

## II-478 – DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS NA REMOÇÃO DE COT EM EFLUENTE CONTENDO DIURON POR POA $H_2O_2$ /UV

**Marília Vasconcellos Agnesini<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP). Aluna do Programa de Mestrado em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP).

**Maristela Silva Martínez**

Bacharel em Química pela FFCLRP-USP. Mestre e Doutora em Ciências pelo IQ da USP-São Carlos. Docente no Programa de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Curso de Engenharia Química da Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP).

**Reinaldo Pisani Junior**

Engenheiro Químico, Mestre e Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos. Docente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e do Curso de Engenharia Química da Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP).

**Cristina Filomena Pereira Rosa Paschoalato**

Engenheira Química com Mestrado e Doutorado em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Professora da Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Doutor Fernando Costa, 487 – Cajuru – São Paulo. CEP: 14240-000 - Brasil - Tel: (16) 993037006 e-mail: marilia.agnesini@gmail.com

### RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o processo oxidativo avançado, por exposição à luz ultravioleta em presença de peróxido de hidrogênio, para potencializar a formação do radical hidroxila ( $\bullet OH$ ) que é altamente reativo e não seletivo. A utilização desse processo visa ao consumo dos reagentes e minimização da concentração de compostos orgânicos intermediários para maximizar a mineralização em dióxido de carbono, água e outros compostos minerais. O monitoramento da concentração de carbono orgânico total (COT) é útil no intuito de se avaliar o desempenho do processo, pois a remoção de COT está indiretamente ligada à mineralização e assim, aos consumos de reagente principal e de seus subprodutos intermediários. Então, solução do herbicida diuron e água destilada com concentração de 10 mg/L, agroquímico amplamente utilizado no cultivo de cana-de-açúcar, foi submetida ao POA UV/ $H_2O_2$ , mediante diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio (0, 10, 20, 50 e 100 mg/L) e tempos médios de residência (51, 63 e 86 s), através da variação da vazão volumétrica da corrente líquida afluente em um reator tubular com escoamento laminar. As amostras efluentes ao fotoreator, que operou em fluxo contínuo, foram coletadas para análise de diuron, através da cromatografia a gás, e análise de carbono orgânico total (COT) pelo método de espectroscopia em infravermelho. A partir dos resultados obtidos, foi aplicado o balanço material no reator tubular com dispersão axial e modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a reação de consumo de COT. A constante de velocidade (0,00525 a 0,0555  $m^2/kJ$ ) foi obtida através do ajuste do modelo, expresso em grau de conversão (5,6 a 25,3%), aos resultados experimentais (1,7 a 23,9%) pelo método dos mínimos quadrados. A qualidade do ajuste foi avaliada pelos valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ , entre 0,17 e 0,89) e das raízes quadradas dos erros médios ao quadrado (RMSE, entre 0,71 e 6,65 %). Verificou-se que os tempos médios de residência entre 51 e 86 s foram insuficientes para elevar o consumo dos subprodutos orgânicos intermediários, uma vez que os graus de conversão estiveram abaixo de 24 %. Concluiu-se o modelo não representou satisfatoriamente o consumo de COT no POA  $H_2O_2$ /UV nas condições estudadas, uma vez que as tendências de comportamento dos resultados experimentais e calculados não foi respeitada, provavelmente em função de assumir a reação química como sendo de 1ª ordem.

**PALAVRAS-CHAVE:** Processo oxidativo, mineralização, cinética, remoção de COT, diuron.

## INTRODUÇÃO

A poluição ambiental por efluentes vem aumentando consideravelmente nas últimas décadas, configurando-se como um grave problema ambiental e de saúde pública. Sabe-se que os processos de tratamento de água e efluentes mais empregados não têm sido efetivos na remoção de microcontaminantes afluentes. Assim, é relevante o desenvolvimento de tecnologias que sejam capazes de removê-los de forma a atender os padrões de potabilidade e de lançamento. Os processos oxidativos avançados (POA) se destacam frente às demais tecnologias, pois potencialmente degradam poluentes até as suas formas oxidadas, como o dióxido de carbono e a água.

