



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA BACHARELADO

LUCAS NUNES DE SOUSA

**DEGRADAÇÃO DE GLIFOSATO POR REAÇÃO DE FENTON
E FOTO-FENTON USANDO COMO FONTE DE FERRO SOLO
DO CERRADO**

Brasília - DF

2019

LUCAS NUNES DE SOUSA

**DEGRADAÇÃO DE GLIFOSATO POR REAÇÃO DE FENTON
E FOTO-FENTON USANDO COMO FONTE DE FERRO SOLO
DO CERRADO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade de Brasília – Instituto de Química como
requisito parcial para obtenção do título de Bacharel
em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcello Moreira Santos

Brasília – DF

2019

LUCAS NUNES DE SOUSA

**DEGRADAÇÃO DE GLIFOSATO POR REAÇÃO DE FENTON E
FOTO-FENTON USANDO COMO FONTE DE FERRO SOLO DO
CERRADO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade de Brasília – Instituto de Química como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

APROVADO em _____ de _____ 2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcello Moreira Santos
Universidade de Brasília
(Orientador)

Prof^a. Dr^a. Silvia Cláudia Loureiro Dias
Universidade de Brasília
(Membro 1)

Prof. Dr. José Alves Dias
Universidade de Brasília
(Membro 2)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Marcello Moreira Santos, pela orientação, pela paciência, pelas indicações no decorrer do trabalho e pela ajuda no pouco tempo que nos foi sobrado.

Agradeço a minha mãe, pelo incentivo, apoio condicional, carinho e compreensão os quais foram fundamentais para que eu superasse minhas dificuldades.

Agradeço aos meus amigos e colegas que me incentivaram e auxiliaram no decorrer do curso.

Agradeço a Universidade de Brasília junto a seu corpo docente que me permitiram uma visão mais abrangente sobre o conhecimento acadêmico e novas perspectivas sobre o mundo.

Por fim, sou grato a todos que direta ou indiretamente fizeram parte no meu processo de formação, o meu sincero obrigado.

RESUMO

O uso de agrotóxicos na lavoura vem a cada dia crescendo no mundo e está ligado ao aumento populacional. No Brasil o glifosato é o agrotóxico mais utilizado além de ocupar o segundo lugar no ranking mundial. Esses produtos apresentam toxicidade tanto para o ser humano como ao meio ambiente e organismos que nele habitam, particularmente quando descartados de maneira inadequada. O tratamento de contaminantes é geralmente difícil e depende da complexidade da estrutura química, principalmente compostos orgânicos, pois dão origem a espécies persistentes e não biodegradáveis. Alternativas como os processos oxidativos avançados (POA) são adequadas para esse tipo de situação. Se fundamentam na formação de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), *in situ*, de natureza muito reativa. Dentre esses processos, os que mais se destacam são a reação de Fenton e foto-Fenton que utilizam íons Fe^{2+} e Fe^{3+} junto com peróxido de hidrogênio como catalisadores na produção dos radicais hidroxilas que é extremamente oxidante. Em consequência disso, esse trabalho tem como o objetivo a degradação em baixa escala do herbicida glifosato por meio da reação de Fenton e foto-Fenton em um sistema heterogêneo, catalisados por ferro disponível no solo do cerrado brasileiro. Os resultados se mostraram promissores na degradação do glifosato comercial atingindo completa mineralização do herbicida. O tratamento de glifosato comercial nas concentrações de $768 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $1536 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante 1 h de reação com a proposta apresentada, resultou na diminuição da concentração inicial em 65,7-100% e atingindo degradação total após um dia. A escolha do solo do cerrado como fonte de ferro é uma alternativa barata, eficiente e simples nas reações Fenton e foto-Fenton.

Palavras-Chave: Fenton. Foto-Fenton. Glifosato. Solo do Cerrado.

ABSTRACT

The use of pesticides in agriculture is growing every day in the world and is linked to the increase in population. In Brazil, glyphosate is the most widely used pesticide besides occupying the second place in the world ranking. These products are toxic to humans, the environment, and organisms that inhabit them, particularly when improperly disposed of. The treatment of contaminants is generally difficult and depends on the complexity of the chemical structure, mainly organic compounds, as they give rise to persistent and non-biodegradable species. Alternatives such as advanced oxidative processes (POAs) are suitable for this type of situation. They are based on the formation of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), *in situ*, of a very reactive nature. Among these processes, the Fenton and photo-Fenton reactions that use Fe^{2+} and Fe^{3+} ions together with hydrogen peroxide as catalysts in the production of the hydroxyl radicals, which are extremely oxidizing, are the most outstanding. As a consequence, the objective of this work is the low-scale degradation of the herbicide glyphosate by Fenton and photo-Fenton reaction in a heterogeneous system, catalyzed by iron available in Brazilian cerrado soil. The results are shown to be promising in the degradation of commercial glyphosate reaching complete mineralization of the herbicide. Treatment of commercial glyphosate in concentrations of $768 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $1536 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for 1 h of reaction with the presented proposal, resulted in the reduction of the initial concentration by 65,7-100% and reaching total degradation after one day. The choice of cerrado soil as an iron source is an inexpensive, efficient and simple alternative to Fenton and photo-Fenton reactions.

Keywords: Fenton. Foto-Fenton. Glyphosate. Brazilian Cerrado Soil.

SUMÁRIO

	Página
AGRADECIMENTOS	4
1. INTRODUÇÃO	8
2. JUSTIFICATIVA	10
3. OBJETIVO.....	11
3.1. Objetivo Geral.....	11
3.2. Objetivos Específicos	11
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
4.1. Qualidade da água e poluentes aquáticos.....	12
4.2. Análise de águas e remediação de águas residuais	14
4.3. Processos Oxidativos Avançados.....	15
4.3.1. <i>Processo Fenton homogêneo</i>	20
4.3.2. <i>Processo foto-Fenton homogêneo</i>	22
4.4. Solo do cerrado	23
4.5. Reação de Fenton heterogêneo e foto-Fenton heterogêneo utilizando solo do cerrado 23	
4.6. Glifosato.....	25
5. METODOLOGIA.....	26
5.1. <i>Equipamentos</i>	27
5.2. <i>Reagentes e Soluções</i>	27
5.3. <i>Determinação de ferro no solo do cerrado</i>	27
5.3.1. <i>Preparação da amostra de solo</i>	27
5.4. <i>Degradação do glifosato pelos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneo</i>	29
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
6.1. <i>Curva de adição de padrão de Fe³⁺</i>	32
6.2. <i>Curva analítica para o glifosato</i>	33
6.3. <i>Degradação utilizando os processos Fenton e foto-Fenton heterogêneo com solo do cerrado</i>	33
7. CONCLUSÕES	37
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o acúmulo de poluentes tóxicos em água é um dos problemas ambientais. Essas substâncias são reflexo da ação do ser humano na natureza, seja de forma direta como indireta. A presença de contaminantes causam inúmeros malefícios ao ser humano e organismos aquáticos, podendo afetar no desenvolvimento de determinadas espécies, na disponibilidade dos recursos hídricos, além provocar doenças (MANAHAN, 2013).

Com o aumento repentino da população ao longo dos anos, houve também maior demanda na produção de alimentos, buscando-se cada vez mais suprir essa necessidade. Com isso, o emprego de agrotóxicos vem crescendo bastante e junto a ele, a expansão de atividades agrícolas e industriais relacionadas com esses produtos (SOUZA, 2011).

Os agrotóxicos podem ser classificados de acordo com o uso que levam no combate a diferentes tipos de pragas. Dentre eles, os que mais se destacam são os inseticidas, herbicidas e fungicidas que são utilizados no combate a insetos, ervas daninhas e fungos respectivamente. Apesar de auxiliar no controle de pragas, essas substâncias são geralmente tóxicas, de baixa degradabilidade e resistentes, podendo provocar efeitos adversos quando descartados inadequadamente, particularmente em corpos hídricos. A principal forma em que esses produtos chegam a esses ambientes é pela lixiviação que transporta uma enxurrada de contaminantes aquo-solúveis (MANAHAN, 2013).

O tratamento inadequado de dejetos de indústrias, esgotos, centros urbanos e deflúvios agrícolas é outro fator grave que põe em risco a qualidade da água. Outras substâncias despejadas e que eventualmente vão se depositar nos rios e lagos são os corantes, fármacos, drogas ilícitas, produtos de limpeza e higiene, surfactantes e aditivos industriais. Todas essas substâncias geram um enorme impacto ambiental e cada vez mais se procuram métodos para remediação desse problema (MANAHAN, 2013).

