



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I- CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA- CCT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**

MILENA D ARC SANTOS FERREIRA

**TRATAMENTO DE ÁGUA SINTÉTICA CONTAMINADA POR GLIFOSATO
UTILIZANDO FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA**

**CAMPINA GRANDE- PB
2022**

MILENA D'ARC SANTOS FERREIRA

**TRATAMENTO DE ÁGUA SINTÉTICA CONTAMINADA POR GLIFOSATO
UTILIZANDO FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA**

Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia) apresentado a Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba como requisito parcial a obtenção de título de Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima

**CAMPINA GRANDE -PB
2022**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

F383t Ferreira, Milena Darc Santos.
Tratamento de água sintética contaminada por glifosato utilizando fotocatalise homogênea [manuscrito] / Milena Darc Santos Ferreira. - 2022.
41 p. : il. colorido.

Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia , 2022.
"Orientação : Prof. Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima ,
Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

1. Agrotóxicos. 2. Planejamento fatorial. 3. Processos oxidativos. 4. Agroindústria. 5. Tratamento de água. I. Título

21. ed. CDD 628.1

MILENA D'ARC SANTOS FERREIRA

**TRATAMENTO DE ÁGUA SINTÉTICA CONTAMINADA POR GLIFOSATO
UTILIZANDO FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA**

Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia)
apresentado a Coordenação do Curso de
Engenharia Sanitária e Ambiental da
Universidade Estadual da Paraíba como
requisito parcial a obtenção de título de
Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Aprovada em: 18/07/2022.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Carlos Antônio Pereira de Lima (Orientador)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dra. Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dra. Keila Machado de Medeiros
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB)

Não há exemplo maior de dedicação do que o da nossa família. À minha querida família, que tanto admiro, dedico o resultado do esforço realizado ao longo deste percurso. DEDICO

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradecer ao Pai Celestial por toda força para superar cada obstáculo até esse momento, o sentimento é de gratidão e o livro de mórmon que deixa explícito toda a sua maestria em nossa vida “Gratidão é um sentimento de agradecimento pelas bênçãos ou pelos benefícios que recebemos. Se cultivarmos uma atitude de gratidão, é mais provável que sejamos felizes e espiritualmente fortes’.

A minha mãe Jussara Magda por ser minha companheira de vida, e ser meu maior exemplo de vida e sempre estar me apoiando, essa força foi essencial para que eu não desistisse da minha jornada, essa conquista também é sua. Ao meu pai Weslei Ferreira sou grata por ter um exemplo de pessoa trabalhadora, que nunca desiste e sempre me apoiou em todas as escolhas. Agradeço também a minha vó Joana Darc mesmo longe sempre me apoiou e me incentivou a ir atrás de todos meus sonhos. Meus irmãos Juan e Kauan por sempre torcerem por mim e por sempre tirar um sorriso de mim, mesmo em momentos de tensão e cansaço. Em memória dedico esse TCC também ao meu avô Jesualdo Ferreira que lutou o bom combate e agora está no plano celestial, obrigada por todos os ensinamentos, mesmo o senhor não estando mais presente, consegui me formar e sei que aonde estiver estará feliz com isso.

Agradeço ao meu orientador Carlos por sua dedicação e paciência durante o projeto, seus conhecimentos fizeram grande diferença no resultado final deste trabalho, e agradeço por toda orientação e confiança nessa jornada.

Agradeço a professora Gilvânia por toda confiança durante todos esses anos, foram quase 3 anos sob orientação durante o curso, a sua dedicação foi simplesmente marcante na minha trajetória acadêmica e aprendi muito com a senhora e esses ensinamentos levarei para vida.

Em toda trajetória na graduação não poderia de deixar de agradecer a professora Márcia Ramos Luiz por toda ajuda durante todo esse tempo, e também por sempre me incentivar e me aconselhar nos momentos que mais precisava.

Em especial gostaria de agradecer a todos os professores do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental por todo conhecimento e dedicação repassado durante todos estes anos, vocês são fundamentais não apenas para formar futuros profissionais e sim para formar melhores indivíduos.

Nesse tempo de graduação, com todos os perrengues eu não aguentaria se não tivesse amigos incríveis nessa jornada, vocês foram incríveis para essa trajetória. A minha amiga Júlia que há mais de 12 anos está em minha vida e por ironia do destino entramos no mesmo curso obrigada por estar comigo em todos os momentos e conseguimos terminar essa jornada juntas, nem nos melhores sonhos isso teria sido tão perfeito, e durante o curso pessoas maravilhosas deixaram essa trajetória ainda mais interessante e inesquecível todo meu agradecimento a Manu, Jesielly, Wellem, Andréia, Khelvyn, Raíssa Menezes, João, Alicya, Jefferson, Áurea, Danielly. E as pessoas com quem convivi ao longo desses anos de curso, que me incentivaram e que certamente tiveram impacto na minha formação acadêmica.

Por último, quero agradecer também à Universidade Estadual da Paraíba -UEPB e todo o seu corpo docente.

*“Nossa maior fraqueza é a desistência.
caminho mais certo para o sucesso é sempre
tentar apenas uma vez mais.”*

(Thomas Edison)

RESUMO

O rápido crescimento da população mundial exige a produção completa de alimentos para manter a saúde e o estilo de vida humana. A alta produtividade e lucratividade dos agronegócios é alcançada por meio da adoção de substâncias químicas que eliminam microrganismos que causam disfunção da vida vegetal e animal e otimizadores para o crescimento celular. Neste caso, destaca-se o uso de um defensivo agrícola denominado glifosato. Essa substância é conhecida como contaminante persistente que requer soluções alternativas e limpas para sua eliminação. Portanto, o presente estudo utilizou o sistema H_2O_2/UV no tratamento de água realizado com concentração específica de $0,5 \text{ mg. L}^{-1}$ de Glifosato, visando sua única remoção associada a variações de temperatura e intensidade energética. O experimento foi direcionado à formação de um plano fatorial do tipo DCC. Todo o experimento durou 60 minutos, utilizando três lâmpadas UV com potência média de 150W, e um total de 7 litros de água. As ferramentas matemáticas utilizadas foram Statistics 10 e Excel, o que levou a análises que evidenciaram a necessidade de ajustes dos modelos para melhorar a predição e o consequente aumento dos índices de degradação do herbicida. Foi possível constatar que a temperatura utilizada influenciou diretamente no processo, pois de maneira geral, em temperaturas superiores em torno de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ocorreu um aumento na degradação do herbicida. Além disso, quanto maior a T ($^\circ\text{C}$) e a intensidade das lâmpadas do reator de 150 W, maior foi a degradação do herbicida, chegando a uma eficiência de 100%. Portanto, a combinação de conhecimentos práticos e aplicações da Indústria 4.0 pode ampliar muito o acesso e uso do sistema H_2O_2/UV para o público em geral, e assim garantindo uma água com parâmetros adequados para consumo humano.

Palavras-chave: Agrotóxicos; Agroindústria; Processos Oxidativos; Planejamento Fatorial; Tratamento de água.

ABSTRACT

The rapid growth of the world population requires complete food production to maintain human health and lifestyle. The high productivity and profitability of agribusinesses is achieved through the adoption of chemical substances that eliminate microorganisms that cause dysfunction of plant and animal life and optimize cell growth. In this case, the use of a pesticide called glyphosate stands out. This substance is known as a persistent contaminant that requires alternative and clean solutions for its elimination. Therefore, the present study used the H₂O₂/UV system in water treatment performed with a specific concentration of 0.5 mg. L⁻¹ of Glyphosate, aiming its unique removal associated with temperature and energy intensity variations. The experiment was directed to the formation of a factorial plan of the DCC type. The whole experiment lasted 60 minutes, using three UV lamps with an average power of 150W, and a total of 7 liters of water. The mathematical tools used were Statistics 10 and Excel, which led to analyses that showed the need for model adjustments to improve prediction and the consequent increase in herbicide degradation rates. It was possible to see that the temperature used directly influenced the process, because in general, at higher temperatures around 50 °C there was an increase in herbicide degradation. Furthermore, the higher the T (°C) and the intensity of the lamps in the 150 W reactor, the greater the degradation of the herbicide was, reaching an efficiency of 100%. Therefore, the combination of practical knowledge and Industrial 4.0 applications can greatly expand the access and use of the H₂O₂/UV system to the general public, and thus ensuring water with proper parameters for human consumption.