O mecanismo de destruição das moléculas orgânicas pelos POA é baseado na formação de um poderoso e não seletivo oxidante, o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que com um potencial de oxidação de 2,80V e pode oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). O POA  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  é baseado em duas etapas principais: fotólise da molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pela radiação ultravioleta (UV), produzindo o radical  $\bullet\text{OH}$ , que é reagente consumido na etapa subsequente de oxidação das moléculas que se pretende remover. Na primeira etapa estão envolvidas reações de iniciação, propagação e reações de terminação, representadas nas equações 1 a 4. Em decorrência de ser uma reação fotoquímica, a reação de iniciação depende da absorção da energia da luz UV pelo peróxido (equação 1). Uma vez iniciado o processo, o mecanismo de radical em cadeia, descrito nas equações químicas 2 e 3, permite a conversão do radical hidroxila em  $\text{HO}_2\bullet$  que também reage com o peróxido, formando novos radicais  $\bullet\text{OH}$ , propagando a reação dos radicais. Em razão do excesso de peróxido, os radicais formados a partir deles podem se recombinar, surgindo as reações de terminação, representadas em 4.



Os radicais gerados, em condições de temperatura ambiente e pressão atmosférica, degradam compostos orgânicos, cujos produtos finais são dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e ácidos minerais (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Assim, a medição do parâmetro carbono orgânico total (COT) pode indicar o grau de mineralização do composto orgânico degradado no POA.

O Brasil se destaca como um dos maiores consumidores de agrotóxicos, devido ao modelo agrícola e ampla diversidade biológica, o que favorece a incidência de pragas e moléstias. O diuron está entre os agroquímicos mais consumidos, devido a seu emprego na cultura canavieira. Com nome químico 3-(3,4 Diclorofenil) – 1,1 dimetilureia e fórmula molecular  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$ , o diuron pertence à classe dos herbicidas e ao grupo químico das ureias. A fórmula estrutural está apresentada na figura 1

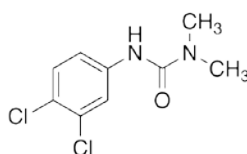


Figura 1: Fórmula estrutural do Diuron

Estudos realizados sobre a cinética de degradação do herbicida diuron mostraram que os microcontaminantes tendem a uma reação de degradação de pseudo-primeira ordem (BRILLAS et al., 2014; ISHIKI et al., 2005; MACOUNOVÁ et al., 2003; SHANKAR et al. 2007; OTURAN et al., 2010), ou seja, o radical hidroxila assume uma hipótese cinética de estado quase estacionário. Sendo assim, o trabalho investigou o POA com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) combinado à radiação ultravioleta (UV) para o tratamento de um efluente simulado composto por água destilada e diuron. Aplicou-se o modelo cinético de 1ª ordem acoplado ao balanço material de reator tubular com escoamento laminar e dispersão axial, com o intuito de obter valores para a constante cinética da reação de consumo de COT.

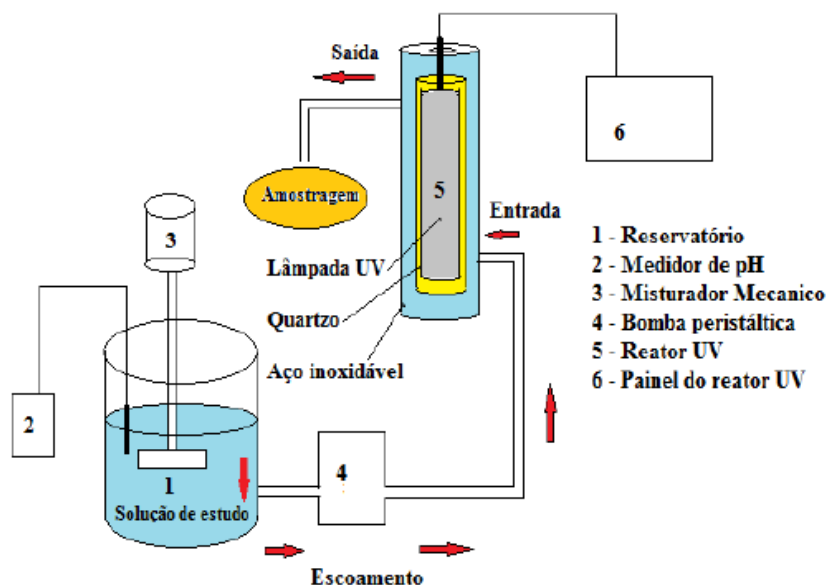
## MATERIAIS E MÉTODOS

### • Procedimento Experimental

A solução de estudo foi obtida a partir da mistura de água destilada com produto comercial contendo diuron para obter a concentração de 10 mg/L, que corresponde a uma concentração de carbono orgânico total (COT) de 5,27 mg/L.

