

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CAMPUS DE MARECHAL CÂNDIDO RONDON
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
MESTRADO E DOUTORADO

EDNEIA SANTOS DE OLIVEIRA LOURENÇO

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA
CONTAMINADA PELO HERBICIDA ATRAZINA**

Marechal Cândido Rondon

2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CAMPUS DE MARECHAL CÂNDIDO RONDON
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
MESTRADO E DOUTORADO

EDNEIA SANTOS DE OLIVEIRA LOURENÇO

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO TRATAMENTO DE
ÁGUA CONTAMINADA PELO HERBICIDA ATRAZINA**

Tese apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, para obtenção do título de Doutora em Agronomia.

Orientador: Prof. Dr. Élcio Silvério Klosowski
Coorientadora: Prof. Dr.^a Soraya Moreno Palácio

Marechal Cândido Rondon

2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca da UNIOESTE – Campus de Marechal Cândido Rondon – PR., Brasil)

L892p	Lourenço, Edneia Santos de Oliveira Processos oxidativos avançados no tratamento de água contaminada pelo herbicida atrazina / Edneia Santos de Oliveira Lourenço - Marechal Cândido Rondon, 2014. 128 p.
	Orientador: Prof. Dr. Élcio Silvério Klosowski Coorientadora: Prof ^a . Dr ^a . Soraya Moreno Palácio
	Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Marechal Cândido Rondon, 2014.
	1. Água - Teor de pesticidas - Tratamento. 2. Herbicidas. 3. Produtos químicos agrícolas. I. Klosowski, Élcio Silvério. II. Palácio, Soraya Moreno. III. Título.
	CDD 22.ed. 628.16842 CIP-NBR 12899

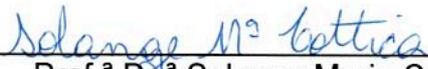
Ficha catalográfica elaborado por Marcia Elisa Sbaraini Leitzke CRB-9/539

EDNEIA SANTOS DE OLIVEIRA LOURENÇO

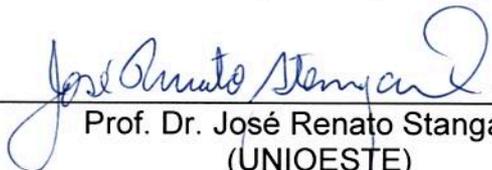
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA
CONTAMINADA PELO HERBICIDA ATRAZINA

Tese apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 29 de agosto de 2014



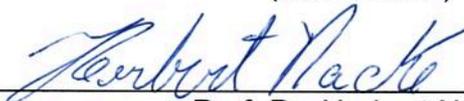
Prof.^a Dr.^a Solange Maria Cottica
(UTFPR)



Prof. Dr. José Renato Stangarlin
(UNIOESTE)



Prof.^a Dr.^a Soraya Moreno Palácio
(Coorientadora)
(UNIOESTE)



Prof. Dr. Herbert Nacke
(UDC)



Prof. Dr. Elcio Silvério Klosowski
(Orientador)
(UNIOESTE)

DEDICO

Ao meu marido Armando e a minha filha Júlia por todo o apoio nos momentos difíceis, pela compressão das inúmeras ausências.

OFEREÇO

A minha eterna mãezinha Adélia pelo exemplo de determinação coragem e por ter me incentivado na profissão de educadora, o que a deixa muito orgulhosa.

AGRADECIMENTOS

A DEUS por iluminar o meu caminho e por ter me sustentado nestes anos de batalha e principalmente pelos livramentos nas inúmeras viagens.

Aos meus irmãos Adnês, Adilson e Vera, aos cunhados Milton, Frederico, Normam e Sandro e às minhas queridas cunhadas Norma, Solange e Elis, mesmo sem conhecer a dimensão da pesquisa sempre me incentivaram, não esquecendo a minha sogrinha Apolônia.

Ao meu orientador Dr. Élcio Silvério Klosowski pela orientação e por ter oportunizado a realização desta pesquisa.

A minha coorientadora Dr.^a Soraya Moreno Palácio pelos ensinamentos, pelas palavras de incentivo nos momentos mais difíceis e principalmente pela confiança.