Keywords: Pesticides; Agroindustry; Oxidative Processes; Factorial Planning; Water Treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fórmula estrutural do Glifosato	16
Figura 2- Sistema de Processos Oxidativos	19
Figura 3- Representação estrutural da molécula H ₂ O ₂	21
Figura 4- Rota de degradação do Glifosato	22
Figura 5 – Sistema Fotocatalítico	24
Figura 6 – Reator com componentes eletrônicos	25
Figura 7- Processo de combinações com reagentes	28
Figura 8- Amostra de alíquotas após adição de reagentes	29
Figura 9 – Gráfico de Pareto para efeitos padronizados.	32
Figura 10- Gráfico de Contorno na degradação do Glifosato	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Temperatura e Potência de lâmpadas UV	26
Tabela 2 -Matriz de experimento	26
Tabela 3- Determinação de Parâmetros.	27
Tabela 4- Resultados dos experimentos	31
Tabela 5- Resultados da ANOVA dos experimentos.	.33
Tabela 6- Valores Críticos	34
Tabela 7 – Orçamento do sistema de baixo custo	41

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1	GLIFOSATO	15
3.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)	18
3.2.2	Sistema H ₂ O ₂ /UV	20
4	METODOLOGIA	24
4.1	LOCALIDADE DA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS	24
4.2	DESCRIÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL	24
4.3	DESCRIÇÃO DOS EXPERIMENTOS	25
4.3.1	Planejamento experimental fatorial DCC (2 ^K)	25
4.3.2	Parâmetros analisados e métodos	26
4.3.3	Cuidados com a vidraria	29
4.3.4	Técnicas Experimentais	29
4.4	Reator	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
6	CONCLUSÃO	35
	REFERÊNCIAS	36
	ANEXO A – PLANILHA DE CUSTO	41

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores consumidores de agrotóxicos, e esse comportamento faz com que os agrotóxicos sejam a segunda maior causa de contaminação da matriz hídrica no Brasil, pois o solo contaminado é o processo carreador dos agrotóxicos por lixiviação e infiltração em águas superficiais e subterrâneas, respectivamente. A adição de agrotóxicos à água pode ter efeitos deletérios sobre a flora e fauna aquáticas e pode ter um duplo efeito cumulativo, tornando a alimentação dos peixes uma ameaça potencial à saúde humana, além de potencialmente contaminar os pontos das culturas a jusante irrigados por essas águas (ZACARIAS et al., 2017)

O glifosato (N-(fosfonometil) glicina), desenvolvido na década de 1970 e introduzido pela primeira vez no mundo como herbicida em 1971, é um herbicida não seletivo, sistêmico, pós-emergente, com rápida absorção, é apresentada como a maior molécula de herbicida por participação de mercado mundial, com mais de 150 marcas comercializadas em mais de 119 países e registradas para mais de cem culturas (HARTZLER, 2006; TONI et al., 2006). O glifosato é um importante herbicida devido à sua alta capacidade de transporte nas plantas e controle eficaz, rápida inativação no solo e baixa toxicidade para animais e manipuladores de produtos (FRANZ et al. al, 1997; AMARANTE JÚNIOR et al) et al. al 2002).

Para o glifosato, a principal via de dissipação na água é através da degradação microbiana e da ligação aos sedimentos. Em relação aos efeitos em organismos aquáticos, um estudo de Tate et al. (2000) confirmaram que caramujos aquáticos (*Pseudosuccinae columella*) aumentaram a postura de ovos e o teor de aminoácidos nos tecidos quando expostos a herbicidas que eram mais estimulantes do que prejudiciais à reprodução. Este herbicida pode causar danos ao equilíbrio dos ecossistemas aquáticos, como alterações prejudiciais na fisiologia animal, como mutações enzimáticas prejudiciais que reduzem a taxa de sobrevivência dos organismos. Esses estudos sugerem que os humanos podem apresentar desequilíbrios fisiológicos ao beber água contaminada com glifosato.

Em seres humanos, a presença do Glifosato em seus organismos provocará desordens como o Transtorno do Déficit de Atenção com Hiperatividade (TDAH), autismo, mal de Alzheimer e Parkinson, doenças nos rins, diferentes formas de câncer, abortos, além de diferentes desordens ao nível de tecidos dermatológicos e respiratórios. À medida que o problema vem à tona, surge a necessidade de pesquisar e implementar técnicas alternativas e de limpeza para degradar o glifosato em matrizes de água. Uma opção valiosa é o uso de

processos oxidativos avançados (POA) capazes de degradar poluentes químicos persistentes e da matriz hídrica por meio de reações oxidativas (LOPES et al., 2018; ZHAN et al., 2018).

A aplicação do sistema H_2O_2/UV ocorre em dispositivos denominados reatores e a eficácia do tratamento da água é condicionada por ajustes de fatores físico-químicos. A associação de conhecimentos e elementos físicos da indústria 4.0 poderá ampliar consideravelmente o acesso e a utilização do reator fotocatalítico ao grande público, pois torna-se possível a construção com configurações prontas e de fácil manipulação por pessoas que não sejam atuantes da área de aplicação de tratamentos avançados de água e assim permitindo que a água obtenha os parâmetros exigidos para reuso e posteriormente para consumo humano.

2 OBJETIVOS

Aplicar o tratamento de água sintética com formulações comerciais de glifosato através do sistema UV/H₂O₂.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar mensurações físico-químicas das amostras antes e depois do tratamento.
- Verificar a influência de parâmetros como pH, intensidade luminosa, temperatura da água, concentrações de Glifosato comercial e H₂O₂.
- Alcançar uma degradação completa do Glifosato presente na água.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

O crescimento socioeconômico e populacional atualmente apresenta, simultaneamente, um impacto significativo no substrato ambiental devido à produção e liberação mais intensa de novos poluentes persistentes sob manejo convencional. A matriz hídrica representa um dos maiores condicionantes da vida animal, visto que é vital a vida humana pela necessidade de consumo de água potável e pela oferta de recursos hídricos para a produção rural e industrial (FENG et al., 2020). Nas mais diversas sociedades, o acesso a quantidades adequadas de alimentos de alta qualidade é condição para o bem-estar individual. A produção de alimentos de origem vegetal é realizada pelo setor agropecuário, que faz parte do agronegócio, tendo como premissa básica a implantação de um negócio com alta rentabilidade.

Até recentemente, o crescimento significativo da população mundial exige uma alta produtividade no setor agrícola. Essa condição pode ser atendida usando recursos como pesticidas para eliminar ou controlar distúrbios negativos às culturas vegetais. Uma importante classe de agrotóxicos é denominada de glifosato, e seu símbolo relevante no Brasil e no mundo. (JUNQUEIRA e BEZERRA, 2018; SANTANA, LIMA e TAVARES, 2019). Entre os poluentes persistentes, uma categoria marcante que se destaca nos setores de estilo de vida e produção contemporânea é a dos agrotóxicos.

3.1 GLIFOSATO

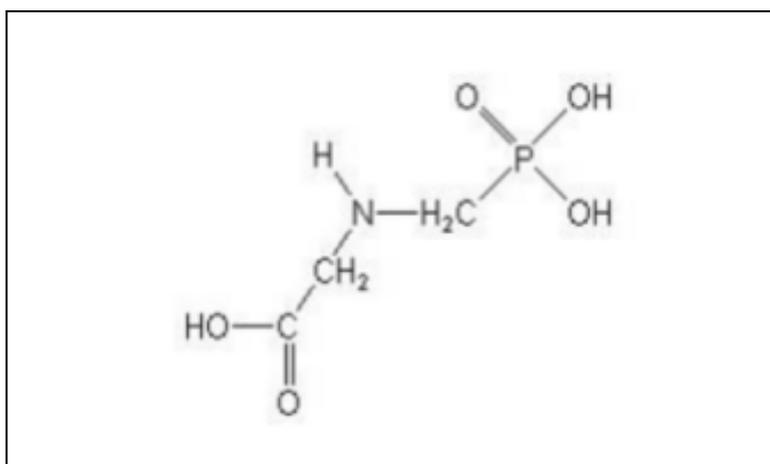
De acordo com a Lei N 7.802 de 11 de julho de 1989, agrotóxicos etc. são definidos como produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, utilizados no setor de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, pastagens, proteção de florestas nativas ou estabelecidas, e outros ecossistemas e ambientes urbanos, aquáticos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou fauna para protegê-los de substâncias e produtos considerados nocivos ou utilizados como desfolhantes, dessecantes, irritantes e inibidores de crescimento.

O glifosato foi desenvolvido pela empresa norte-americana em 1974, com a nomenclatura N-fosfonometilglicina e o herbicida não seletivo amplamente utilizado pelos amadores em ambientes domésticos para fins paisagísticos especialmente em áreas urbanas, bem como em atividades produtivas em empresas do setor agrícola principalmente áreas rurais. Utilizado na agricultura como meio de inibir a ação da enzima sintase, presente em plantas daninhas, que prejudica a produção do glifosato ganhou presença mundial desde então, é

considerado um dos herbicidas mais vendidos do mundo, responde por aproximadamente 60% do mercado de herbicidas não seletivos e responde por um total de US\$ 1, 2 bilhões por ano com vendas de produtos (BENBROOK, 2016).

O herbicida glifosato, com fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$, é classificado como organofosfato, e na forma de sal isopropilamônio, apresenta-se com um grupo $(CH_3)_2CHNH_3^+$ ligado. Apresenta-se solúvel em água, em condições ambientes (12 g. L^{-1} em 25°C) e praticamente insolúvel em solventes orgânicos. O glifosato é usualmente formulado como um sal de ácido de glifosato desprotonado e um cátion, como isopropilamina ou trimetilsulfônio.

Figura 1- Fórmula estrutural do glifosato



Fonte: ANVISA, (2010).

O glifosato é vendido em concentrações de 48% (m. v^{-1}) e as doses aplicadas são em torno de 5 (L. há^{-1}). No Brasil, esse herbicida é formulado com diferentes sais, como o sal potássico, sal de isopropilamina e o sal de amônio (RODRIGUES e ALMEIDA, 2005). É indicado no controle de ervas daninhas anuais e perenes, monocotiledôneas ou dicotiledôneas, em culturas de arroz irrigado, cana-de-açúcar, café, citros, maçã, milho, pastagens, soja (plantio direto ou indireto), fumo, uva e soqueira em cana-de-açúcar. É indicado, ainda, para as culturas de ameixa, banana, cacau, nectarina, pêra, pêsego, seringueira e plantio direto do algodão (AMARANTE JÚNIOR et al., 2002)

O composto funde a 200°C , possui densidade aparente de $0,5 \text{ g.cm}^{-3}$ e apresenta-se estável na presença de luz em até temperaturas superiores 60°C , tem a sua aplicação com predominância do modo de pulverização, havendo absorção nas plantas através das folhas e caulículos novos. A forma usual de aplicação do Glifosato é por pulverização nas culturas terrestres com conseqüente contaminação do solo. A inserção desse agrotóxico na matriz hídrica ocorrerá pelos fenômenos de percolação e lixiviação, especialmente após ou durante a

ocorrência de precipitações pluviométricas que resultarão nas contaminações de águas subterrâneas e/ou superficiais (VAN BRUGGEN et al., 2018; ESPINOZA-MONTERO, 2022).