Algumas substâncias encontradas em ambientes aquáticos são biodegradáveis, e em baixas concentrações não contribuem de modo significativo para a alteração dos ecossistemas. Por outro lado, diversos outros contaminantes possuem em sua estrutura grupos químicos de difícil degradação, sendo necessário o uso de técnicas de tratamento mais complexas (CLEMENTE; LENIN; ARRIETA, 2013).

Das tecnologias atuais mais promissoras para o tratamento de contaminantes aquáticos, os processos oxidativos avançados (POA) se sobressaem. A principal característica dos POA é a geração de radicais hidroxila, que são espécies altamente oxidantes e reativas, atuando sem seletividade na degradação de diversos compostos orgânicos e poluentes (ARAÚJO; ANTONELLI; GAYDECZKA, 2016). As vantagens do uso dos POA são a fácil operação, custo relativamente baixo, sendo difundido ocasionalmente na indústria, na degradação de alguns efluentes (ARAUJO, 2008).

Os POA são classificados em sistemas homogêneos e heterogêneos com ou sem uso de radiação. Os processos homogêneos com radiação são principalmente O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$ e reação foto-Fenton. Já os processos homogêneos sem radiação compreendem O_3/H_2O_2 , O_3/OH^- e reação de Fenton (FIOREZE; PEREIRA; SCHMACHTENBERG, 2014).

Quando se fala em processos oxidativos avançados, os processos Fenton e foto-Fenton se destacam devido sua maior eficiência de oxidação. Essas reações são catalisadas por íons Fe^{3+} e Fe^{2+} , que aumentam a velocidade na formação de radicais hidroxila, tornando suas aplicações ainda mais vantajosas. Além disso, a alta disponibilidade do ferro na crosta terrestre tornam o uso dessas técnicas interessantes (ARAÚJO; ANTONELLI; GAYDECZKA, 2016).

A desvantagem do uso de POA está relacionada com os custos na geração de energia (para uso de radiação UV) e formação de subprodutos que podem vir a ser tóxicos limitando sua aplicação em grande escala. Em alguns casos, há geração de lodo após procedimento e esse problema é proporcional à quantidade de ferro. Uma das soluções para esse problema é o uso de outras fontes alternativas e mais baratas de ferro e energia (ARAÚJO, 2008).

O solo do cerrado brasileiro é particularmente rico em minerais de ferro disponíveis nos estados de oxidação II e III, sendo um possível material para o uso em reação de Fenton e foto-Fenton. Aliás, sua composição silicosa e com óxidos de ferro pouco solúveis, permite que ele aja como um catalisador heterogêneo em um fenômeno que ocorre em sua superfície (ARAÚJO, 2008; SOUZA, 2011).

Em vista disso, o objetivo desse trabalho é utilizar a reação de Fenton e foto-Fenton para degradação do agrotóxico glifosato, em escala de bancada, com o uso de solo do cerrado brasileiro como uma alternativa para o uso de ferro.

2. JUSTIFICATIVA

O Glifosato, cujo a estrutura está apresentada na Figura 1, é o agrotóxico mais empregado no controle de ervas daninhas em plantações e é muitas vezes descartado de forma inadequada, podendo se acumular em águas prejudicando organismos vivos devido a sua biodisponibilidade. Embora haja vários métodos a serem empregados para resolver o problema de agrotóxicos em corpos aquáticos, poucos são eficientes, em geral requerem um tempo muito longo e são de alto custo. O manuseio do glifosato requer o uso de equipamentos de proteção individual e um cuidado para não dispersar o agrotóxico no meio ambiente. Além disso, os vegetais tendem a acumular o herbicida, que aumenta a preocupação com a destinação da lavagem desses itens. Por esse motivo, esse trabalho traz a tecnologia dos processos oxidativos avançados, Fenton e foto-Fenton heterogêneo, na degradação do glifosato utilizando íons de ferro disponíveis em minerais do solo do cerrado

brasileiro, visando uma degradação da espécie contaminante em questão com eficiência, rapidez e baixo custo.

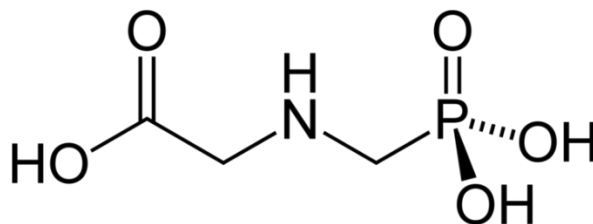


Figura 1 – Estrutura na molécula de glifosato.

3. OBJETIVO

3.1. Objetivo Geral

O principal objetivo do trabalho é utilizar a reação de Fenton e foto-Fenton catalisados por ferro proveniente do solo do cerrado com peróxido de hidrogênio na degradação de glifosato em água.

3.2. Objetivos Específicos

- Verificar experimentalmente a degradação de glifosato pelos processos Fenton e foto-Fenton, na presença de catalisador heterogêneo (solo do cerrado), e comparar os métodos com base na eficiência de degradação;
- Identificar quais os fatores mais expressivos no processo de eliminação do agrotóxico como: concentração de oxidante (H_2O_2) e quantidade de ferro no decorrer do tempo de reação;
- Por meio do processo mais eficiente, discutir sobre sua aplicabilidade em sistemas mais práticos e baixa escala, a fim de descontaminar águas residuais, proveniente de lavagem de vegetais, equipamentos e embalagens agrícolas e equipamentos de proteção individual (EPIs) utilizados na lavoura.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Qualidade da água e poluentes aquáticos

Esse capítulo é dedicado à revisão bibliográfica dos arquivos encontrados durante o desenvolvimento do trabalho. Os temas a serem abordados são os processos oxidativos avançados (POA), as possíveis reações que ocorrem destacando os processos Fenton e foto-Fenton no tratamento de efluentes tóxicos, persistentes e recalcitrantes, além do uso do solo do cerrado como reagente em sistemas heterogêneos. Também será comentada as propriedades e a toxicidade do herbicida glifosato, assim como sua influência no meio ambiente.

Cerca de 97% da água disponível no planeta Terra está contida nos oceanos. O restante está associado aos processos terrestres, atmosféricos e biológicos. O uso desse recurso natural essencial à vida, está muito além do consumo pelo ser humano, mas também nas atividades como agricultura, pecuária, industrial e tecnologia (MANAHAN, 2013).

A contaminação de aquíferos se dá principalmente pelo descarte inadequado em lugares impróprios de águas residuais das atividades mencionadas anteriormente. Além disso, o transporte dos poluentes pela água superficial pode agravar o problema se expandindo para áreas não contaminadas. Já a poluição da água subterrânea, está intimamente ligada com o escoamento da água superficial (MANAHAN, 2013).

Substâncias químicas podem contaminar tanto o solo como a água. A lixiviação é o principal processo em que ocorre o transporte da região do terrestre para a aquática. O parâmetro de inferência da concentração nesses dois meios é o coeficiente de partição solo-água, que é basicamente governado pela estrutura molecular do poluente e sua interação com o meio. Quimicamente falando, a tendência de uma substância ser retida na água depende de sua solubilidade nesse meio e quanto mais hidrofílica, maior sua retenção (MANAHAN, 2013).

Os dejetos industriais como os metais, são de extrema toxicidade para os ecossistemas aquáticos quando em excesso, além de interferir no desenvolvimento das plantas e na saúde do ser humano. Compostos inorgânicos como cianetos, oxiníons de nitrogênio e enxofre, carbonatos e halogenados são produzidos por indústrias e afetam diretamente as condições físicas, químicas e biológicas da água. Outra classe muito importante são os contaminantes orgânicos, entre eles estão os diversos agrotóxicos, efluentes domésticos, de esgoto e industriais etc. Apesar de muitos compostos orgânicos serem pouco solúveis em água, quando presentes nela podem se depositar em porções lipídicas de mamíferos, tornando-se biodisponíveis. Ainda assim, alguns poucos poluentes orgânicos são solúveis em água e podem ocasionar problemas de contaminação (MANAHAN, 2013).