Ao Dr. Diego Ricieri Manenti pelo apoio, pela sugestão da pesquisa, pelo acompanhamento e principalmente por acreditar que eu seria capaz de concluí-la

A Priscila Ferri Coldebella por ter compartilhado seus conhecimentos analíticos.

Aos meus professores Dr. Eurides Kuster Macedo Júnior, Dr. Vandeir Francisco Guimarães, Dr. Edmar Soares de Vasconcelos, Dr. Cláudio Yuji Tsutsumi, pelo conhecimento transmitido ao longo do curso e em especial ao Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior e Dr. José Renato Stangarlin pelo incentivo para o ingresso no doutorado.

A Universidade Estadual do Oeste do Paraná- UNIOESTE, por ter proporcionado a realização deste doutorado.

A Reitora Rosicler Hauagge do Prado e ao pró-reitor Fábio Hauagge do Prado, do Centro Universitário Dinâmica das Cataratas pela oportunidade da realização dos experimentos.

A equipe do Laboratório do Centro Universitário Dinâmica das Cataratas Rosane, Cidoca e André e aos meus alunos Franciele, Gessica, Jean, Priscila, Majore, Raul, Thaisa, Aline, Liane, Nadir, Luana e Gabriela pela valiosa ajuda nos testes de toxicidade e de uma forma especial à Lucélia Baes, pela disposição e compromisso.

Ao Sr. Fouad Mohamed Fakh, presidente da mantenedora da Faculdade União das Américas, pelo apoio desde início do mestrado até a conclusão do doutorado e de uma forma especial, aos funcionários do Laboratório Andressa, Cyntia, Eduardo, Tati, Elza e Janine.

A todos da equipe de professores e funcionários do Laboratório Interdisciplinar da Central Analítica da UNIOESTE Toledo pela colaboração na realização dos experimentos.

A todos os colegas de trabalho do Centro Universitário Dinâmica das Cataratas e Faculdade União das Américas pelas substituições quando precisei me ausentar e em especial ao meu coordenador Martín Éngler, pela compreensão e apoio.

Aos colegas do doutorado João meu amigo, Leandro, Elisiane, Tânia, Agostinho, Ângela, Leandro, Daniel, Gustavo pelo convívio e ao Herbert de uma forma especial pela ajuda na estatística, a Vanessa pelas palavras incentivadoras nos momentos de desespero e a Norma Barbado pela parceria nestes anos, nas viagens compartilhadas e nos estudos.

Com muito carinho a Fernanda Rúbio pelo incentivo, pelas palavras sempre encorajadoras “seu trabalho está ótimo e vai dar tudo certo”, contribuindo muito para que eu chegasse à reta final.

A Adriana Tetericz pela excelente ajuda nas famosas curvas de calibração e a Daniele Nogueira pelas dicas nos testes de fitotoxicidade.

Ao Andy Avimael pela disponibilidade em todos os momentos que precisei e principalmente pelas excelentes dicas do programa Statistic

Ao casal Sônia e Nicolau pelo carinho, amizade, cuidado e ao Henrique que por muitas vezes cedeu o seu quarto com muita disposição.

Aos meus afilhados Raquel e Jeverson, por ter me acolhido em sua residência em Toledo com muito carinho.

Ao meu ex- orientado e atual amigo Jean Carlos Almeida e sua mãe pela acolhida em seu lar em Toledo.

A minha sempre amiga-irmã Marcilene Bohm e sua filha Thaís Bohm pela grande ajuda nas traduções e principalmente pelas orações.

A Cidinha pela disponibilidade em compartilhar o seu conhecimento na correção deste trabalho.

Ao Engenheiro agrônomo e ex-aluno Juliano Langwinski por ter cedido gentilmente o primóleo (Atrazina) para o desenvolvimento desta pesquisa.

Nesta reta final algumas pessoas foram fundamentais para a conclusão deste trabalho, Yolanda Oliveira e Vanderson Paris sem palavras.

Muitos foram os amigos que me ajudaram nesta extensa jornada, os de perto, os de longe, alunos que viraram amigos e amigos-irmãos que oraram por mim MUITO OBRIGADA, realmente sem a ajuda de todos não conseguiria chegar ao fim desta caminhada árdua, mas compensadora.