A baixa seleção de herbicidas exacerba o dano porque a atividade extensiva permite danos ambientais, erradicação de plantas, bactérias e outros microrganismos que servem ou produzem alimentos orgânicos para um ecossistema específico (MEFTAUL et al., 2020). O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão que regulamenta as concentrações máximas dos agrotóxicos nas matrizes ambientais, com relação ao glifosato a normativa técnica reguladora da concentração máxima na matriz hídrica é a Resolução N° 357 de março de 2005. A referida resolução estabelece que os limites máximos de concentração de glifosato em águas doces de classes 1 e 2 sejam de 65 ($\mu\text{g. L}^{-1}$) e nas de classe 3 sejam de 280 ($\mu\text{g. L}^{-1}$). Recentemente a Anvisa, através da Portaria de Consolidação do Anexo XX, definiu que o valor máximo permitido (VMP) de Glifosato, somado ao seu metabólito ácido aminometilfosfônico (AMPA), é de 0,5 (mg. L^{-1}) de água.

A presença de Glifosato em mananciais é uma realidade presente em diversas localidades, como pode ser verificado nas informações a seguir:

- A pesquisa realizada por Osten e Dzul-Caamal (2017) verificou a presença de Glifosato em águas subterrâneas, águas superficiais utilizadas para consumo humano e em amostras biológicas de urina de pessoas ligadas aos processos produtivos em 11 comunidades rurais. O estudo foi realizado no município denominado Hopelchén localizado no estado de Campeche no México. Como resposta investigativa da mensuração do Glifosato nas amostras de água e de urina foram identificadas concentrações máximas de 1,42 ($\mu\text{g. L}^{-1}$) e 0,47 ($\mu\text{g. L}^{-1}$) em águas subterrâneas e urina, respectivamente;
- Primost (2017) avaliaram a contaminação por glifosato e AMPA na região dos Pampas na Argentina a partir de amostras de solo, águas superficiais e subterrâneas. A água superficial foi a matriz hídrica com maior contaminação apresentando valores máximos de 1,80 e 1,90 ($\mu\text{g. L}^{-1}$) de glifosato e AMPA, respectivamente.
- Silva-Madera et al. (2021) estudaram a contaminação hídrica por defensivos agrícolas utilizados na Cienega da região de Jalisco no México. Foram analisadas um total de 51 amostras em 7 pontos

distribuídos numa área formada por 119 fazendas. Obteve-se como resposta da análise amostral a presença de glifosato nas águas superficiais em valores de concentração variando de 56,96 a 510,46 (ppb)

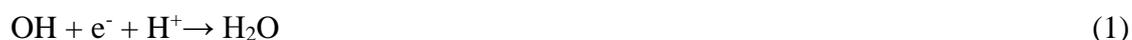
Em 2015, a Organização Mundial da Saúde (OMS) realizou estudos sobre vários pesticidas, incluindo o glifosato, e os classificou como "provavelmente cancerígenos para humanos". A OMS revisou a literatura de pesquisa científica que encontrou resíduos de glifosato no solo e na água que são tóxicos para macro e microrganismos, os efeitos na formação de bactérias e os potenciais efeitos negativos na saúde humana, animal e vegetal.

3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

A eficácia dos Processos Oxidativos Avançados já é importante evolução graças à continuação da pesquisa sobre esta tecnologia em vários contextos poluição, que permite a formação de compostos químicos que controlam a poluição impurezas testadas e adicionadas a esses métodos etiquetam eficiência de redução de eficiência nos impactos ambientais. POAs são usados de forma mais eficaz para remover poluentes recalcitrantes, ou usado como medida de precaução para converter poluentes tornam-se compostos de cadeias curtas, o que os torna tratáveis métodos comuns.

O Processo de Oxidação Avançado (POA) baseia-se na geração de radicais livres, em especialmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Este radical livre tem alto poder oxidativo e pode promover degradação de vários compostos contaminantes em minutos (HIRVONEN et al., 1996; NOGUEIRA E JARDIM, 1998; SILVA, 2007; VINODGOPAL et al., 1998).

Os radicais hidroxila reagem rápida e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos diferentes maneiras, como adicionando ligações duplas ou extraindo átomos de hidrogênio e moléculas orgânicas alifáticas (SOUZA et al., 2010; TIBURTIUS e PEALTA-ZAMORA, 2004). O resultado dessas reações é a formação de radicais livres orgânicos que reagem com o oxigênio, resultando em uma série de reações de degradação, que produzem substâncias inofensivas como CO_2 e H_2O (eq. 1) (SAFARZADEH-AMIRI et al., 1997).



Algumas classificações podem ser utilizadas na pesquisa de POA, pode-se ter a radiação ultravioleta (UV) foi utilizada como critério de agrupamento. chegar o processo de absorção de energia ultravioleta, usará o nome do fotoquímico E aqueles que não absorvem a energia UV serão chamados de não fotoquímicos. Os métodos fotoquímicos serão classificados de acordo

com seu estado físico os componentes do processo aplicados no reator, no mesmo estado físico, são chamados de Fotocatálise homogênea, por exemplo, solução de efluente homogênea como Peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio ou uma combinação dos dois estão no reator e expostos a Radiação UV.

Os radicais hidroxila são geralmente formados por reações resultantes da combinação de oxidantes com radiação ultravioleta (UV), como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou luz visível (Vis), e catalisadores como íons metálicos ou semicondutores (NOGUEIRA et al., 2007). Os POA pode ser dividida em sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos, como na Tabela 1 (SOUZA, 2010).

Figura 2. Sistemas de Processos Oxidativos Avançados

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O_3/UV	Fotocatálise Heterogênea ($TiO_2/O_2/UV$)
	H_2O_2/UV	
	$O_3/H_2O_2/UV$	
	Foto-Fenton	
Sem irradiação	O_3/HO	$O_3/catalisador$
	O_3/H_2O_2	
	Reativo de Fenton	

Fonte: SOUZA, (2010).

Outros benefícios podem ser destacados com o uso de POAs, como: 1- Combinação com outros processos nas fases de pré ou pós-tratamento, 2- Forte poder oxidante; 3-Quantidade total de poluentes minerais e oxidação completa de espécies inorgânicas; 4-Oportunidades de tratamento de compostos refratários; 5- Decomposição de reagentes utilizados como oxidantes em produtos de pequeno impacto ao meio ambiente; 6-Condições ambientais de operação de temperatura e pressão (ORTIZ et al., 2019).

O uso do POA ocorre em um dispositivo físico chamado reator substâncias fotoquímicas classificadas de acordo com sua estrutura física, como:1-batelada, 2-hélice em torno da fonte de luz, 3-leito fixo, 4-reator anular, 5-placa plana, 6-chicana ou labirinto, 7-tubular, 8-membrana, 9-modular, 10-disco giratório. Vale ressaltar que todos os tipos citados possuem variações na construção e operação, aumentando o número de opções de dispositivos disponíveis para desenvolvimento (GOGATE e PANDIT, 2004).

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido amplamente estudados devido ao seu potencial como alternativas ou complementos aos processos convencionais de tratamento de efluentes (Melo et al., 2009). Os POAs demonstraram ser úteis no tratamento de águas residuais devido à sua forte capacidade de oxidar quase todos os poluentes orgânicos. Essa capacidade se deve à formação de HO •, a segunda espécie mais oxidante depois do flúor. (Agulló-Barceló et al., 2013).

3.2.2 Sistema H₂O₂/UV

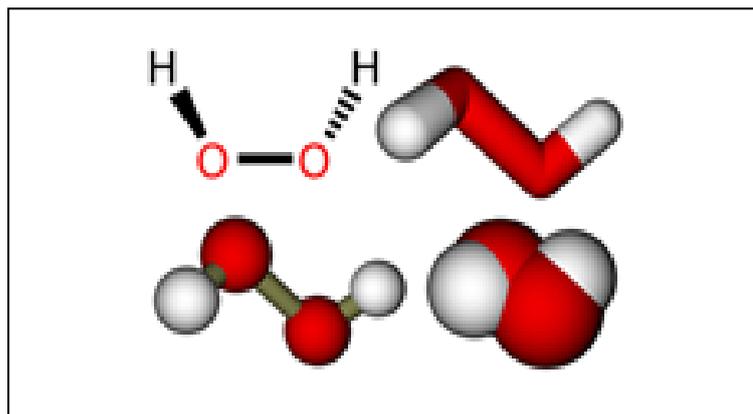
- PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H₂O₂)

O uso combinado de diferentes POAs proporcionou melhor remoção de contaminantes em comparação com aplicações individuais. Isto é principalmente devido ao aumento da taxa de geração de radicais livres com a associação do peróxido de hidrogênio com a radiação ultravioleta é um exemplo dessa associação que tem sido amplamente utilizada no tratamento de efluentes industriais.

Primeira comercialização de H₂O₂ data de 1800, e sua produção global está aumentando a cada ano. No campo industrial, é indicado para processos de branqueamento nas áreas têxtil, papelera, celulósica, alimentícia e farmacêutica. H₂O₂ pode ser usado sozinho ou em combinação. De forma isolada, o controle de odor como oxidação de sulfeto de hidrogênio, controle de corrosão, cloro residual, tiosulfato, destruição de sulfeto e sulfito, redução da demanda química e bioquímica de oxigênio pode ser alcançado. O Peróxido de Hidrogênio é utilizado em Estações de Tratamento de Água (ETA), em procedimentos de floculação e/ou precipitação (oxidação e melhorar o desempenho de floculantes inorgânicos) e tratamento biológico no processo de desinfecção e inibição do crescimento bacteriano (KOPPENOL, 2016; WANG et al., 2017; PEDZIWIATR et al., 2018).