Dentre os compostos orgânicos poluentes, o destaque desse trabalho são os agrotóxicos, o glifosato especificamente, também conhecido como pesticidas. Após o período da segunda guerra mundial o uso desses agentes no extermínio de inúmeros organismo prejudiciais se tornou cada vez mais frequente para uma série de finalidades. A classificação dos pesticidas varia de acordo o organismo que se deseja erradicar, como os inseticidas (insetos), herbicidas (ervas daninhas), fungicidas (fungos), bactericidas (bactérias), algicidas (algas) entre outros. Esses agentes são polêmicos, pois geram uma imensidade de problemas. Os problemas envolvem a elevada toxicidade para a biota, a resistência a degradação gerando acúmulo, a inibição das atividades biológicas podendo até ser teratogênicos, mutagênicos e carcinogênicos além de causar problemas no sistema imunológico e reprodutor de algumas espécies (MANAHAN, 2013; SOUZA, 2011).

Com base nesses diferentes efeitos perigosos, os cientistas almejam cada vez mais obter informação sobre os agrotóxicos assim como os efeitos adversos e controle ao uso destes. Um dos maiores desafios atualmente, é obter-se métodos eficientes e viáveis no controle, tratamento e remediação de águas contaminadas com a finalidade de melhorar a qualidade da água e conseqüentemente do meio ambiente e organismos que nele habitam.

4.2. Análise de águas e remediação de águas residuais

Para se avaliar a qualidade de água, devem ser seguidas uma sequência de etapas. A análise qualitativa e/ou quantitativa dos poluentes dissolvidos em corpos hídricos geralmente é realizada por métodos clássicos ou instrumentais, como a avaliação da acidez, a quantidade de luz absorvida em ambientes com organismos vivos, eletroquímicas para inferir a presença de íons além de técnicas como cromatografia e espectrometria de massas na identificação de substâncias.

Como foi mencionado, a água residual de algumas atividades econômicas está presente com substâncias químicas tóxicas. Os recursos empregados para remoção desses contaminantes são geralmente métodos físico-químicos baseados na formação de coágulos, como por exemplo: filtração, floculação e adsorção em carvão ativado. Esses processos são pouco eficientes pois se limitam a algumas poucas substâncias e muitas vezes geram coágulos pouco estáveis. (TEIXEIRA *et al.*, 2005, VELA-MONROY; SAAVEDRA-ALEMAN; CARRIAZO-BAÑOS, 2016). Vale ressaltar que muitos processos usados na eliminação desses contaminantes geram aglomerados como o lodo e necessitam ser removidos posteriormente.

Outro processo bastante empregado são os biológicos. Nesses processos, organismos vivos são agentes que degradam grande parte da matéria orgânica, transformando-as em espécies menos tóxicas. Substâncias com essas características são conhecidas como biodegradáveis e são limitadas diante da imensidão de moléculas orgânicas existentes. Há ainda a combinação de outros métodos junto ao processo biológico, com o objetivo de potencializar seu efeito (CLEMENTE; LENIN; ARRIETA, 2013).

Frequentemente, também se tem aplicados os métodos químicos e fotoquímicos. Esses se baseiam em reações químicas e ação fotoquímica respectivamente atuando em grupos da molécula poluente, principalmente por oxidação. Geralmente os métodos químicos são empregados com algum agente oxidante e os fotoquímicos por irradiação de luz artificial. Apesar disso, esses

métodos fazem o uso de substâncias nocivas e são de elevado custo devido ao consumo de energia elétrica. (VELA-MONROY; SAAVEDRA-ALEMAN; CARRIAZO-BAÑOS, 2016).

Como dito anteriormente, inúmeros métodos podem ser utilizados na remoção de poluentes orgânicos e tóxicos em águas, porém os métodos convencionais saem em desvantagem já que dependem de uma série de fatores para que possam ser aplicados, incluindo a alta complexidade e dependência da concentração dos contaminantes (SILVA; OLIVEIRA; NOGUEIRA, 2004, VELA-MONROY; SAAVEDRA-ALEMAN; CARRIAZO-BANOS, 2016). Em contrapartida, a tecnologia dos processos oxidativos avançados vem mostrando resultados promissores no tratamento de efluentes industriais. Vários trabalhos comentam sobre a eficiência do método além da fácil aplicação, rapidez e viabilidade econômica (DURIGAM; VAZ; ZAMORA, 2012). Em alguns casos pôde-se comprovar a completa mineralização dos contaminantes, além de ser um processo químico limpo. Os POA e suas peculiaridades serão descritos mais detalhadamente no próximo tópico.

4.3. Processos Oxidativos Avançados

Os processos de oxidação avançados (POA) são métodos químicos que se destacam quando se fala em degradação de espécies poluentes. Esses métodos se resumem basicamente na formação de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), que são espécies muito reativas e pouco seletivas, e reagem com inúmeras moléculas orgânicas, degradando-as (AGUIAR et al., 2007; ARAÚJO; ANTONELLI; GAYDECZKA, 2016). Os vários tipos de POA classificam-se de acordo com a formação das espécies radicalares geralmente na presença ou ausência de radiação em um sistema homogêneo ou heterogêneo (FIOREZE; PEREIRA; SCHMACHTENBERG, 2014).

A Tabela 1 demonstra os principais POA de acordo com sua classificação em homogênea e heterogênea com o uso de radiação ou não. Esses processos são governados principalmente por uma espécie oxidante como o peróxido de hidrogênio

(H₂O₂) com potencial de redução de +1,77 V e ozônio (O₃) com potencial de redução de +2,07 (ARAÚJO; ANTONELLI; GAYDECZKA, 2016). Apesar desses reagentes serem altamente oxidantes, só perdem para o radical •OH, com potencial de redução de 2,73 V, a instabilidade desse radical é muito mais favorável para eficiência da degradação devido sua natureza radicalar e deficiente em elétrons. Além disso, ainda há processos que combinem as espécies oxidantes O₃/H₂O₂ na presença de radiação UV ou não, que apresentam um diferencial na efetividade da reação (AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009).

Tabela 1 – Diferenças entre os Processos Oxidativos Avançados.

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Sem Irradiação	O ₃ /OH ⁻ O ₃ /H ₂ O ₂ Fenton	Uso de catalisador sólido
Com Radiação	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ /UV foto-Fenton	Fotocatálise heterogênea

(Fonte: Adaptado de FIOREZE; PEREIRA; SCHMACHTENBERG, 2014).

Da mesma forma que os métodos POA podem ser aplicados separadamente a combinação com métodos físicos também é possível como, por exemplo, o uso de instrumentos ultrassônicos (sono-Fenton), Micro-ondas e elétricos (electro-fenton). Geralmente essa combinação é feita para solucionar problemas de contaminação mais complexos (VELA-MONROY; ALEMÁN-SAAVEDRA; BOÑOS-CARRIAZO, 2016).

Dentre os POA mais importantes na degradação de compostos orgânicos, estão as reações de Fenton e foto-Fenton (FIOREZE; PEREIRA; SCHMACHTENBERG, 2014). Ambos processos, são dirigidos pela formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) catalisados por íons Fe^{2+} e Fe^{3+} com peróxido de hidrogênio como demonstra as Equações 1 e 2. No caso do processo foto-Fenton, a reação ocorre com radiação artificial (ultravioleta).



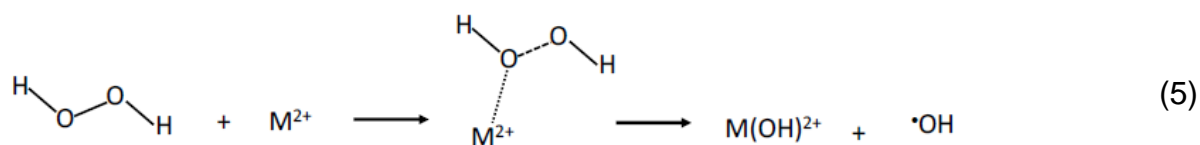
A matéria orgânica é o principal alvo para o ataque dos radicais hidroxila. Os mecanismos de formação são diversos e podem ser classificados de acordo com Araújo (2008) que descreve como o ataque da espécie reativa ocorre. Geralmente a oxidação por meio dos POA leva à formação de espécies que podem ser decompostas posteriormente por micro-organismos. Os mecanismos descritos por Araújo (2008) são a clivagem da ligação R-H da espécie orgânica, adição radicalar e transferência de elétrons.