Os ensaios de POA  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV foram realizados em uma instalação piloto, composta por um reator cilíndrico de PVC (reservatório) de 14L, impelidor do tipo turbina Rushton, bomba peristáltica com vazão máxima de 64L/h, fotoreator anular, operado em fluxo contínuo, com capacidade de 0,65L e radiômetro para medir a intensidade de radiação UV. A fonte de radiação UV, posicionada no eixo longitudinal do reator dentro de uma cápsula de quartzo, usada é uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão, 95 W. A intensidade de radiação foi medida pelo radiômetro na parede externa do reator, o que equivale à medida da radiação aplicada no diâmetro externo. Para os cálculos, foi calculada a intensidade média de radiação, através da projeção da intensidade para o diâmetro médio da seção anular. A ilustração da instalação piloto de POA e o percurso da solução de estudo durante o processo pode ser observada na figura 1.

Foram realizados quatro ensaios para cada vazão de estudo (34 L/h, 45 L/h e 64 L/h). Os ensaios variavam a dosagem da concentração de peróxido de hidrogênio (0, 10, 20, 50 e 100 mg/L). As coletas das amostras efluentes foram analisadas para verificação das concentrações de diuron e COT, obtidas por cromatografia a gás com detector de nitrogênio e fósforo após extração em fase sólida utilizando coluna C18, e COT, através de análises da oxidação catalítica a elevadas temperaturas e na determinação de dióxido de carbono por espectroscopia no infravermelho.



**Figura 2: Instalação piloto de POA e fluxograma da solução de estudo no processo.**

Fonte: SANTOS, 2013.

### • Modelo cinético para degradação de diuron

Através da técnica de estímulo e resposta, proposta por Levenspiel (1996), realizou-se o experimento com o uso de traçadores para determinação do tempo de detenção hidráulico (TDH) para o fotoreator, na qual um traçador é adicionado ao fluido e a resposta é o registro de tempo em que o traçador deixa o reator. O TDH, para cada vazão estudada (34 L/h, 45 L/h e 64 L/h), foi determinado por ensaio utilizando como traçador o íon cloreto, mediante a introdução de um sinal degrau. No reservatório (item 1 da figura 2) preparou-se uma solução com 8L de água destilada e 8g de NaCl. Para cada vazão de estudo, foram coletadas amostras para análise de  $\text{Cl}^-$ , a cada 10s. A determinação das concentrações de ( $\text{Cl}^-$ ) foi realizada por método titrimétrico

com  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Dado que os tempos de coleta das amostras do traçador foram igualmente espaçados, as equações 5 e 6 foram utilizadas para determinar o TDH e a variância respectivamente.

$$t = \sum_{i=1}^n \frac{t_i \cdot \Delta C_i}{\Delta C_{\text{máx}}} \quad (5)$$

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^n \frac{t_i^2 \cdot \Delta C_i}{\Delta C_{\text{máx}}} - t^2 \quad (6)$$

sendo  $t_i$  o tempo de coleta do traçador (s) e  $C$  a concentração do  $\text{Cl}^-$  (mg/L).

A modelagem do reator tubular ou anular depende do escoamento da solução existente no seu interior (laminar ou turbulento). Uma vez que o fotoreator é formado por um espaço anular, utilizou-se o diâmetro hidráulico, definido pela diferença entre o diâmetro externo e o diâmetro interno do reator (WHITE, 1999), para cálculo do número de Reynolds e assim definir o regime de escoamento, através da equação 7.

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot u \cdot d_H}{\mu} \quad (7)$$

na qual  $\rho$  é a massa específica do líquido ( $\text{kg/m}^3$ ),  $\mu$  é a viscosidade do líquido ( $\text{kg/m.s}$ ),  $u$  é a velocidade do líquido no reator (m/s) e  $d_H$  é o diâmetro hidráulico do reator (m).