Peróxido de hidrogênio vem como uma solução transparente e incolor que pode ser misturada com água em qualquer proporção. Em altas concentrações, tem um odor levemente pungente ou ácido. A massa molar é 34,02 g.mol⁻¹. E não é inflamável em nenhuma concentração. É um oxidante melhor que o cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Embora altamente reativo, o H₂O₂ é um metabólito natural em muitos organismos e, quando decomposto, produz oxigênio molecular e água (JARDIM e CANELA, 2004; KOPPENOL, 2016; YAZICI, 2017; ARKEMA, 2019). A seguir a ilustração 3 irá demonstrar a representação molecular do peróxido de hidrogênio.

Figura 3- Representação estrutural da molécula de H₂O₂.

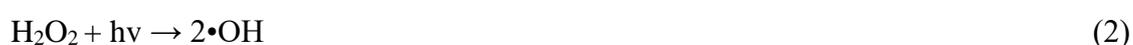


Fonte: Fogaça (2020).

- **Mecanismo geral do Sistema H₂O₂/UV**

Esse é um dos POAs mais populares e sistema de aprendizagem H₂O₂ / UV tem tratamento de água eficaz e poluição por poluição ambiental. O desenvolvimento de tratamento do sistema H₂O₂ / UV inclui luz ultravioleta e peróxido de hidrogênio na formação de radicais hidroxila por captura direta de H₂O₂ e em resposta à oxidação de moléculas orgânicas por •OH (AHMED et al., 2017; WANG et al. 2019; ZHUAN, 2019).

A fotólise do H₂O₂ consiste na quebra da molécula de H₂O₂ por fótons com energia superior à da ligação O-O (48,5 kcal.mol⁻¹), este mecanismo produz quantitativamente dois radicais hidroxila por cada molécula de H₂O₂ (LIAO e GUROL, 1995; ORTIZ et al., 2019).



As reações de oxidação promovidas pelo OH em poluentes orgânicos podem levar à conversão total em CO₂ e H₂O (LIAO e GUROL, 1995; DENG e ZHAO, 2015; HWANG et al., 2020). A reação de oxidação de radicais livres a moléculas orgânicas pode ser descrita como:

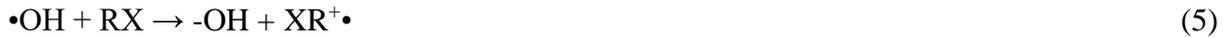
Abstração de Hidrogênio



Adição a ligações insaturadas



Transferências de elétrons

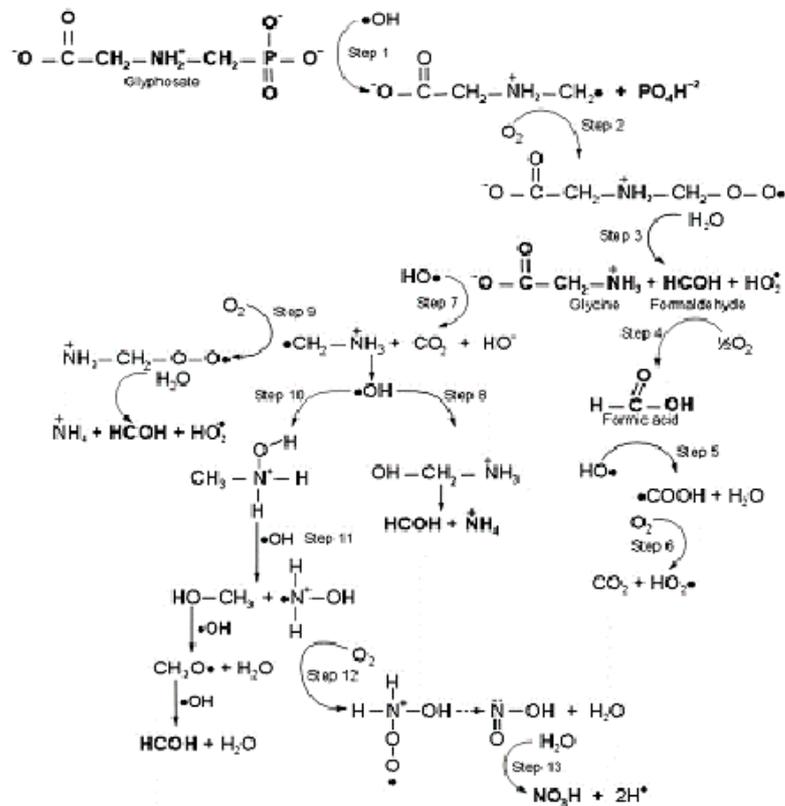


Segundo GUPTA, ALI e SAINI (2006) as principais variáveis condicionantes de eficácia do tratamento com o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ são: a) Concentração inaugural do H_2O_2 ; b) Intensidade e modelo de lâmpada UV; c) Tempo de operação do sistema d) pH; e) Formato da uniformidade de tratamento; f) Temperatura; g) Concentração inicial do composto a ser tratado.

- **Oxidação do glifosato pelo sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$**

Um estudo de Manassero et al. (2010) avaliou a degradação do glifosato em pH 7 por um sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, o trabalho de referência aplicou um método cromatográfico e obteve permissão para propor uma série de reações determina os produtos formados durante a degradação dos antibióticos. A Figura 4 mostra as respostas propostas pelos pesquisadores.

Figura 4 – Rota de degradação do Glifosato pelo sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$



Fonte: adaptado Manassero et al. (2010).

Os autores organizaram os dados em 13 etapas que incluem as seguintes reações:

- 1) Na interação entre o peróxido de hidrogênio e a radiação UV há produção $\bullet\text{OH}$;

- 2) Etapa 1: Em pH 7, o glifosato contém três grupos hidroxila ionizados e um grupo amino protonado. \bullet OH ataca a molécula de glifosato que produz fosfato e radical centrado no carbono (\bullet CH₂-NH₂ + -CH₂-COO⁻);
- 3) Etapa 2: \bullet CH₂-NH₂ + -CH₂-COO⁻ reage com oxigênio molecular presente no pantanal e formou um novo radical COO - CH₂-NH₂ + -CH₂-O-O \bullet ;
- 4) Etapa 3: Resposta Radical (COO - CH₂-NH₂ + -CH₂-O-O \bullet). Uma molécula de água que leva à formação de glicina, formaldeído e radical hidroperoxil (\bullet HO₂);
- 5) Etapa 4: O formaldeído formal é oxidado em ácido fórmico pela ação do oxigênio solúvel irradiado por UV;
- 6) Etapa 5: O ácido fórmico é degradado por \bullet HO pela liberação de hidrogênio em ligação H-C e posterior formação de \bullet radical COOH;
- 7) Etapa 6: \bullet O radical COOH se mistura com o oxigênio dissolvido no meio de uma só vez CO₂ e \bullet formação de radicais HO₂;
- 8) Etapa 7: A oxidação da glicina ocorre com a descarboxilação do α -aminoácido pela ação do radical hidroxila, que leva à formação de CO₂ e radical \bullet CH₂NH₃⁺;
- 9) Etapa 8: Uma combinação de \bullet CH₂NH₃⁺ radical e \bullet HO formaldeído forma NH₄⁺;
- 10) Etapa 9: Interação entre oxigênio molecular e \bullet CH₂NH₃⁺ produção de radicais NH₄⁺, formaldeído e \bullet radical HO₂;
- 11) Passo 10: Uma combinação do radical \bullet CH₂NH₃⁺ e \bullet HO também pode produzir hidroxilamina protonada intermediária;
- 12) Etapa 11: O intermediário hidroxilamina protonado interage com \bullet HO e está presente composição de metanol e \bullet radical O-O-NH₂+HO;
- 13) Passo 12: O novo radical \bullet O-O-NH₂ + -HO pode ser reiniciado forma ácido nitroso ou nitrito;
- 14) Etapa 13: O ácido nitroso pode entrar na hidrólise para formar ácido nítrico ou nitrato.

O uso de H₂O₂ com luz UV (H₂O₂/UV) facilita a remoção ao produzir \bullet OH (DA FONSECA ARAUJO; YOKOYAMA; Teixeira, 2006; MANASSERO et al., 2010). Além disso, por não necessitar de tratamento adicional para os agentes da reação e por não gerar rejeitos do processo necessário e não possui geração de resíduo no processo, o método em si é limpo e tem aplicações práticas nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) e de Tratamento de Água (ETA) (MUNTER, 2001). Atualmente este trabalho utilizou este método para estudar a degradação do herbicida glifosato na água sintética.

4 METODOLOGIA

4.1 LOCALIDADE DA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

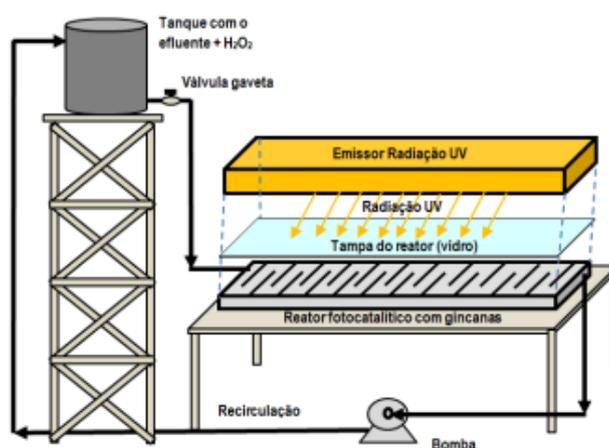
Os ensaios experimentais e a execução das análises físico-química do projeto foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA), do Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), que está localizado no município de Campina Grande- PB.

4.2 DESCRIÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL

Os estudos referentes ao tratamento de água contaminada com glifosato comercial foram executados na unidade experimental do reator fotocatalítico com chicanas e recebimento de radiação UV artificial fornecida pelo suporte de lâmpadas (Figura 5), a escolha do reator retangular com chicanas é devido ao favorecimento da colisão entre o contaminante e o H_2O_2 , e desta forma melhorar a homogeneização e a diminuição de caminhos preferenciais (GOGATE e PANDIT, 2004).