O ataque na ligação R-H da molécula orgânica, ocorre pela remoção de um próton pelo radical $\cdot\text{OH}$ formando principalmente água como subproduto. Essas reações ocorrem em cadeia. À medida que um radical ataca uma molécula neutra, forma outro radical que eventualmente reagirá com outras espécies neutras e/ou radicalares presentes no meio. As Equações 3 e 4 exemplificam bem esse processo, primeiramente um próton é abstraído do grupo RH para formação da espécie radicalar $\cdot\text{R}$, que pode reagir com O_2 do ar, formando outro radical e assim sucessivamente até a formação de CO_2 e outros compostos inorgânicos (RAQUEL F. PUPO NOGUEIRA; ALAM G. TROVÓ, 2007). Normalmente esse tipo de reação ocorre em hidrocarbonetos alifáticos (FIOREZE; PEREIRA; SCHMACHTENBERG, 2014).



Do mesmo modo que o peróxido de hidrogênio, outros peróxidos podem participar de reações de Fenton formando os radicais alcoxilas ($\cdot\text{OR}$) além do hidroperoxila ($\cdot\text{OH}_2$) (AGUIAR et al., 2007). Os radicais apesar de serem espécies muito instáveis e reativas, são formados facilmente pela quebra das ligações específicas em um processo conhecido como homólise. No caso de peróxidos, essa ocorrência é devido a clivagem da ligação O-O, que é de natureza muito fraca. Para que isso ocorra é necessário a aplicação de energia seja por irradiação ou elevação de temperatura (CLAYDEN, 2001). Uma espécie catalítica modifica a velocidade da reação e a rota energética, como no caso do Fe^{2+} na decomposição do H_2O_2 (MOORE, 1976).

Vela-Moroy; Alemán-Saavedra e Boños-Carriazo, (2016) descreveram resumidamente o processo de decomposição do peróxido de hidrogênio pelos íons metálicos (M^{2+}) representada na Equação 5. Primeiramente, a molécula de H_2O_2 é polarizada e em seguida, a dissociação homolítica pela transferência eletrônica do peróxido para o metal.

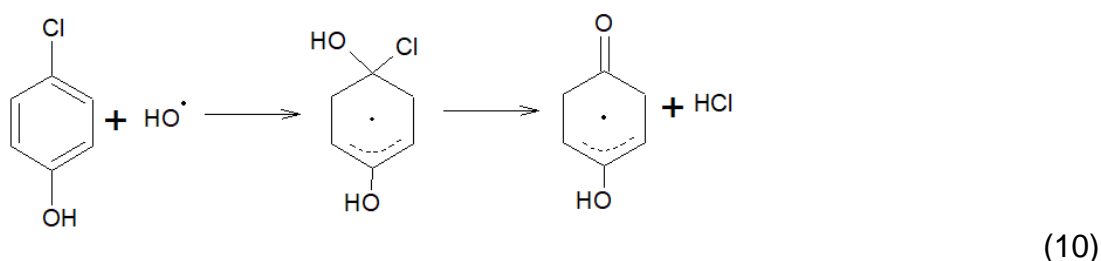
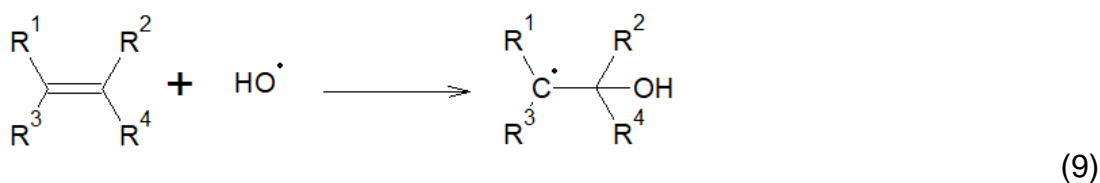


Outras reações ocorrem no processo Fenton como mostradas nas Equações 6 a 8. Esses produtos são resultados de reações em cadeia pelos radicais formados a partir do radical hidroxila. Como pode ser observado na Equação 1, o íon Fe^{2+} é o principal promotor da formação do radical $\cdot\text{OH}$ e esse último é o iniciador das demais reações em cadeia. Na Equação 6 por outro lado, é mostrado o efeito dos íons Fe^{3+} na decomposição do peróxido de hidrogênio, que geram radicais hidroperoxilas ($\text{HO}_2\cdot$). Em termos de atividade, esses radicais possuem menor potencial de

redução em comparação ao $\bullet\text{OH}$, indicando um menor efeito oxidante. Contudo, o radical hidroperoxila ainda reage com Fe^{3+} reduzindo-o a Fe^{2+} , retomando o ciclo da reação.



Na adição radicalar, como o nome sugere, ocorre uma adição da espécie radical em moléculas orgânicas com ligações π , ou seja, compostos insaturados, ou ainda em moléculas aromáticas promovendo a degradação em compostos mais simples. As Equações 9 e 10 demonstram como a adição radicalar ocorre em uma molécula insaturada e um composto aromático.



O processo de transferência de elétrons ocorre quando o radical $\bullet\text{OH}$ recebe um elétron de uma espécie neutra como demonstra a Equação 11. Normalmente esse mecanismo é preferível quando a abstração de um próton ou a adição radicalar é pouco favorável (RAQUEL F. PUPO NOGUEIRA; ALAM G. TROVÓ, 2007).



Vale discutir, que outras reações podem ocorrer em competição com as espécies radicalares, como por exemplo a reação entre dois radicais para formar uma molécula neutra. Apesar da degradação da matéria orgânica nem sempre ser completa, os produtos formados por meio do ataque dos radicais livres $\cdot OH$ podem gerar espécies muito mais suscetíveis à degradação biológica, devido a menor complexidade das moléculas formadas favorecendo esses processos em termos econômicos (SOUZA, 2011).

4.3.1. Processo Fenton homogêneo

Como já mencionado anteriormente, o processo Fenton se baseia na formação de $\cdot OH$ por meio da decomposição do peróxido de hidrogênio, catalisado por íons Fe^{2+} (MARTINS et al., 2011). A Equação 1, sugere que um os íons Fe^{2+} presentes em solução aquosa em forma de aquocomplexos atua como catalisador na decomposição do peróxido de hidrogênio, formando água e oxigênio como produtos finais.

Apesar da maior eficiência do Fe^{2+} , que catalisa a formação de radical hidroxila, o uso de Fe^{3+} é mais apropriado devido a maior estabilidade do ferro nesse estado de oxidação no ar (AGUIAR et al., 2007) mesmo que esse último dê origem a radicais menos reativos (Equação 7).

Outra grande vantagem do processo Fenton é o uso do ferro como catalisador por seu custo ser relativamente baixo. A velocidade em que os compostos são degradados também é outro benefício. A constante de reação está na ordem de 10^{10} (AGUIAR et al., 2007).

Existe ainda a reação de cupro-Fenton que utiliza íons Cu^{2+} como catalisador no lugar de íons ferrosos e férricos. Friedrich et al., (2017) por meio de um estudo mecanístico, a fim de avaliar a velocidade de degradação de fenol utilizando a reação de cupro-Fenton, comprovaram maior rapidez dessa reação devido a substituição do ferro pelo cobre. Contudo, a reação é controlada pela geração de íons Cu^+ em solução. Essas espécies são muito estáveis em meio aquoso, e necessitam o uso de complexantes quelatos para estabilizar esses cátions (AGUIAR et al., 2007). Desse modo o uso de ferro ainda sai em vantagem, pois não necessita desse tipo de tratamento, que geraria muitos resíduos ao final do processo.

As condições de pH são muito relevantes para o processo Fenton, sendo um limitante importante. Na presença de OH^- e Fe^{3+} formado na Equação 10, por exemplo, haverá formação de precipitados como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, diminuindo a disponibilidade de ferro na reação e conseqüentemente inibindo a formação de radicais $\cdot\text{OH}$. Para que isso seja evitado, a basicidade da reação deve ser controlada. O pH ótimo para que isso não ocorra, está na faixa de 2,5 a 3. Em pH abaixo de 2,5, o excesso de íons H^+ podem contribuir para a captura dos radicais livres, desfavorecendo a reação de Fenton (NOGUEIRA et al., 2007).

Ainda que o pH ácido seja um parâmetro importante nesses métodos oxidativos, os trabalhos revisados demonstraram diferentes valores ótimos para a reação. Alguns dos valores de pH testados foram: 2,5 (SILVA et al., 2009; SILVA; OLIVEIRA; NOGUEIRA, 2004), 3,0 (DURIGAN; VAZ; PERALTA-ZAMORA, 2012; TEIXEIRA et al., 2005; TROVÓ; VILLA; NOGUEIRA, 2005), 3,7 (VELA-MONROY, ALEMÁN, CARRIAZZO-BAÑOS, 2015) e 4,0 (NOVELO et al., 2009). É útil indicar, que na maior parte dos casos, os trabalhos lidavam com reações de Fenton, foto-Fenton ou ambas em diferentes condições no tratamento de contaminantes específicos.