*Fiz o melhor que pude na corrida,
cheguei até o fim, conservei a fé.*

II Timóteo 4.7

RESUMO

LOURENÇO, Edneia S. O. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, agosto de 2014. Processos oxidativos avançados no tratamento de água contaminada pelo herbicida atrazina Orientador: Dr. Élcio Silvério Klosowski. Coorientadora: Dr.^a Soraya Moreno Palácio.

A agricultura de um modo geral se tornou dependente dos agrotóxicos. Dentre as classes dos agrotóxicos, os herbicidas seguidos de inseticidas e fungicidas são os mais comercializados. A Atrazina (ATZ) é um herbicida seletivo recomendado para o controle de plantas daninhas, devido ao seu alto potencial de lixiviação tem sido detectada com frequência em águas naturais. O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência dos processos: Fenton, foto-Fenton artificial e solar, fotólise artificial e solar e H_2O_2/UV no tratamento da água contaminada com o herbicida ATZ e sua toxicidade utilizando a espécie *Lactuca sativa L.* Os experimentos foram conduzidos em escala laboratorial. O reator foi constituído por um béquer de borossilicato em sistema de batelada. A pesquisa foi realizada em três etapas. Na primeira etapa foi proposto um planejamento experimental delineamento central composto rotacional (DCCR) 2^2 , pelo processo foto-Fenton artificial, tendo como variáveis cinco níveis da concentração de ATZ (5,86; 10; 20; 30 e 34,14 mgL^{-1}) e cinco níveis de Fe^{2+} (15,14; 40; 100; 160; 184,85 mgL^{-1}). Os parâmetros operacionais dos reatores foram baseadas nas respostas estatisticamente significativas da redução do carbono orgânico dissolvido (COD). Posteriormente as melhores condições foram reproduzidas avaliando a mineralização da ATZ nos processos Fenton, foto-Fenton artificial fotólise artificial e H_2O_2/UV . Na segunda etapa foi realizado o mesmo planejamento pelo processo Fenton utilizando cinco níveis de Fe^{2+} (1,76; 3; 6; 9 e 10,24 mgL^{-1}) e cinco níveis do peróxido de hidrogênio (15,86; 20; 30; 50 e 58,28 mgL^{-1}). As melhores condições obtidas no planejamento foram reproduzidas nos testes cinéticos nos processos Fenton, foto-fenton artificial, foto-Fenton solar e fotólise solar tendo como resposta a degradação e mineralização da ATZ. Na terceira etapa realizou-se o teste de toxicidade da ATZ tratada utilizando sementes da *Lactuca sativa L.* em resposta a germinação e alongamento do hipocótilo. Os resultados mostraram que a eficiência do Fenton é melhorada pela presença da irradiação artificial e solar aumentando a eficiência do processo. Em 120 min de reação reduziu a ATZ em 98%, enquanto no FFA e FFS em apenas 40 min de reação reduziu a 90%, nas mesmas condições. A fotólise solar foi o menos eficiente: dentro dos 120 min de reação reduziu somente em 40% a concentração da ATZ. O processo que se mostrou mais eficiente quanto à redução e mineralização da ATZ foi o foto-Fenton artificial, porém durante o processo de degradação é possível que tenha formado compostos intermediários, os quais apresentaram alta toxicidade em relação à germinação, crescimento da radícula e alongamento do hipocótilo. As maiores inibições ocorreram nas concentrações de 30% da ATZ tratada e sem diluição (100%). Apesar da significativa redução da ATZ, esta não atingiu os valores máximos permissíveis (VMP) de $2\mu g L^{-1}$ estabelecido pela OMS (2004) e CONAMA (2011). Os processos oxidativos avançados utilizados nesta pesquisa mostraram que são eficientes reduzindo a

concentração da ATZ a valores consideráveis, podendo ser uma alternativa para as empresas recicladoras de embalagens de agrotóxicos, uma vez que se utiliza energia limpa e renovável e reagentes de fácil acesso. No entanto para melhorar as condições tóxicas aos organismos vivos e ao meio ambiente sugere-se um tratamento complementar.