Juntamente com o reator fotocatalítico, a unidade experimental consiste de uma bancada com constituintes eletrônicos (Figura 6), que auxilia na melhor obtenção dos dados experimentais das caracterizações físico-químicas das amostras como; PH (módulo e sensor Arduino), Temperatura (módulo e sensor Arduino), Turbidez (módulo e sensor Arduino), Radiação UV (módulo e sensor Arduino), H_2O_2 residual (NOGUEIRA et al., 2005) e Glifosato (USEPA,1993).

Figura 5 - Sistema fotocatalítico



Fonte: Autoria Própria 2022.

Foi utilizado o volume de 7 litros de água acrescida de Glifosato comercial ($0,5 \text{ mg. L}^{-1}$), juntamente com um volume de H_2O_2 (240 mg. L^{-1}) e pH 9, ressaltando que todas as concentrações iniciais que decorreu no planejamento fatorial dos experimentos. O uso de radiação UV artificial por um período de 1 hora com retirada de alíquotas amostrais a cada 15

minutos. Após a retirada das alíquotas é realizada as análises da remoção do contaminante, através do espectrofotômetro e assim gerando dados importantes para os resultados dos procedimentos.

Figura 6: Reator com constituintes eletrônicos



Fonte: Aatoria Própria 2022 (Adaptado PIBIC 2021).

4.3 DESCRIÇÃO DOS EXPERIMENTOS

4.3.1-Planejamento experimental fatorial DCC (2^k)

O objetivo foi usar um planejamento experimental que indicasse as variáveis estatisticamente significativas do processo de tratamento H_2O_2/UV na degradação do glifosato. Isso identificará quais os parâmetros têm um impacto maior na resposta e seu alcance em níveis correspondentes que proporcionam maior remoção de contaminantes. Então, planejou um fatorial totalmente estatístico acaba sendo ideal para este propósito (tipo simultâneo), onde analisa todas as interações possíveis para a variabilidade do nível de cada fator resposta, calculando assim o efeito final dos parâmetros utilizados no processo. Além disso, embora esse planejamento não indique o ponto ideal, ele indica o caminho chegar aos valores necessários para a degradação do herbicida (ARAUJO et al., 2018)

Dentre dos planejamentos padrões, o Delineamento Composto Central (DCC) é considerada uma excelente delineação fatorial. De acordo com Atkinson e Donev (1992), os delineamentos compostos pertencem a uma família de delineamentos eficientes, os quais requerem poucos ensaios para sua realização. O 2^k é útil para investigar simultaneamente vários fatores para posteriormente afunilar a investigação naqueles que se amostragem mais relevantes. Os aspectos determinantes (K) para escolha deste modelo de experimentação fatorial foram os parâmetros como; PH, concentração de H_2O_2 , e a temperatura da água contendo

o herbicida e as potências das lâmpadas UV que são utilizadas no reator fotocatalítico. Os critérios citados anteriormente são utilizados como variáveis repostas nos valores obtidos nas concentrações dos contaminantes que foram tratados.

Variáveis independentes como temperatura e tempo foram apresentadas usando um método DCC, a escolha do método é em virtude da reprodução dos pontos axiais no cenário 1 (Tabela 1) a qual propôs os níveis a serem trabalhados (inferior, médio, superior) e desta forma demonstrando os aspectos importantes para tomada de decisão e assim gerando a matriz para esses experimentos que é indicada na (Tabela 2). Neste plano, a redução do tempo para 1 hora se deve principalmente a dois fatores, o primeiro é baseado nos resultados que obtivemos com este método, e o segundo é uma questão de custo relacionada ao custo da energia elétrica. Todos os planos foram gerados no software Statistica 10.

Tabela 1 - Temperatura e Potência de Lâmpada

	Fatores	Nível -1	Nível 0	Nível +1
X1	Temperatura (°C)	26	38	50
X2	Pot. Lâmpadas (W)	55	95	150

Fonte: Autoria Própria (2022).

Tabela 2 – Matriz de experimentos (temperatura x lâmpadas)

Experimentos	Temperatura (°C)	Potência das lâmpadas (W)
1	26	55
2	50	55
3	26	150
4	50	150
5 (central)	38	95
6(central)	38	95
7 (central)	38	95

Fonte: Autoria Própria (2022).

4.3.2 Parâmetros analisados e métodos

A eficácia na condução dos procedimentos em unidades de teste designadas foi fundamental para avaliar a concentração final do herbicida, em suas condições de pH e de temperatura no reator fotocatalítico e a concentração de H₂O₂ foi determinada, este teste de

homogeneização da água sintética foi realizado com a inserção de oxigênio, e como resultado foi necessário medir o oxigênio dissolvido (OD). A Tabela 3 contém informações sobre como os parâmetros a seguir são determinados.

Tabela 3- Determinação de Parâmetros

Parâmetros	Método
pH	Potenciométrico (medidor e sensor Arduino)
OD (percentual)	Potenciométrico (sensor Arduino)
H ₂ O ₂	Colorimétrico (NOGUEIRA et al.,2005)
Glifosato	Colorimétrico (USEPA,2003)

Fonte: adaptado Salomão, (2022).

a) Mensuração do Glifosato

A medição do glifosato foi realizada através do método USEPA (1993). A metodologia realiza a determinação indireta do glifosato da amostra. A quantidade de ortofosfato é diretamente proporcional a quantidade de moléculas de Glifosato quebradas. A utilização dessa metodologia não permite utilizar o glifosato comercial para determinação de curvas de calibração de ortofosfato, pois essas moléculas não estão livres em solução. Por isso que se faz necessário o preparo de curvas de calibração utilizando-se outra substância com Pureza Analítica (PA) que contenham o ortofosfato e o libere em solução aquosa.

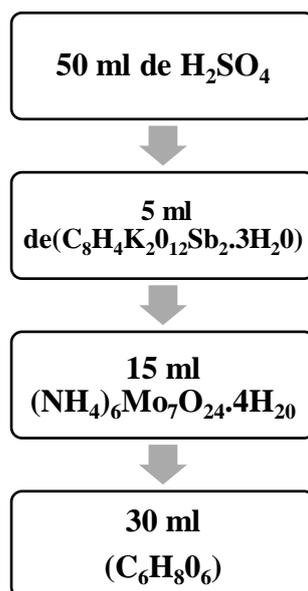
b) Reagentes e Padrões.

Durante os procedimentos experimentais foi realizado a preparações de soluções essenciais para serem utilizados durante o tratamento da água contaminada com glifosato, os principais reagentes aplicados no processo são;

- 1- **Fosfato Monopotássico (KH₂PO₄):** A substância foi utilizada na preparação de solução estoque que permite a concentração da curva de calibração. No memorial de cálculo foram realizados de acordo com PO₄⁻² que referência a massa molar do fosfato monopotássico, no estudo foi preparado uma solução estoque de 1000 (mg.L⁻¹) de PO₄⁻³ através da pesagem de 1,43 (g)de KH₂PO₄ e após este procedimento foi diluída em 1000 (ml) de água destilada.
- 2- **Solução de H₂SO₄ (5N):** Utilizou de 68 ml de H₂SO₄ diluído em 500 (ml) de água destilada.

- 3- Solução de Tartarato de potássio e antimônio ($C_8H_4K_2O_{12}Sb_2 \cdot 3H_2O$) ($8,21 \cdot 10^{-3} M$):** Na balança analítica ocorreu a pesagem de 2,74 (g) e uma diluição de 500 (ml) em água destilada e teve o armazenamento no frasco de vidro na temperatura de 4 °C.
- 4- Solução de Molibdato de amônio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) (0,032 M):** Diluição de 3,95 (g) em 100 ml de água destilada e armazenou no frasco de plástico na temperatura de 4 °C.
- 5- Solução de Ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) (0,1 M):** Realizou a pesagem de 1,76 (g) e diluiu em 100 (ml) de água destilada, após esse processo foi armazenado por 1 semana em frascos de vidro e na temperatura de 4(°C).
- 6- Glifosato Comercial** – O pesticida utilizado foi da Roundup ® Original DI em sua forma líquida do fabricante Monte Santo e que apresenta a composição de 445 (g.L⁻¹) (44,5 m.v⁻¹) em forma de sal.
- 7- Reagentes Combinados:** Após a preparação de todas as soluções anteriormente foi necessário a combinação de reagentes para a preparação de outra solução de 100 (ml), logo a nova preparação apresentou esses ajustes;

Figura 7 – Processo da Combinação de Reagentes



Fonte: Autoria Própria 2022

Os reagentes utilizados na combinação deverão estar em temperatura ambiente para que desta forma desenvolva a coloração amarelo claro e outro fator importante para essa solução é sua estabilidade de apenas 4 horas.

➤ Método

As medições ocorreram no equipamento espectrofotômetro que foi configurado com o ajuste de comprimento no comprimento de onda de 880 (nm), com as seguintes configurações das amostras:

1. O ajuste do pH deve estar ($9 \pm 0,2$) do efluente tratado nas soluções de NaOH e H_2O_4 .
2. No tubo de ensaio é acrescentado 3 (ml) da amostra com pH ($9 \pm 0,2$), com 1,5 (ml) de reagente combinado e completa com 5,5 (ml) de água destilada, após essa combinação ocorre a formação de um composto azul proporcional a concentração do ortofosfato. Logo ao aparecimento da cor azulada faz-se a leitura no intervalo de minutos após as adições desses componentes.

Figura 8 – Amostra das alíquotas após a adição dos reagentes



Fonte: Autoria própria (2021).