O modelo cinético para reator tubular com escoamento laminar envolve a dispersão axial das espécies químicas presentes (LEVENSPIEL, 1996). Dessa forma, fez-se preciso determinar o coeficiente de dispersão  $D$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ), que representa a difusão do processo. Para um reator tubular de escoamento laminar, o coeficiente de dispersão é calculado pela equação 8.

$$D = D_D + \frac{u^2 \cdot d_H^2}{192 \cdot D_D} \quad (8)$$

sendo que  $D_D$  é a difusividade molecular do diuron em água ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $u$  é a velocidade do líquido no reator (m/s) e  $d_H$  é o diâmetro hidráulico (m).

Na reação de degradação do diuron, em razão do excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em relação ao diuron e das literaturas consultadas, adotou-se o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para reator tubular com escoamento laminar e dispersão axial para determinação da constante de velocidade pelo método dos mínimos quadrados (LEVENSPIEL, 1996). O modelo foi ajustado em função da fluência, termo utilizado para descrever a taxa de energia que está sendo absorvida da luz UV pela reação de degradação do composto. A fluência, ou dose de energia, é produto da intensidade de radiação da luz UV ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ) pelo tempo de exposição (s), expressa em  $\text{J}/\text{cm}$ . O modelo cinético proposto está representado na equação 9.

$$1 - X = \frac{4ae^{\left(\frac{1}{2} \frac{uL}{D}\right)}}{\left[ \left(1+a\right)^2 \cdot e^{\left(\frac{a}{2} \frac{uL}{D}\right)} \right] - \left[ \left(1-a\right)^2 \cdot e^{\left(-\frac{a}{2} \frac{uL}{D}\right)} \right]} \quad (9)$$

O valor de  $a$  é definido pela equação 10.

$$a = \sqrt{1 + 4k \cdot I \cdot t \cdot \left(\frac{D}{uL}\right)} \quad (10)$$

na qual  $X$  é o grau de conversão em relação ao COT,  $D$  é o coeficiente de dispersão ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $u$  é a velocidade de escoamento do líquido (m/s),  $L$  é o comprimento do reator tubular com espaço anular (m),  $I$  é a intensidade de radiação ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) e  $t$  é o tempo de detenção hidráulica ou tempo de residência médio (s). Sendo assim, a constante cinética  $k$  expressa em  $\text{m}^2/\text{J}$ .

A qualidade do ajuste entre os graus de conversão experimentais e calculados foi avaliada através do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e da raiz quadrada dos erros médios ao quadrado (RSME), definidos através das equações 11 e 12.

$$R^2 = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^n [X_{\text{exp}_i} - \bar{X}_{\text{exp}}][X_{\text{calc}_i} - \bar{X}_{\text{calc}}]}{\left[ \sum_{i=1}^n (X_{\text{exp}_i} - \bar{X}_{\text{exp}})^2 \right]^{0,5} \left[ \sum_{i=1}^n (X_{\text{calc}_i} - \bar{X}_{\text{calc}})^2 \right]^{0,5}} \right\}^2 \quad (11)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{\text{exp}_i} - X_{\text{calc}_i})^2}{n}} \quad (12)$$

## RESULTADOS

Os resultados obtidos no ensaio para determinação do TDH com NaCl, utilizado como traçador, estão apresentados na figura 3. As curvas, em sinal degrau, representam a concentração do traçador na saída do reator em função do tempo, em cada vazão de estudo, o que permitiu o cálculo do TDH, apresentado na tabela 1. A dose de radiação, ou fluência, foi calculada a partir do TDH e da intensidade de radiação UV média (71 W/m<sup>2</sup>), obtida a partir da medida do radiômetro durante a execução dos ensaios (61,2 W/m<sup>2</sup>), apresentada, também, na tabela 1. Observou-se pelos valores do número de Reynolds (entre 131 e 247) que o escoamento foi laminar, que era premissa para utilização do modelo cinético de reator tubular com escoamento laminar e dispersão axial.