4.3.2. Processo foto-Fenton homogêneo

O Processo foto-Fenton, consiste na formação de radicais $\cdot\text{OH}$ por meio da degradação do peróxido de hidrogênio, catalisado pelos íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e na presença irradiação como luz ultravioleta. Em comparação ao processo Fenton, a reação de foto-Fenton é mais eficaz na degradação devido ser controlada pela formação de radicais hidroxila ao contrário de outros radicais menos reativos. Nesse processo, o uso de Fe^{3+} não afeta a formação das espécies $\cdot\text{OH}$, pois esse cátion é reduzido a Fe^{2+} continuamente, favorecendo a Equação 1. A estabilidade da forma mais oxidada do ferro (Fe^{3+}), favorece a reação pois esse é o principal atuante na reação foto-Fenton.

As Equações 12 a 14 demonstram algumas reações que podem ocorrer no sistema foto-Fenton. Na Equação 12 pode-se observar que a radiação ultravioleta em uma faixa adequada pode clivar a ligação O-O da molécula de H_2O_2 gerando dois radicais hidroxilas, contudo essa reação é muito lenta devido à baixa absorvidade molar do peróxido de hidrogênio. O uso de catalisadores como os íons férricos desempenham um papel fundamental na formação desses radicais (RAQUEL F. PUPO NOGUEIRA; ALAM G. TROVÓ, 2007). Pela Equação 13 é possível compreender a redução dos cátions Fe^{3+} em íons Fe^{2+} pela ação da luz.



Ainda que o uso de radiação ultravioleta seja um problema na reação de foto-Fenton devido ao custo dessa forma de energia, o processo ainda pode ser conduzido sob luz na região do visível. A formação de complexos de ferro solúveis em meio aquoso permite que o processo ocorra em uma faixa menos energética

com comprimento de onda em aproximadamente 500 nm (RAQUEL F. PUPO NOGUEIRA; ALAM G. TROVÓ, 2007).

A luz solar é preferível por ser uma fonte de livre disponibilidade e gratuita permitindo um processo barato (SOUZA, 2011). Outro importante fator a ser ponderado na reação foto-Fenton é o trabalho em uma faixa de pH mais ampla. Como há redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} , a formação de hidróxidos férricos pouco solúveis não é um problema (RAQUEL F. PUPO NOGUEIRA; ALAM G. TROVÓ, 2007).

Como foi visto o processo Fenton e foto-Fenton chamam atenção quando se preocupa com eliminação de efluentes contaminantes e tóxicos como poluentes orgânicos. O uso em pequena escala é favorável quando aplicados em sistemas isolados, como água de lavagem de vegetais contaminados por agrotóxicos assim como a lavagem de equipamentos agrícolas. Todavia, esses processos muitas vezes tendem a gerar subprodutos mais tóxicos que os originais (CLEMENTE; LENIN; ARRIETA, 2013).

4.4. Solo do cerrado

O solo de cerrado possui características porosas com variação arenosa entre média e baixa, aproximadamente 46% de sua composição são de latossolos. Esses solos são ricos em minerais, principalmente óxidos e hidróxido de ferro e alumínio. Essa composição de óxidos férricos (hematita, Fe_2O_3) e ferrosos (goethita, $\text{FeO}(\text{OH})$) dão características físicas e químicas nesses solos como a cor avermelhada e amarelada além do pH ácido (VENDAME et al., 2011).

4.5. Reação de Fenton heterogêneo e foto-Fenton heterogêneo utilizando solo do cerrado

O Fenton heterogêneo utiliza peróxido de hidrogênio e catalisador sólido a base de ferro, particularmente óxidos. Esses óxidos de ferro geralmente exibem

baixa solubilidade em água e o processo de formação de radicais ocorre na superfície sólida. Esse fenômeno é muito importante, pois apresenta algumas vantagens em relação processo Fenton homogêneo, dentre eles está a menor preocupação com a faixa de pH, além de evitar a formação indesejada de lodo como subproduto de degradação. Como a reação ocorre em superfície, não haverá formação de precipitados de ferro inicialmente. (ARAUJO, 2008; DANTAS et al., 2006).

Outro fator importante, é a competição de outras espécies formadas na reação de Fenton pelos radicais livres formados, que agem desativando os radicais e desfavorecendo a degradação (MARTINS et al., 2011). Geralmente, vários trabalhos utilizam sais de ferro na reação de Fenton heterogêneo (DA FONSECA ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006; DANTAS et al., 2006).

O solo do cerrado brasileiro possui coloração avermelhada devido à presença de minerais de ferro em sua composição, principalmente hematita (Fe_2O_3). Vendrame et al., (2007) por meio da descrição de alguns minerais no solo do cerrado brasileiro, identificaram um valor de cerca de 67 mg.kg^{-1} de ferro total. Os óxidos de ferro que compõe esse material são uma excelente alternativa no uso como catalisadores no processo Fenton e foto-Fenton heterogêneos. A abundância, o baixo custo e a facilidade de obtenção são características atraentes para o uso desse sedimento na degradação de compostos tóxicos, especialmente na região do Centro-Oeste.

Em vista do que foi proposto, este trabalho tem como principal objetivo o uso dos processos Fenton heterogêneo e foto-Fenton heterogêneo na degradação de herbicida glifosato, utilizando os minerais de ferro que compõem o solo do cerrado como catalisador heterogêneo nas reações. Deseja-se mostrar a eficiência desse material comprovando sua conveniência em relação a outros sais de ferro.

4.6. Glifosato

O glifosato ou sal de isopropilamina de N-(fosfonometil)-glicina é um herbicida muito comum no combate de ervas daninhas e culturas geneticamente modificadas para resistirem a seus efeitos (MANAHAN, 2013). Seu uso é através da aplicação direta em culturas que desejam-se tratar, sendo absorvido pelas folhas e caules de plantações de cana-de-açúcar, café, maçã, uva, milho, arroz, soja, entre outros (DE AMARANTE JUNIOR; DOS SANTOS, 2001). Sua fórmula molecular é $C_3H_8NO_5P$ e com estrutura química representada na Figura 1.

A presença de ervas daninhas, prejudicam o crescimento e desenvolvimento das plantas devido a competição pela abstração de nutrientes do solo. O glifosato pertence ao grupo dos pesticidas organofosforados, de toxicidade relativamente baixa, porém seus derivados quando dopados com surfactantes tendem a ser mais tóxicos para alguns organismos vivos, principalmente peixes. (DE AMARANTE JUNIOR; DOS SANTOS, 2001). O glifosato comercial disponível no mercado é geralmente composto de outros componentes que podem potencializar sua toxicidade.

A atuação do glifosato nas ervas daninhas se dá pela absorção das folhas, impedindo a produção de clorofila, que acarreta na interrupção biossintética de aminoácidos essenciais e conseqüentemente tende a prejudicar o desenvolvimento dessas espécies (LAURA; MATTOS, 2003). Desse modo, seu manuseio deve ser de forma controlada e consciente, pois pode causar danos a outras plantas por fitotoxicidade, levando à morte de espécies vegetais de interesse econômico (GALLI; MONTEZUMA, 2004).

Geralmente, o glifosato tende a se aderir fortemente no solo pois sua estrutura molecular possui sítios que interagem fortemente com íons metálicos, sólidos orgânicos, minerais e argilosos (MANAHAN, 2013). A degradação do glifosato ocorre naturalmente pela ação dos micro-organismos do solo tanto por vias anaeróbicas e aeróbicas (GALLI, MONTEZUMA, 2004).

Como pode ser visto em sua estrutura (Figura 1), a molécula apresenta muitos átomos eletronegativos como oxigênio e nitrogênio, gerando momento de dipolos que a torna uma espécie polar. Sua solubilidade em água é favorecida por conta disso e pode formar espécies iônicas muito facilmente. A maior parte da degradação desse herbicida por micro-organismos, ocorre em solos com alto teor de matéria orgânica, já em solos arenosos a recuperação fica comprometida (DE AMARANTE JÚNIOR et al., 2002)

Segundo o Ministério da Saúde, o glifosato sai disparado como o agrotóxico químico mais comercializado durante os últimos tempos no Brasil, ocupando a segunda posição mundial, sendo 31,45% consumido só no país, atrás apenas dos EUA. Apesar desse elevado consumo, esse composto é classificado como um provável carcinogênico para seres humanos e esse crescimento é de grande preocupação para saúde, pois quanto maior a exposição, maior são os riscos de exposição a diferentes organismos.