4.3.3 Cuidados com a vidraria

- Usar só água de torneira para lavar a vidraria
- Colocar de molho por 2 horas em solução de HCl 1% (10 mL de HCl + 1000 mL de H_2O_{dest})
- Enxaguar na água de torneira seguida de H_2O_{dest}

4.3.4 Técnicas Experimentais

As amostras sintéticas terão volume final de 7L e a execução dos experimentos seguirá a seguinte execução:

1. Ligamento das lâmpadas UV germicidas por 15 minutos antes de início do tratamento para estabilização luminosa delas;
2. Adicionar as amostras de Glifosato no volume total do efluente sintético;
3. Ajustar o pH do efluente a ser tratado e adicionar o H_2O_2 (240 mg. L^{-1})
4. Ligar a placa Arduino e transferir o código computacional do experimento;
5. Homogeneizar a amostra por 15 minutos e fazer a calibração do módulo e sensor de pH do Arduino;
6. Ligar e acionar o módulo e sensor de OD do Arduino;
7. Ligar a bomba de aeração para homogeneização contínua da água sintética;
8. Iniciar o processo de tratamento e a cada 15 minutos realizar coleta de alíquotas Amostrais
9. Realizar as mensurações de H_2O_2 residual e das concentrações de Glifosato.

4.4 Reator

O reator automatizado utilizado nos procedimentos experimentais está sendo patenteado devido ao seu grande alcance no processo de estudos científicos, a seguir temos as informações sobre essa tecnologia.

Reator Fotocatalítico Automatizado, Método de Controle e Seus Usos. 2022, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10202201222, título: "Reator Fotocatalítico Automatizado, Método de Controle e Seus Usos", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 20/06/2022. (LIMA, C. A. P.; PASCOAL, S. A.; CAVALCANTE, G. G.; MEDEIROS, K. M.)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados dos procedimentos relacionados à degradação do glifosato após o tratamento com fotocatalise homogênea devem ser considerados na abordagem a seguir. O planejamento fatorial do estudo revela informações sobre a temperatura influenciou na degradação, pois de maneira geral, em temperaturas superiores ocorreu um aumento na degradação do herbicida., e apresenta valores importantes para a compreensão da eficácia O conteúdo infográfico a seguir ilustra os resultados obtidos, que serão classificados na Tabela 4.

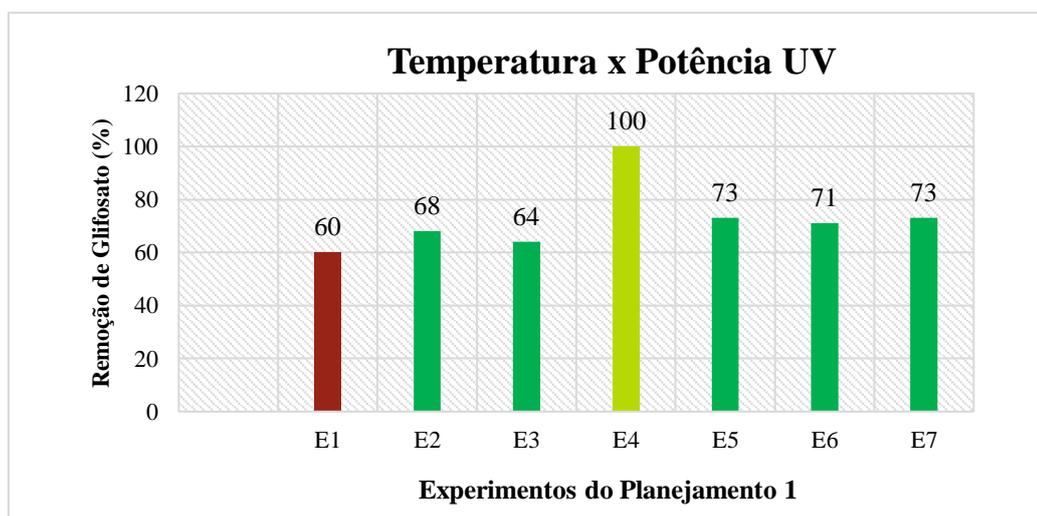
Tabela 4 - Resultados dos experimentos da degradação do Glifosato

Exp	Temp. Final (°C)	Potência UV (W)	Tempo (h)	Gli inicial (mg/L)	Gli final (mg/L)	Remoção (%)
E1	26,2	55	1	0,5	0,20	60
E2	26	150	1	0,5	0,16	68
E3	50,3	55	1	0,5	0,18	64
E4	50,1	150	1	0,5	0,00	100
E5	37,9	95	1	0,5	0,14	73
E6	37,9	95	1	0,5	0,15	71
E7	38	95	1	0,5	0,14	73

Fonte: Autoria Própria (2022) – Excel

A dosagem de herbicida foi feita apenas a partir de uma amostra de alíquotas ao final do tratamento. Todos os ensaios tiveram concentração inicial de 0,5 (mg. L⁻¹) de Glifosato. A significância estatística da Tabela 4 e gráfico 1 mostra que ocorreu degradação significativa no ensaio 4 que apresentou uma remoção de 100%., A menor remoção ocorreu no ensaio 1 a uma taxa de 60%, representando uma quantidade remanescente de 0,30 (mg. L⁻¹) que não foi degradada nas condições proposta pelo planejamento.

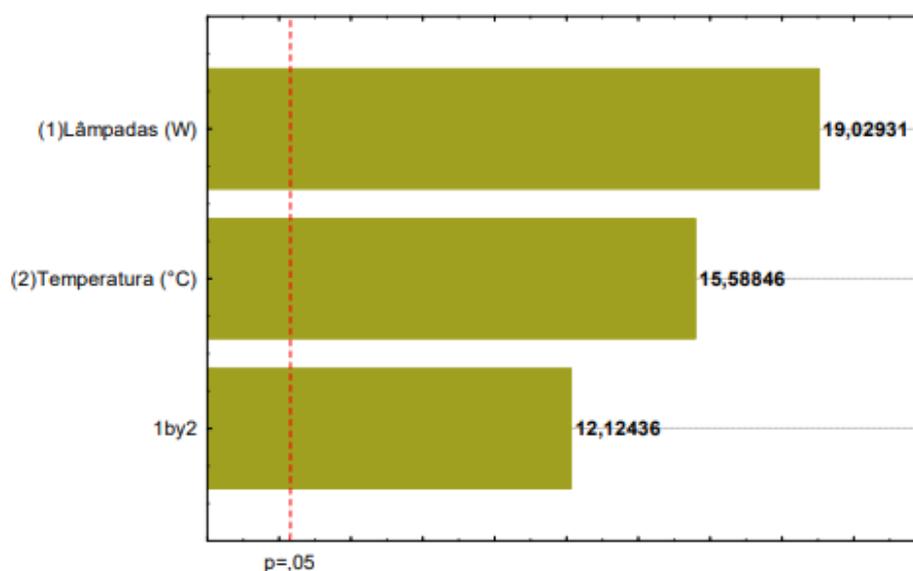
Gráfico 1 - Percentual de Degradação do Glifosato



Fonte: Autoria Própria (2022) – Excel

A análise da variância (ANOVA) foi realizada e obteve-se um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9808, indicando a capacidade de interpretar 98,08% da variabilidade dos dados pelo modelo gerado, com nível de significância de 5%. O efeito das variáveis independentes na degradação do Glifosato em fontes de água sintética pode ser visto na Figura 9. O diagrama a seguir mostra o gráfico de Pareto, pois ajuda a reconhecer os elementos mais importantes que devem vir primeiro e, assim, influenciar as decisões. No infográfico abaixo, nota-se que todas as variáveis independentes têm ação no processo de tratamento e um efeito geral positivo indica que o aumento nas condições descritas anteriormente melhorará a eficácia na simulação. Vale ressaltar que todos os efeitos definidos estão corretos, permitindo que a dedução aumente a temperatura e a potência das lâmpadas.

Figura 9- Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados



Fonte: Autoria Própria (2022) – Statistic 10

Nos resultados da ANOVA, ela introduz informações que reafirmam as deduções previamente definidas no diagrama de Pareto, observando que os valores relacionados $F_{calculado}$, que serão maiores que a variável $F_{tabelado}$, são garantidos de acordo com seus valores linear e quadráticos. do modelo em questão. Com relação ao valor P dos itens examinados, confirmou-se também a dedução pelo valor do valor F, com valor de significância de 5%. Na Tabela 5, destaca-se que o tratamento foi eficaz, e representa matematicamente $F_{calculado} (regressão) > F_{tabelado} (residual)$. Portanto, o modelo não precisa ser corrigido quando o erro puro for menor que a for menor que o de falta de ajustes.

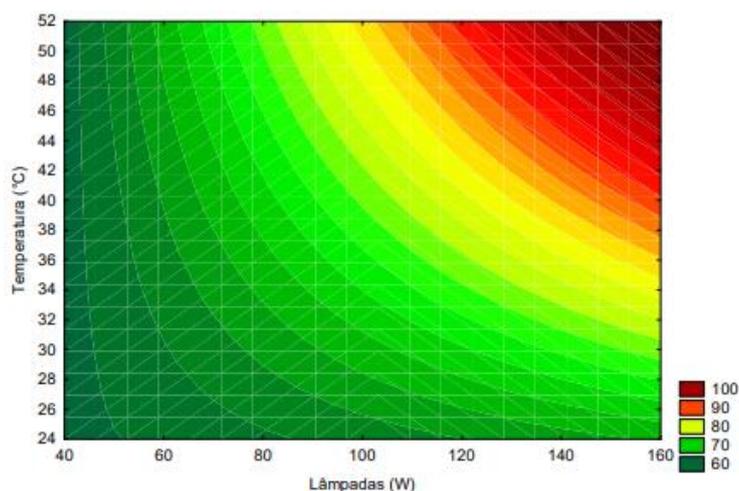
Tabela 5- Resultados da ANOVA dos experimentos com o Glifosato

Fonte	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado}	Teste F	valor-p
Ef. Principais	0,02017	2	0,01010	303,00		15,9474	0,003
Resíduos	0,00007	2	0,00003		19,00		
Falta de Ajuste	0,00005	1	0,00005	1,46		0,0787	0,351
Erro Puro	0,00007	2	0,00003		18,51		
Total	0,02669	6					
F de Fisher - Snedecor 5%= 3,056							

GL=Graus de Liberdade; SS=Soma de Quadrados; QM=Quadrado Médio

Fonte: Autoria Própria (2022) – Excel

Ao utilizar os valores, o modelo gerado permitirá a formação de um gráfico de contorno, contido na Figura 10, permitirá o ajuste da remoção do glifosato pelo aumento da temperatura e potência UV e sugere que os melhores resultados foram alcançados em temperaturas de 50°C e potências das lâmpadas UV de 150 W. Nesse caso, ocorreu uma relação diretamente proporcional entre T (°C) e a intensidade das lâmpadas. Quanto maior a T (°C) e a intensidade das lâmpadas maior a degradação do herbicida.

