizada (U\$)	Processo	Custo (U\$)	Reagentes (U\$)	U\$.200 ⁻¹ .mL ⁻¹	U\$.m ⁻³
PO e POFF	NaOH	U\$ 65,35 (1 kg)	0,101	PO	0,052	0,101	0,153	763,897
PFF	HCl	U\$ 65,03 (1 L)	0,021	PO intermitente	0,026	0,101	0,127	635,047
POFF			0,001	PFF	0,004	0,035	0,038	191,143
PFF	H ₂ O ₂	U\$ 99,40 (1 L)	0,012	POFF	0,030	0,116	0,146	729,763
PFF	Fe ₂ SO ₄	U\$ 30,06 (1 kg)	0,002	Fenton	3,07E-05	0,110	0,110	550,500
Dólar (06/02/2018)					3,2596			

Onde:

PO – Processo de ozonização

PO cíclico – Processo de ozonização intermitente

Fenton – Processo Fenton

PFF – Processo foto-Fenton

POFF – Processo de ozonização intermitente seguido de processo foto-Fenton