O resíduo de glifosato pode ser encontrado na colheita de algumas plantas alimentícias e em animais que se alimentam dessas, que porventura são consumidos pelo ser humano (AMARANTE JUNIOR et al, 2002). Além disso, os trabalhadores que manipulam glifosato estão muito mais sujeitos a sua exposição. Moraes e Rossi (2010), por meio de uma revisão de vários trabalhos concluiu que o glifosato influencia diretamente e indiretamente na população da macro e microfauna do solo e que pode ter efeito ou não em organismos aquáticos.

5. METODOLOGIA

Esse capítulo tem como ênfase a descrição dos materiais utilizados na elaboração do trabalho, assim como os métodos empregados.

5.1. Equipamentos

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro (Perkinelmer, LAMBDA-XLS) de feixe único. As cubetas utilizadas eram de quartzo e com caminho óptico de 1 cm. A agitação das amostras foi realizada por chapas de agitação magnética com controle de temperatura. Para a separação dos particulados foi utilizado uma centrífuga automática 80-2b com agitação máxima de 4000 rpm.

5.2. Reagentes e Soluções

Ácido Clorídrico 32% (Merck), Cloreto de Ferro hexahidratado 98% (Dinâmica), Ácido Salicílico 99% (Dinâmica), Acetona 99% (Merck), Peróxido de Hidrogênio 30% (Dinâmica), Glifosato Comercial 48% (Kelldrín). Todas as soluções foram preparadas com água destilada a temperatura ambiente.

5.3. Determinação de ferro no solo do cerrado

Para o trabalho, uma quantidade de solo do cerrado foi coletada nos arredores do Instituto de Química da Universidade de Brasília. Uma parcela do solo coletado foi aquecida em uma estufa em aproximadamente 300° C por duas horas, com finalidade de eliminar matéria orgânica. Após o aquecimento, a quantidade de solo aquecida foi resfriada até temperatura ambiente e foi utilizada para os procedimentos experimentais.

5.3.1. Preparação da amostra de solo

- Mineralização do solo:

Em um béquer foram colocadas 5,0001 g do solo coletado e cerca de 20 mL de ácido clorídrico 32%. A mistura então foi colocada em uma chapa de aquecimento (~50° C) por 2 horas para a dissolução completa do ferro no solo. Em seguida, após o resfriamento a temperatura ambiente, a amostra mineralizada foi filtrada com papel filtro e funil simples. O líquido filtrado foi então diluído com água destilada em um balão volumétrico de 250 mL. Na etapa de diluição ainda foi adicionado 5 mL de peróxido de hidrogênio para oxidar o ferro(II) a ferro(III).

- Preparação dos padrões de Fe^{3+} :

Primeiramente, foi preparada uma solução de ácido salicílico $2,0 \text{ g.L}^{-1}$ dissolvendo-se $2,0 \text{ g}$ de ácido salicílico em pequenas porções de acetona para posterior diluição com água destilada. A solução estoque de Fe^{+3} foi preparada utilizando $56,8 \text{ mg}$ de FeCl_3 e 5 mL de solução $2,0 \text{ g.L}^{-1}$ de ácido salicílico. Após a preparação da solução estoque, foi observada a coloração violeta devido a formação do complexo de coordenação $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_3$ que absorve em 527 nm e cuja estrutura está representada na Figura 2.

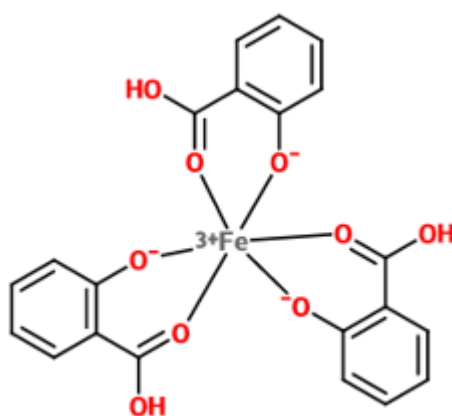


Figura 2 – Estrutura do complexo $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_3$ de cor violeta.

A partir da solução estoque e da solução de solo dissolvida, cinco padrões foram preparados por meio de diluições utilizando o método de adição de padrão para evitar o efeito de matriz devido a grande quantidade de componentes no solo. As proporções utilizadas nos padrões estão descritas na Tabela 1. Para cada padrão foram medidas as absorbâncias no espectrofotômetro.

Padrão	Volume de solução estoque de Fe ³⁺ (mL)	Volume de solução com amostra dissolvida (mL)	Concentração de Fe ³⁺ (mg·L ⁻¹)
1	0	2	0
2	2	2	18,2
3	4	2	36,4
4	6	2	54,5
5	8	2	72,7

Tabela 1 – Dados referentes à preparação dos padrões de Fe³⁺.

A partir dos valores de absorvância e concentrações de Fe³⁺ na amostra foi realizada uma regressão linear com concentração vs. absorvância.

5.4. Degradação do glifosato pelos processos Fenton e foto-Fenton heterogêneo

Amostras de glifosato comercial foram tratadas com reagentes de Fenton utilizando solo do cerrado como fonte de ferro. Os testes foram realizados por meio de um planejamento fatorial 2³ (oito experimentos) com objetivo de avaliar três variáveis: concentração de glifosato, concentração de H₂O₂ e concentração de Fe³⁺ (disponível no solo). Os parâmetros fixados para as variáveis estão descritos na Tabela 2. Como o ferro age como catalisador nas reações de Fenton e foto-Fenton, este foi escolhido em menor proporção nos testes. Os experimentos foram realizados de forma aleatória, a fim de evitar interferência nos efeitos, e a temperatura ambiente. O principal objetivo dos testes é analisar o efeito combinado

das variáveis na degradação da molécula de glifosato quando submetidos ao processo Fenton (luz ambiente) e foto-Fenton (radiação ultravioleta).

O experimento foi realizado em béqueres contendo água destilada e pH aproximadamente 3, ajustado com ácido clorídrico $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, e os demais reagentes em suas devidas proporções como descrito na Tabela 3. Os testes foram divididos em dois grupos: tratamento Fenton e foto-Fenton. No processo Fenton, os experimentos foram realizados à luz ambiente do laboratório e no processo foto-Fenton foi feito o uso de um recipiente fechado contendo uma lâmpada UV embutida. Cada béquer foi colocado em chapas de agitação magnética (400 rpm) por 1 hora, para os ambos processos.

A concentração de glifosato após o fim dos experimentos foi avaliada por meio da técnica de espectrofotometria molecular. A absorbância máxima do glifosato em $\text{pH}=3$ foi medida experimentalmente utilizando uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm exibindo valor de 204 nm. Para isso, foi obtida uma curva de calibração com padrões do glifosato comercial e meio ácido ($\text{pH}\sim 3$) com concentrações entre $384 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $1920 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Após o final da reação, coletou-se, de cada béquer, uma alíquota de 10 mL em frascos plásticos e esses foram dispostos em uma centrífuga automática por 30 minutos a aproximadamente 2500 rpm. Posteriormente, a parte líquida e incolor das amostras foram inseridas em uma cubeta de quartzo, de caminho óptico de 1 cm, e medida suas respectivas absorbâncias em 204 nm.

Tabela 2 – Níveis das variáveis estudadas nos testes.

	Nível	
	Baixo (-)	Alto (+)
Concentração de glifosato	768 mg·L ⁻¹	1536 mg·L ⁻¹
Concentração de H₂O₂	768 mg·L ⁻¹	1536 mg·L ⁻¹
Concentração de ferro (solo do cerrado)	31 mg·L ⁻¹	310 mg·L ⁻¹

Tabela 3 – Esquema do planejamento fatorial para os experimentos de degradação.

Teste	Concentração de Glifosato	Concentração de H ₂ O ₂	Concentração de ferro (solo do cerrado)
A	-	-	-
B	+	-	-
C	-	+	-
D	+	+	-
E	-	-	+
F	+	+	+
G	-	+	+
H	+	+	+

Para fim de comparação, duas soluções de glifosato 768 mg·L⁻¹ e 1536 mg·L⁻¹ foram preparadas com 1536 mg·L⁻¹ de peróxido de hidrogênio. As soluções foram

deixadas sob agitação magnética e posteriormente fez-se medidas de suas absorvâncias no espectrofotômetro.