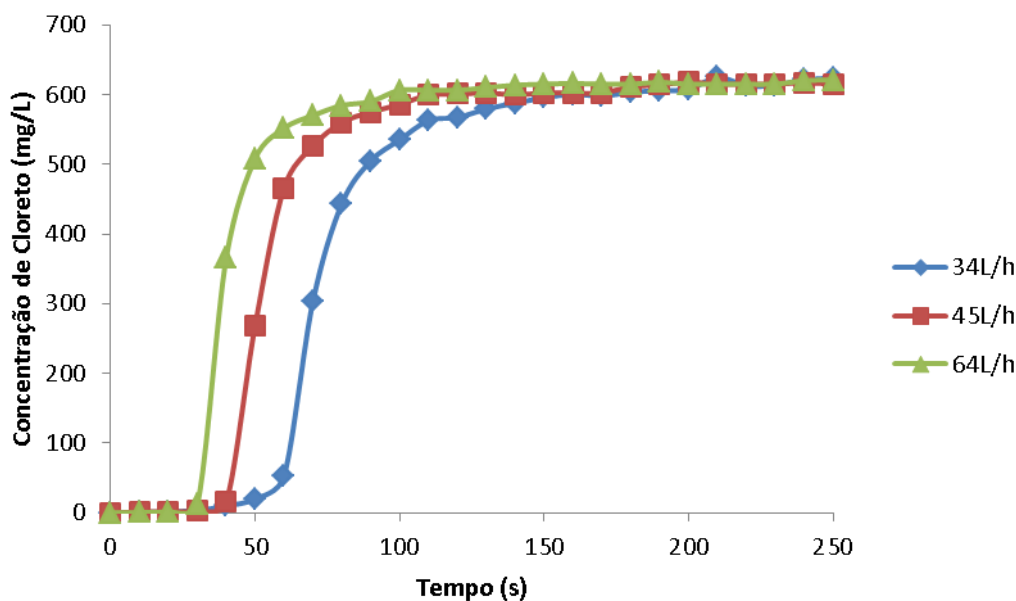


Figura 3: Resultados obtidos da concentração de cloreto em função do tempo de coleta para as diferentes vazões

Tabela 1: Tempo de detenção hidráulica, Variância, número de Reynolds e Coeficiente de Dispersão Axial

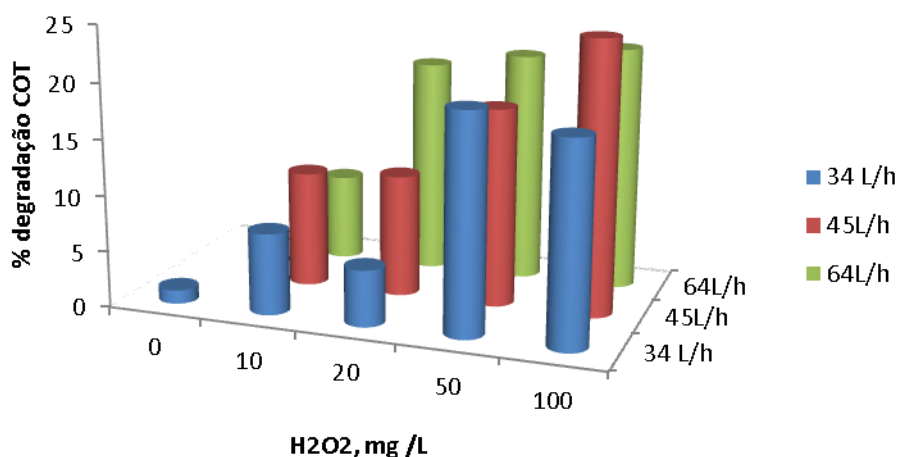
| Vazão (L/h) | t (s) | Variância (s <sup>2</sup> ) | Re  | D (m <sup>2</sup> /s) |
|-------------|-------|-----------------------------|-----|-----------------------|
| 34          | 86    | 1065                        | 131 | 0,09                  |
| 45          | 63    | 507                         | 174 | 0,16                  |
| 64          | 51    | 630                         | 247 | 0,32                  |

Os resultados das concentrações de diuron e COT das amostras efluentes estão apresentados na tabela 2. Esses resultados foram utilizados para calcular a fração de remoção de COT da figura 4. Nos quais foi possível

verificar que a remoção de COT foi crescente em relação aos aumentos da concentração de peróxido de hidrogênio na entrada e, contrariamente ao esperado, da vazão volumétrica. Pois, em princípio, o grau de conserção deveria decrescer com a diminuição do tempo de residência no reator.