Figura 10 - Gráfico de Contorno na Degradação de Glifosato

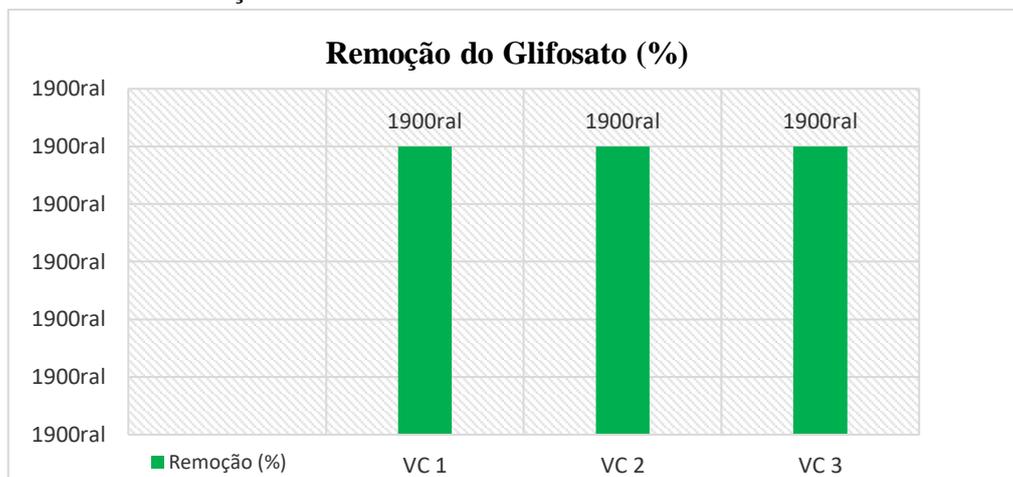
Fonte: Autoria Própria (2022) – Statistic 10

O software Statistica 10 propõe, juntamente com resultados anteriores, a aquisição de valores significativos, o que permite a introdução de variáveis apropriadas no sistema, na qual apresenta as condições de aconselhamento que determinavam que o modelo passaria por certos ajustes a qual permitiriam a maior eficiência de remoção. Portanto, esses três testes foram realizados nos parâmetros fornecidos pelo sistema, portanto, esses resultados estão descritos nos infográficos a seguir;

Tabela 6 – Valores críticos das condições das variáveis

Testes	Temp. Final (°C)	Potência UV (W)	Tempo	Gli inicial (mg/L)	Gli final (mg/L)	Remoção(%)
VC 1	49,8	150	1	0,5	0,0	100
VC 2	49,9	150	1	0,5	0,0	100
VC 3	50,1	150	1	0,5	0,0	100

Fonte: Autoria Própria ,2022 – Excel

Gráfico 2 -Remoção de Glifosato nos valores críticos

Fonte: Autoria Própria ,2022 – Excel

Destes valores encontrados, a eficácia do tratamento da água contaminada com glifosato, realizado em até uma hora do teste, com lâmpadas UV a 150 W do reator fotocatalítico e temperatura de 50°C, garante a remoção completa dos agrotóxicos. No estudo, o H₂O₂ foi retirado, porém, a concentração se manteve em torno de 30 (mg. L⁻¹), tornando a água adequada para reuso. Os resultados do estudo experimental permitem concluir que o uso da tecnologia de automação específica da indústria 4.0 é uma excelente fonte, intimamente relacionada a processos oxidativos avançados.

6 CONCLUSÃO

A realização das experimentações no laboratório foi demonstrada por um planejamento fatorial do tipo DCC, permitiu perceber que o sistema H_2O_2/UV possui capacidade de remoção de Glifosato em tratamentos individualizados em meio aquoso. As respostas obtidas a partir do desempenho experimental permitem concluir que a remoção ocorre em diferentes condições de temperatura e potência das lâmpadas presentes no reator, pois a degradação do herbicida é particularmente importante em condições de temperaturas elevadas como demonstrado nos procedimentos realizados, quanto em estudos de pesquisadores.

As respostas obtidas permitem concluir que a utilização de tecnologias automatizadas alinhada com a indústria 4.0 é um grande recurso principalmente com processos oxidativos avançados em que localidades que necessitam de tratamento de águas que estão contaminadas com herbicidas possa reproduzir esse sistema de baixo custo, pois garante o esgotamento completo do glifosato e permite que seja desenvolvido com sucesso no meio rural e, assim, produza água para reutilização.

A partir dos resultados obtidos foi possível constatar que a temperatura utilizada influenciou diretamente no processo, variando entre 26 °C e 50,3 °C, e em temperaturas superiores e mais próximas a 50 °C ocorreu um aumento na degradação do herbicida. Além disso, a potência das lâmpadas variou entre 55 W e 150 W, verificando que quanto maior foi a T (°C) e a intensidade das lâmpadas do reator de 150 W, maior foi a degradação do herbicida. Ainda foi verificado uma variação entre 60-100% de eficiência no processo fotocatalítico.

Com relação às concentrações de H_2O_2 conclui-se que para a remoção dos contaminantes faz-se necessário o uso das concentrações máximas, entretanto o baixo consumo de H_2O_2 na maioria dos experimentos de tratamento dos contaminantes evidencia a necessidade de aplicação de intervenção metodológica para a eliminação do H_2O_2 ao final dos tratamentos, permitindo que a água esteja apta para consumo humano. É importante ressaltar que pesquisas com herbicidas são de extrema necessidade, pois o nosso país é um dos que mais utilizam agrotóxicos no setor agropecuário, devido às exportações de produtos do setor alimentício e recentes estudos apontaram que nossas águas se encontram impuras, por causa de concentração de agrotóxicos maiores que permitido pela Portaria do Ministério da Saúde, Nº 888/ 21 a qual define os padrões de potabilidade de água para consumo humano, logo é necessário utilizar processos oxidativos avançados para reduzir a presença de contaminantes e, assim, garantindo que a água atinja os limites de segurança de todos os brasileiros.

REFERÊNCIAS

- AGULLÓ-BARCELÓ, M.; POLO-LOPEZ, M. I.; LUCENA, F.; JOFRE, J.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P. **Solar advanced oxidation processes as disinfection tertiary treatments for real wastewater: implications for water reclamation.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 136-137, p. 341-350, 2013.
- AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W.; THOMAIDIS, N. S. & XU, J. **Progress in the biological and chemical treatment Technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review.** *Journal of Hazardous Materials*. v. 323. p. 274-298. 2007.
- AMARANTE JÚNIOR, O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. **Métodos de extração e determinação do herbicida glyphosate: breve revisão.** *Química Nova*, São Paulo, v.25, n.3, p. 420-428, 2002.
- ANVISA- **Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Monografias Autorizadas, 2010. G01 –Glifosato.**
- ARAÚJO, KARLA SANTOS. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais.** *Revista Ambiente & Água*, v. 11, p. 387-401, 2016.
- ARKEMA SA. **Hydrogen peroxide: brighten your future with us.** Disponível em: <http://www.arkemagroup.com.br/> Acesso em 16/06/2022
- ATKINSON, A. C.; DONEV, A. N. **Published by Clarendon Press, 1992.**
- BENBROOK, C. M. **Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally.** *Environmental Sciences Europe*. p. 1-15. 2016
- BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria GM/MS N° 888, de 4 de maio de 2021, 2021.** Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>Acesso em: 12/03/2022.
- BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Critérios para a classificação Toxicológica.** Disponível em: <http://goo.gl/6Ce8VY>. Acesso em 13 de jun. de 2022.
- BRASIL. **lei Federal nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências.** Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L7802.htm>. Acesso em: 24 jun 2022.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução N° 357 de 17 de março de 2005. Brasília, 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** Publicada no Diário Oficial da União N° 053 de 18 de março de 2005.
- DA FONSECA ARAUJO, F. V.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. **Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV.** *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 11–14, 2006.

DENG, Y. E ZHAO, R. **Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment.** Journal Current Pollution Report. v. 1. p. 167-176. 2015.

ESPINOZA-MONTERO. **Electrochemical production of hydrogen peroxide on Boron-Doped diamond (BDD) electrode** Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. (2022)

FENG, L.; CHENG, Y.; ZHANG, Y.; LI, Z.; YU, Y.; FENG, L.; ZHANG, S. & XU, L. **Distribution and human health risk assessment of antibiotic residues in large-scale drinking water sources in Chongqing área of the Yangtze River.** Journal of Environmental Research. v. 185. p. 1-7. 2020

FOGAÇA, J. R. V. **Peróxido de hidrogênio.** Disponível em: <https://alunosonline.uol.com.br/quimica/peroxido-hidrogenio.html>. Acesso em 13 de jun. de 2022.

FRANZ, J. E.; MAO, M. K.; SIKORSKI, J. A. **Glyphosate: A Unique Global Herbicide.** American Chemical Society, Washington DC, 1997, p.653.