Finalizado os experimentos, os resíduos de ferro e ácido salicílico e glifosato foram dispostos em frascos adequados, rotulados e armazenados até a destinação final.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Curva de adição de padrão de Fe^{3+}

A curva de adição de padrão obtida apresentou equação $y=0,00605x+0,07868$ e linearidade $R^2=0,99743$. Extrapolando a equação da curva pôde-se calcular a concentração de Fe^{3+} na amostra de solo que corresponde cerca de $13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, esse valor corresponde à massa de 31% de ferro na massa de solo analisada (5,0001 g).

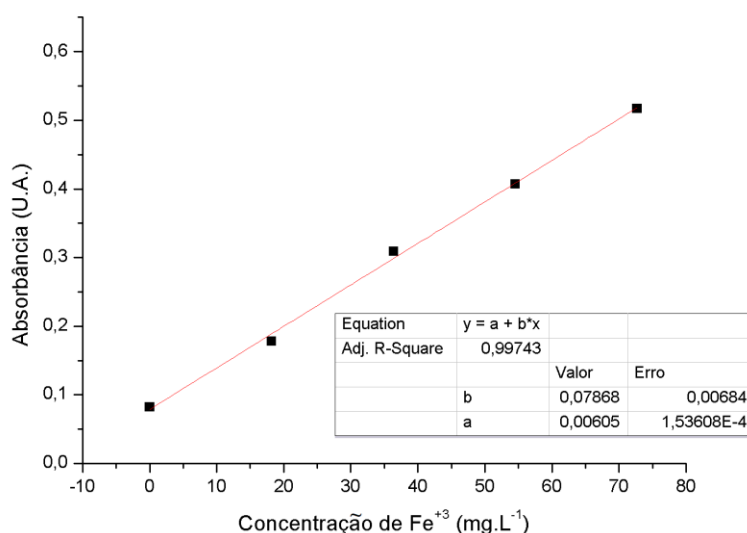


Figura 3 – Curva de adição de padrão de Fe^{3+} .

6.2. Curva analítica para o glifosato

A curva analítica obtida para o glifosato (Figura 4) apresentou equação $y=3,36454 \cdot 10^{-4}x+0,17139$ e linearidade $R^2=0,98965$. A obtenção dessa curva serviu apenas como ferramenta para averiguar a concentração de glifosato após a degradação.

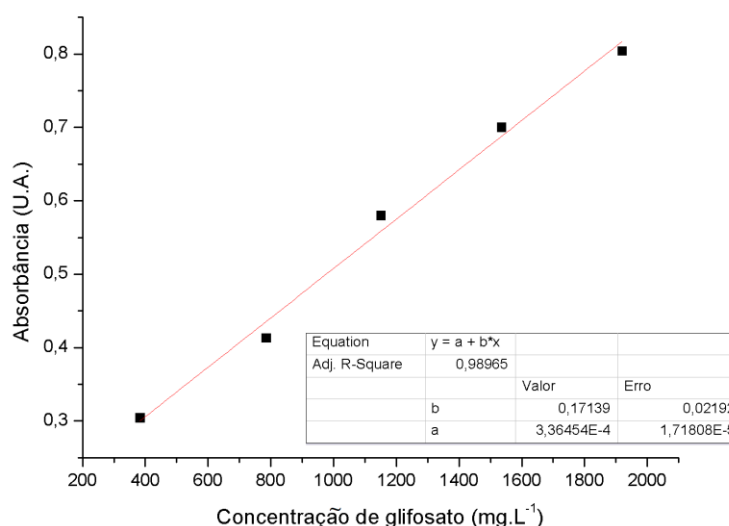


Figura 4 – Curva analítica para o glifosato.

6.3. Degradação utilizando os processos Fenton e foto-Fenton heterogêneo com solo do cerrado

Ao fim de cada experimento foi observado uma coloração avermelhada devido ao solo em alguns dos testes, principalmente os experimentais com nível alto de concentração de Fe^{3+} . Nesses casos, o uso da centrífuga foi imprescindível para separar as soluções dos particulados sólidos e coloridos, para que fossem realizadas as medidas no espectrofotômetro. Como discutido na seção 4.5 o solo é composto de óxidos de ferro e esses são poucos solúveis em meio aquoso, considera-se que o processo de degradação ocorre na superfície do material e desse modo não podem estar solubilizados em solução, não interferindo diretamente na absorção das amostras após a reação.

As medidas de absorvância para todos os testes demonstraram diminuição na concentração após se passar uma hora de reação. A Tabela 4 descreve a concentração de glifosato após uma hora de reação, calculada a partir da curva analítica do glifosato. A Figura 5 mostra a porcentagem de degradação do glifosato após uma hora de reação, calculada a partir da razão entre as concentrações iniciais e final, e essas obtidas por meio da absorvância dos testes e pela curva analítica para o glifosato. Na condição em que havia excesso de peróxido de hidrogênio, e nível baixo para os demais reagentes (Teste C), foi observado menor taxa de degradação da molécula de glifosato.

Tabela 4 – Concentração de glifosato após uma hora de reação.

Teste	Concentração após 1 hora de reação (mg-L ⁻¹)	
	Fenton	Foto-Fenton
A	0	0
B	0	17,3
C	255,5	252,3
D	83,3	0
E	56,8	50,7
F	36,9	119,8
G	204,3	35,3
H	107,5	124,4

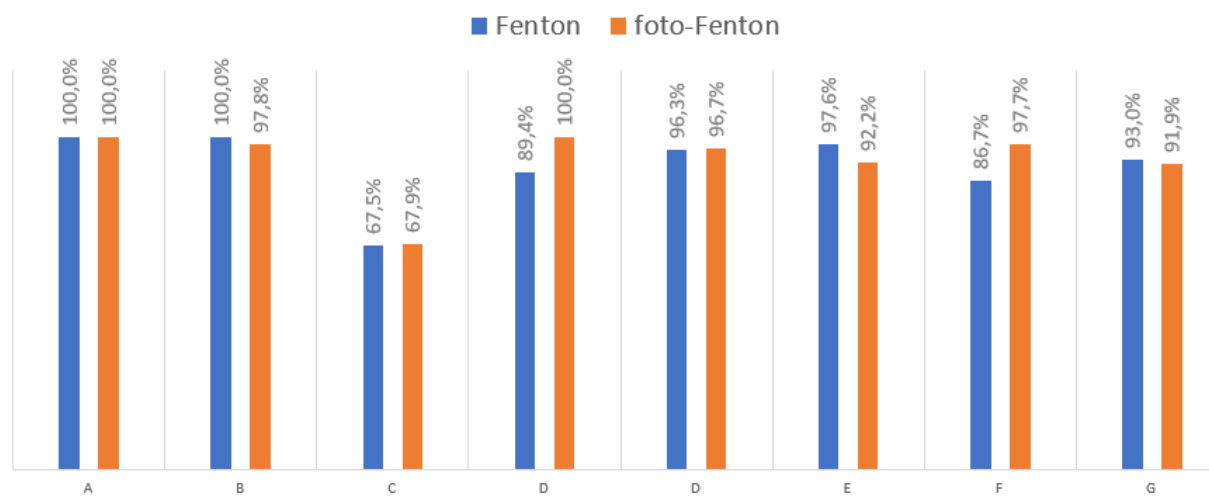


Figura 5 – Porcentagem de degradação do corante glifosato para os testes nos processos Fenton e foto-Fenton.

A degradação mais eficiente ocorre quando todos os reagentes estão em menor nível nos dois processos, com a obtenção de 100% de degradação. Destacam-se também os experimentos B-Fenton e D-foto-Fenton pela completa degradação. Pode ser observado que o processo foto-Fenton se mostrou mais eficaz no tratamento do herbicida em comparação ao processo Fenton, a porcentagem de degradação para o processo foto-Fenton é maior para cinco dos oito experimentos testados. Apesar disso, o processo Fenton se mostrou muito eficiente e é mais vantajoso por utilizar luz natural.

O desempenho na degradação do glifosato por tempo está estritamente relacionado com as proporções dos reagentes Fenton. Para o processo Fenton e foto-Fenton as condições glifosato:H₂O₂ 1:1 e 31 mg·L⁻¹ de solo do cerrado se mostraram mais eficientes, mineralizando o glifosato completamente após uma hora de reação, sendo deste modo a condição mais adequada em termos de velocidade. Após o fim de todos os experimentos, foi medida a absorvância do glifosato com apenas peróxido de hidrogênio agindo por uma hora. Como esperado, as amostras apresentaram diminuição na concentração, já que o peróxido de hidrogênio também é oxidante, mas não o suficiente para degradação total do herbicida. Desse modo, o ferro no solo desempenha papel catalisador na reação de Fenton proposta.