**Tabela 2: Concentrações de Diuron e COT das amostras na saída do reator para os diferentes ensaios realizados**

| [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg/L) | Vazão (L/h) | Concentração de Diuron (mg/L) | COT (mg/L) |
|---|-------------|-------------------------------|------------|
| 0                                       | 34          | 1,23                          | 5,12       |
|   | 45          | 4,06                          | 4,23       |
|   | 64          | 3,11                          | 4,85       |
| 10                                      | 34          | 0,87                          | 4,42       |
|   | 45          | 1,29                          | 4,51       |
|   | 64          | 2,08                          | 4,62       |
| 20                                      | 34          | 0,214                         | 4,37       |
|   | 45          | 0,755                         | 4,53       |
|   | 64          | 1,76                          | 4,30       |
| 50                                      | 34          | 0,146                         | 4,22       |
|   | 45          | 0,370                         | 4,20       |
|   | 64          | 0,280                         | 3,98       |
| 100                                     | 34          | 0,223                         | 4,15       |
|   | 45          | 0,0250                        | 3,75       |
|   | 64          | 0,325                         | 3,83       |



**Figura 4: Gráfico do percentual de remoção de COT para as concentrações de peróxido (0, 10, 20, 50, 100 mg/L) e diferentes vazões (34, 45 e 64L/h).**

Observou-se na figura 4 que as frações de remoção de COT foram inferiores a 24%, valores indicativos de baixas conversões de diuron em espécies químicas oxidadas até as formas minerais e que subprodutos intermediários (orgânicos) estão presentes no efluente. Provavelmente, tempo de detenção hidráulicos superiores potencializem a mineralização, pois tempos de reação de centenas de minutos foram necessários para remoções de COT superiores a 80% (LOAIZA-AMBULUDI et al., 2014).



Na aplicação do modelo cinético na forma da equação 9, os valores obtidos experimentalmente para COT foram expressos em grau de conversão (X). Os resultados experimentais e calculados de X, as constantes cinéticas e os parâmetros de avaliação da qualidade do ajuste ( $R^2$  e RMSE) são mostrados na tabela 3. Notou-se que os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) variaram no intervalo de 0,173 e 0,887, fato que mostrou que a concentração de COT não deveria ser parâmetro mais indicado para justificar a variabilidade das conversões decorrentes do processo de tratamento nas condições estudadas. Além disso, a despeito dos baixos valores de RMSE, de 0,71 a 6,65%, o modelo cinético ajustado não foi capaz prever o comportamento dos resultados experimentais, cuja fração de remoção de COT tendeu a decrescer em relação ao tempo de detenção hidráulica, apesar dos valores previstos serem próximos aos valores experimentais, sobretudo para concentrações de  $H_2O_2$  na entrada superiores a 10 mg/L. Essa discrepância talvez seja decorrente de se assumir que a reação de consumo de COT tenha sido direta e de 1ª ordem. Pois, foi constatada a formação de produtos intermediários ao mesmo tempo em que havia o consumo do reagente principal (PRIMO, et al., 2007), assim as reações ocorriam em série, e Loaiza-Ambuludi et al. (2014) obtiveram melhor ajuste em relação ao consumo de COT no processo UV/ $H_2O_2$  quando a reação foi assumida como sendo de 2ª ordem.