GOGATE, P.R. AND PANDIT, A.B. (2004). **A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions.** Advances in Environmental Research, 8, 501-551.

GUPTA, V. K., ALI, I., E SAINI, V. K. **Adsorption of 2, 4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes.** Journal of Colloid and Interface Science. v. 299 n. 2. p. 556–563. 2006.

HARTZLER, B. **Which glyphosate product is best.** Disponível em: <http://www.weeds.iastate.edu/mgmt/qtr01-1/glyphosateformulations.htm>. Acesso em: 05 jun. 2022.

HIRVONEN, A.; TUHKANEN, T.; KALLIOKOSKI, P. **Treatment of TCE- and PCE contaminated ground -water using UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂ oxidation processes.** Wat. Sci. Tech., v.33, p.67-73, 1996.

HWANG, T.-M.; NAM, S.-H.; LEE, J.; KOO, J.-W.; KIM, E. & KWON, M. **Hydroxyl radical scavenging factor measurement using a fluorescence excitation-emission matrix and parallel factor analysis in ultraviolet advanced oxidation processes.** Journal Chemosphere. 2020.

JARDIM, W. F. E CANELA, M. C. **Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos.** Caderno temático 1. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Instituto de Química. Laboratório de Química Ambiental. Campinas. 2004.

JUNQUEIRA, V. H. E BEZERRA, M. C. S. **The ideology of agribusiness in basic education.** Perspectiva. v. 36 n. 4. p 1378-1397. 2018

KOPPENOL, W. H. **Hydrogen peroxide, from wieland to sies.** Journal Archives of Biochemistry and Biophysics. v. 595. p. 9-12. 2016.

LIAO, CHIH-HSIANG; GUROL, MIRAT D. **Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide.** Environmental Science & Technology, v. 29, n. 12, p. 3007-3014, 1995.

LIMA, C. A. P.; PASCOAL, S. A.; CAVALCANTE, G. G.; MEDEIROS, K. M. **Software para controle e monitoramento de um foto-reator destinado ao tratamento de efluentes contaminados com Oxitetraciclina ou Glifosato. 2022. Patente: Programa de Computador. Número do registro: 512022000456-9, data de registro: 03/03/2022, título:**

"Software para controle e monitoramento de um foto-reator destinado ao tratamento de efluentes contaminados com Oxitetraciclina ou Glifosato", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

LIMA, C. A. P.; PASCOAL, S. A.; CAVALCANTE, G. G.; MEDEIROS, K. M. **Reator Fotocatalítico Automatizado, Método de Controle e Seus Usos. 2022, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10202201222, título: "Reator Fotocatalítico Automatizado, Método de Controle e Seus Usos"**, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 20/06/2022.

LOPES, CARLA VANESSA ALVES E ALBUQUERQUE, GUILHERME SOUZA CAVALCANTI. **Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática**. Saúde em Debate [online]. 2018, v. 42, n. 117 [Acessado 27 julho 2022], pp. 518-534.

LÓPEZ, A.; COLL, A.; LESCANO, M. E ZALAZAR, C. **Advanced oxidation of commercial herbicides mixture: experimental design and phytotoxicity evaluation**. Journal Environmental Science Pollution Research. v 25. n. 22. p. 21393-21402. 2018.

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

MANASSERO, A. **Glyphosate degradation in water employing the H₂O₂/UVC process**. Water Research, v. 44, n. 13, p. 3875–3882, 2010.

MEFTAUL, I. M.; VENKATESWARLU, K.; DHARMARAJAN, R.; ANNAMALAI, P.; ASADUZZAMAN, M.; PARVEN, A. & MEGHARAJ, M. **Controversies over human health and ecological impacts of glyphosate: is it to be banned in modern agriculture**. Journal of Environmental Pollution. 2020.

MELO, S. A. S. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados**. Química Nova [online]. 2009, v. 32, n. 1 [Acessado 24 Junho 2022], pp. 188-197.

MUNTER, R. (2001). **Advanced Oxidation Processes—Current Status and Prospects**. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Chemistry, 50, 59-80.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **Heterogeneous photocatalysis and its environmental**. Química Nova, v.21, n.1, p.69-72, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C. & PATERLINI, W. C. **Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate**. Talanta. v. 66. p. 86-91. 2005.

ORTIZ, I.; RIVERO, M. J. E MARGALLO, M. **Advanced oxidative and catalytic processes**. Chapter 6 in: Journal Sustainable Water and Wastewater Processing. p. 161-202. 2019.

OSTEN, J. R.-V. E DZUL-CAAMAL, R. **Glyphosate residues in groundwater, drinking water and urine of subsistence farmers from intensive agriculture localities: a survey in Hopelchén, Campeche, Mexico**. International Journal of Environmental Research and Public Health. v. 14. n. 595. p. 1-13. 2017.

PEDZIWIATR, P.; MIKOLAJCZYK, F.; ZAWADZKI, D.; MIKOTAJCZYK, K.; BEDKA, A. E OKTAN, S. K. N. **Decomposition of hydrogen peroxide – kinetics and review of chosen catalysts**. Acta Innovations. ISSN 2300-5599. v. 26. p. 45-52. 2018.

- PRIMOST, J. E.; MARINO, D. J. G.; APARICIO, V. C.; COSTA, J. L. & CARRIQUIRIBORDE, P. **Glyphosate and AMPA, "pseudo-persistent" pollutants under real-world agricultural management practices in the Mesopotamic Pampas agroecosystem.** Argentina. *Environmental Pollution*. v. 229. p. 771-779. 2017.
- RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas.** 5.ed. Londrina: Grafmarke, 2005. 591 p.
- SAFARZADEH-AMIRI, ALI; BOLTON, JAMES R.; CATER, STEPHEN R. **Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water.** *Water Research*, v. 31, n. 4, p. 787-798, 1997.
- SILVA, L. P. **Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea.** 2007. 115f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, USP, 2007
- SILVA-MADERA, R. J.; SALAZAR-FLORES, J.; PEREGRINA-LUCANO, A.; MENDOZA-MICHEL, J.; CEJA-GÁLVEZ, H. R.; ROJAS-BRAVO, D.; REYNAVILLELA, M. Z. E TORRES-SÁNCHEZ, E. D. **Pesticide contamination in drinking and surface water in the Cienega, Jalisco, Mexico.** *Water Air Soil Pollution*. v. 232. n. 2. p. 1-13. 2021.
- SOUZA, B. M. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo.** 2010; 160f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- SOUZA, LÍRIA ALVES. **"Peróxido de Hidrogênio";** *Brasil Escola*. Disponível em: <https://brasilestola.uol.com.br/quimica/peroxido-de-hidrogenio.htm>. Acesso em 22 de junho de 2022.
- TATE, T. M; JACKSON, R. N; CHRISTIAN, F. A. **Effects of glyphosate and dalpon on total free amino acids profiles of Pseudosuccinae columella snails.** *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, New York, v.64, n.1, p.258-262, 2000.
- TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. P. **Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados.** *Química Nova*, v.27, n.3, p.441-446, 2004.
- TONI, L. R. M.; SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M. **Adsorção de glyphosate sobre solos e minerais.** *Química Nova*, São Paulo, v.29, n.4, p.829-833, 2006
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Determination of phosphorus by semi-automated colorimetry. Method 365.1. Rev. 2.0.** Office of Research and Development of US-EPA, Cincinnati. OH. 1993
- VAN BRUGGEN, A. H. C.; HE, M. M.; SHIN, K.; MAI, V.; JEONG, K. C.; FINCKH, M. R. & MORRIS, J. G. **Environmental and health effects of the herbicide glyphosate.** *Science Total Environmental*. v. 616. p. 255-268. 2018.
- VINODGOPAL, K.; PELLER, J.; MAKOGON, O.; KAMAT, P.V. **Ultrasonic mineralization of reactive textile azo dye, Remazol Black B.** *Water Research*, v.32, p.3646-3650, 1998.
- WANG, JIANLONG; ZHUAN, RUN; CHU, LIBING. **The occurrence, distribution and degradation of antibiotics by ionizing radiation: an overview.** *Science of the Total Environment*, v. 646, p. 1385-1397, 2019.

YAZICI, CEMAL. **Race-dependent association of sulfidogenic bacteria with colorectal cancer.** Gut, v. 66, n. 11, p. 1983-1994, 2017.

ZACARIAS, V. H. R.; MACHUCA, M. A. V.; SOTO, J. L. M.; EQUIHUA, J. L. P.; CARDONA, A. A. V.; CALVILLO, M. D. L. E GONZALEZ, J. V. **Hidroquímica y contaminantes emergentes em água residuales urbano industriales de Morelia, Michoacán, México.** Revista Internacional de Contaminación Ambiental. n. 33. v. 2. p. 221-235. 2017.

ZHAN, HUI. **Recent advances in glyphosate biodegradation.** Applied microbiology and biotechnology, v. 102, n. 12, p. 5033-5043, 2018.

ANEXO A – PLANILHA DE CUSTO

Tabela 7 – Orçamento do sistema de baixo custo

PLANILHA - REATOR FOTOCATALÍTICO		
COMPONENTES	QNT	VALOR
REATOR DE VIDRO	1	R\$ 500,00
MÓDULO E SENSOR ARDUINO	1	R\$ 400,00
PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO PURO (1L)	1	R\$ 129,00
LÂMPADAS 50W	3	R\$ 90,00
PIPETA GRADUADA (10ml)	1	R\$ 18,90
CALHA LÂMPADA	1	R\$ 40,00
Phmetro portátil	1	R\$ 247,00
Bécker de Vidro (100 ml)	1	R\$ 15,00
Pipetador	1	R\$ 40,00
Total		R\$ 1.479,90
valores sujeitos a alterações		

Fonte: Autoria própria (2022)