As absorvâncias de cada teste foram medidas após um dia. Para maioria dos testes, não foi possível inferir leitura da absorvância e para outros cinco obteve-se absorvâncias muito baixas. Decorrido um dia, não foi observado a formação de lodo em nenhum dos testes (Figura 6). A formação de lodo é um dos principais limitantes no uso dos sistemas Fenton e foto-Fenton em escala industrial (ARAÚJO, 2008). Além disso, as medidas após um dia de reação apresentaram um espectro com ruído indicando a ausência do glifosato e/ou a existência de outros subprodutos na degradação deste. Portanto, pode se depreender que a concentração de glifosato é praticamente nula após um dia de reação e constatar a eficiência tanto do método Fenton quanto o foto-Fenton utilizando solo do cerrado como fonte de ferro na degradação do agrotóxico glifosato.

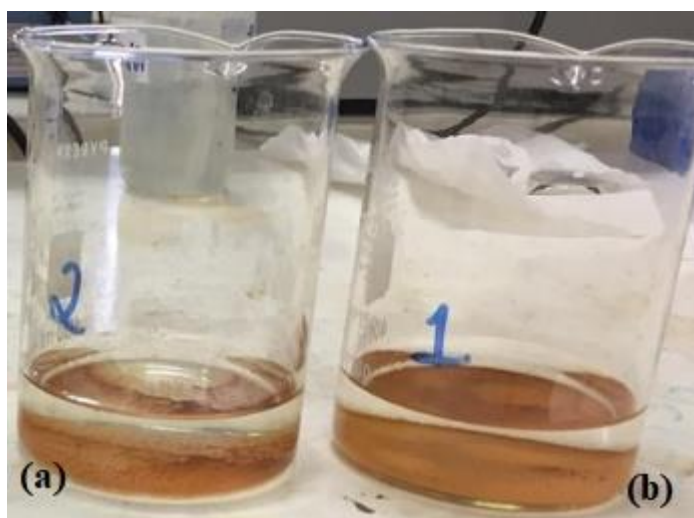


Figura 5 – Testes a. Fenton e b. foto-Fenton heterogêneo após um dia de reação.

Fazendo uma comparação entre os dois processos, conclui-se que o foto-Fenton acelera o processo de degradação. Contudo, ambos processos alcançaram os objetivos esperados, tendo-se preferência pelo sistema Fenton por facilidade e economia. Portanto os experimentos propostos aqui podem inicialmente ser aplicados usualmente em escala de bancada no tratamento de glifosato proveniente da lavagem de alimentos, equipamentos utilizados na lavoura e embalagens evitando desse modo o descarte inadequado que pode vir a ocasionar contaminação do meio ambiente e exposição aos seres vivos.

7. CONCLUSÕES

Tanto o processo Fenton e foto-Fenton heterogêneo utilizando solo do cerrado brasileiro, como fonte de ferro se mostraram eficientes na degradação do agrotóxico glifosato. Em todos os experimentos executados pôde-se constatar a diminuição na concentração do herbicida obtendo-se completa degradação após um dia de reação. Esse resultado demonstra que o ferro disponível no solo pode ser utilizado como catalisador na reação de degradação. Os resultados obtidos viabilizam uma alternativa barata, simplificada e eficaz no tratamento de glifosato residual em hortaliças e lavagens contaminadas com o produto.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, A. et al. Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 623–628, 2007.
- AMARANTE JÚNIOR, O. P. de et al. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 589-593, July 2002.
- AMARANTE JÚNIOR, O. P. et al. Métodos de extração e determinação do herbicida glifosato: Breve revisão. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 420–428, 2002.
- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. DE F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Eng Sanit Ambient**, v. 14, n. 4, p. 543–550, 2009.
- ARAÚJO, K. S. DE; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. v. 11, 2016.
- ARAUJO, F. V. F. Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo. **Tese De Doutorado - Universidade Federal Do Rio De Janeiro**, p. 183, 2008.
- BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos**.p. 2018.
- CLAYDEN, J; GREEVES, N; WARREN, S. **Organic Chemistry-2nd**. Ed. Oxford University Press. 2012.
- CLEMENTE, A. R.; LENIN, E.; ARRIETA, C. Procesos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes **Processos de tratamento de águas residuárias para a remoção de contaminantes orgânicos emergentes**, v. 8, 2013.
- 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.
- DANTAS, T. L. P. et al. Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, n. 1–2, p. 77–82, 2006.
- DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e foto-Fenton. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1381-1387, 2012.
- FIOREZE, M.; PEREIRA, E.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. p. 79–91, 2014.
- FRIEDRICH, L. C. et al. Estudo mecanístico das reações fenton e cupro-fenton por análise voltamétrica in situ. **Química Nova**, v. 40, n. 7, p. 769–773, 2017.
- GALLI, A. J. B.; MONTEZUMA, M. C. Alguns aspectos da utilização do herbicida

glifosato na agricultura. **ACADCOM Gráfica e Editora Ltda**, Jan., p

LAURA, M.; MATTOS, T. 002) Determinação De Glifosato E Ácido Aminometilfosfônico Em Águas Superficiais Do Arroio Passo Do Pilão Marcelo Dutra Da Silva * Maria Do Carmo Ruaro Peralba ** Maria Laura Turino Mattos ***. p. 19–28, 2003.

MANAHAN, S. E. **Química Ambiental**. 9ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

MARTINS, L. M. et al. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante preto biozol UC. **Eng Sanit Ambient**, v. 16, n. 3, p. 261–270, 2011.

MENDEZ NOVELO, R. et al. Comparación de cuatro tratamientos fisicoquímicos de lixiviados. **Rev. Int. Contam. Ambient**, México, v. 25, n. 3, p. 133-145, agosto 2009.

MOORE, W. J. Físico-química. 4. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1976. vol. 1

MORAES, P.V.D, ROSSI, P. Comportamento ambiental do glifosato, **Scientia Agraria Paranaensis**, v.p, n.3, p. 22-35, 2010.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Revisão. v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

NOVELO, R. I. M.; BORGES, E. R. C.; RIANCHO, M. R. S.; FRANCO, C. A. Q.; VALLEJOS, G. G.; CISNEROS, B. J. Comparación de cuatro tratamientos fisicoquímicos de lixiviados. **Rev. Int. Contam. Ambient.**, v. 25, n. 3, p. 133-145, 2009.

RAQUEL F. PUPO NOGUEIRA; ALAM G. TROVÓ, M. R. A. DA S. R. D. V. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

SILVA, M. R. A. da; OLIVEIRA, M. C. de; NOGUEIRA, R. F. P.. Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. **Eclet. Quím.**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 19-26, 2004.

SOUZA, D. R. DE. Aplicabilidade de reações de Fenton e foto-Fenton no tratamento de glifosato comercial. p. 125 p., 2011.

TEIXEIRA, A. C. S. C. et al. Photo-fenton remediation of wastewaters containing agrochemicals. **Braz. arch. biol. technol.**, Curitiba, v. 48, n. Spe, p. 207-218, Jun 2005.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. Degradação de benzeno, tolueno e xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-Fenton. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2058-2063, 2009.

TROVO, A. G.; DALLA VILLA, R.; NOGUEIRA, R. F. P. Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminações agrícolas. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 28, n. 5, p. 847-851, Out. 2005.

VELA-MONROY, C. A.; SAAVEDRA-ALEMAN, M. J.; CARRIAZO-BANOS, J. G.. Catalizadores homogêneos y heterogêneos de Fe³⁺, Co²⁺ y Cu²⁺ para la

degradación de metilparatión en medio acuoso diluido. **Tecno. Lógicas.**, Medellín, v. 19, n. 37, p. 13-28, jul. 2016.

VENDRAME, P. R. S. et al. Disponibilidade de cobre, ferro, manganês e zinco em solos sob pastagens na Região do Cerrado. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 42, n. 6, p. 859–864, 2007.

VENDRAME, P. R. S., EBERHARDT, D. N., BRITO, O. R., MARCHÃO, R. L., QUANTIN, C., BECQUER, T. Formas de ferro e alumínio e suas relações com a textura, mineralogia e carbono orgânico em latossolos do cerrado, **Semina**, v. 32, n. 10, p. 657-666, 2011.