**Tabela 3: Graus de conversão experimentais e calculados, constante cinética e parâmetros de qualidade do ajuste**

| [ $H_2O_2$ ] (mg/L) | Vazão (L/h) | X <sub>exp<i>i</i></sub> | X <sub>calc<i>i</i></sub> | k (m <sup>2</sup> /J) | R <sup>2</sup> | RMSE (%) |
|---------------------|-------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|----------------|----------|
| 0                   | 34          | 2,9                      | 9,1                       | 0,000005              | 0,748          | 0,71     |
|                     | 45          | 1,7                      | 6,8                       |                       |                |          |
|                     | 64          | 2,9                      | 5,6                       |                       |                |          |
| 10                  | 34          | 7,9                      | 9,1                       | 0,000016              | 0,887          | 1,13     |
|                     | 45          | 6,7                      | 6,8                       |                       |                |          |
|                     | 64          | 7,5                      | 5,6                       |                       |                |          |
| 20                  | 34          | 5,1                      | 12,8                      | 0,000024              | 0,173          | 6,65     |
|                     | 45          | 10,4                     | 9,7                       |                       |                |          |
|                     | 64          | 18,8                     | 8,0                       |                       |                |          |
| 50                  | 34          | 18,5                     | 22,5                      | 0,000048              | 0,826          | 3,56     |
|                     | 45          | 17,2                     | 17,5                      |                       |                |          |
|                     | 64          | 20,5                     | 14,6                      |                       |                |          |
| 100                 | 34          | 17,8                     | 25,3                      | 0,000056              | 0,734          | 5,09     |
|                     | 45          | 23,8                     | 19,9                      |                       |                |          |
|                     | 64          | 22,3                     | 16,6                      |                       |                |          |

## CONCLUSÕES

O método descrito e utilizado no estudo foi condizente com o intuito inicial de descrever a remoção de COT, durante a degradação do diuron no processo oxidativo avançado por exposição à luz UV e em presença de  $H_2O_2$ , além disso, permitiu a aplicação do modelo cinético de reator tubular com escoamento laminar e dispersão axial. Apesar dos baixos valores de RMSE, o modelo cinético ajustado não foi capaz prever o comportamento dos resultados experimentais, cuja fração de remoção de COT tendeu a decrescer em relação ao tempo de detenção hidráulica, ainda que valores previstos da fração de remoção tenham sido aos experimentais, sobretudo para concentrações de  $H_2O_2$  na entrada superiores a 10 mg/L. Os graus de conversão de COT obtidos inferiores a 24% indicaram que a maior parte do carbono orgânico permaneceu em solução, provavelmente na forma de produtos intermediários, sendo assim, as condições operacionais devem ser otimizadas para maximizar esta conversão no sentido de mineralizar os compostos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRILLAS, E.; PIPI, A.R.F.; SIRÉS, I.; ANDRADE, A.R.. Aplication of eletrochemical advanced oxidation processes to the mineralization of the herbicide diuron. *Chemosphere*, v.109, p.49-55, 2014.
2. ISHIKI, Renata Rumi; ISHIKI, Hamilton Mitsugu; TAKASHIMA, Keiko. Photocatalytic degradation of imazethapyr herbicide at TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O interface. *Chemosphere*, Brasil, n. 10 , v. 58 p.1461-1469, 2005.
3. LEVENSPIEL, O. The Chemical Reactor Omnibook. Oregon: OSU Book Stores, 1996.
4. LOAIZA-AMBULUDI, Silvia; OTURAN, Mehmet A.; PANIZZA, Marco; OTURAN, Nihal. Removal of the anti-inflammatory drug ibuprofen from water using homogeneous photocatalysis. *Catalysis Today*, v.224, p.29-33, 2014.
5. MACOUNOVÁ, Katerina; KRÝSOVÁ, Hana; LUDVÍK, Jiri; JIRKOVSK, Jiromír. Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solutions of Q-TiO<sub>2</sub> particles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Republica Checa, v. 156, issues 1-3, 273-282, 2003.
6. OTURAN, A. Mehmet; EDELAHI, C. Mohamed.; OTURAN, Nihal; EL KACEME, Kacem; AARON, Jean-Jacques. Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 97, issue 1-2 , p.82-89, 2010.
7. PRIMO, Oscar; RIVERO, Maria J.; ORTIZ, Immaculada; IRABIEN, Angel. Mathematical modelling of phanol photooxidation: Kinects of the process toxicity. *Chemical Engeering Journal*, v.134, p.23-28, 2007.
8. SHANKAR, V. M; NÉLIEU, S.; KERHOAS, L.; EINHORN, J. Photo-induced degradation of diuron in aqueous solution by nitrites and nitrates: Kinetics and pathways. *Chemosphere*, v. 66, n. 4, p.767-774, 2007.
9. TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida Barêa; JARDIM, Wilson de Figueiredo. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Caderno Temático Volume 03. Campinas: Unicamp/IQ/LQA, ago 2004.
10. WHITE, F. M. Mecânica dos Fluidos. Mc-Graw Hill, 1999.