Palavras-chave: remediação, processos, fitotoxicidade, degradação, remoção.

ABSTRACT

LOURENÇO, Edneia S. O. State University of Western Paraná, August de 2014. Advanced oxidation processes for the treatment of water contaminated by atrazine. Advisor: Dr. Élcio Silvério Klosowski. Co-Advisor: Dr.^a Soraya Moreno Palácio.

Agriculture in general has become dependent on pesticides. Among the classes of pesticides, herbicides followed by insecticides and fungicides are the most marketed. The Atrazine (ATZ) is a selective herbicide recommended for weed control due to its high potential for leaching has been detected frequently in natural waters. The aim of this study was to evaluate the efficiency of processes: Fenton, solar and artificial photo-Fenton, solar and artificial photolysis and H₂O₂/UV in the treatment of water contaminated with atrazine and its toxicity using *Lactuca sativa* L. species. The experiments were conducted in laboratory scale. The reactor consisted of a beaker with borosilicate in batch system. The survey was conducted in three stages. In the first step an experimental design was proposed: central rotational compost design (CRCD) by artificial photo-Fenton process having five levels as a variable concentration of ATZ (5,86; 10; 20; 30 and 34,14 mgL⁻¹) and five levels of Fe²⁺ (15,14; 40; 100; 160; 184,85mgL⁻¹). The operating parameters of the reactors were based on statistically significant response reduction of dissolved organic carbon (DOC). Subsequently the best conditions were reproduced assessing the mineralization of atrazine in Fenton, artificial photo-Fenton, artificial photolysis and H₂O₂ /UV processes. In the second stage was performed the same planning through the Fenton process using five levels of iron (1,76; 3; 6; 9 e 10,24 mgL⁻¹) and five levels of hydrogen peroxide (15,86; 20; 30; 50 and 58,28 mg L⁻¹). The best conditions obtained in the planning were reproduced in the kinetic tests in Fenton process, artificial photo-Fenton, solar photo-Fenton and solar photolysis taking in response to ATZ degradation and mineralization processes. In the third step it was performed the toxicity test of treated ATZ using *Lactuca sativa* L. seeds in response to the germination and hypocotyl elongation. The results showed that the efficiency of Fenton is improved by the presence of artificial and solar lights and increasing process efficiency. After 120 min of reaction ATZ reduced by 98%, while the FFA and FFS in only 40 min of reaction reduced to 90% under the same conditions. Solar photolysis was the less efficient: in 120 min reaction only reduced the concentration of ATZ by 40%. The process was more efficient in reducing and mineralization of ATZ was the photo-Fenton artificial, but during the degradation process is likely to have formed intermediates, which showed high toxicity in relation to germination, radicle growth and elongation hypocotyls. The greatest inhibition occurred at concentrations of 30% and ATZ treated without dilution (100%). Despite the significant reduction of ATZ, it did not reach the maximum permissible values (VMP) of 2µg L⁻¹ established by OMS (2004) and CONAMA (2011). Advanced oxidation processes seed in this research showed that they are efficient reducing the concentration of ATZ to considerable values and it could be an alternative for the pesticide packaging recycling companies, since it uses clean and renewable energy, and reagents of easy access. However to

improve the toxic conditions to the living organisms and the environment, it is suggested a complementary treatment.

Keywords: Remediation processes, phytotoxicity, degradation, removal

LISTAS DE ILUSTRAÇÕES

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÃO GERAIS

Figura 1: Fórmula química da atrazina 32

CAPÍTULO II - USO DAS REAÇÕES DE FENTON, FOTO-FENTON ARTIFICIAL, FOTÓLISE ARTIFICIAL E H₂O₂/UV NA REMOÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO DO HERBICIDA ATRAZINA EM ÁGUA

Figura 1: Gráfico de Pareto obtido no planejamento experimental para a redução do COD no processo (FFA)58

Figura 2: Correlação dos valores previstos e observados na remoção do COD59

Figura 3: Superfície de respostas dos resultados obtidos no planejamento experimental da remoção do COD pelo processo FFA em função das variáveis concentrações de Fe²⁺ e ATZ60

Figura 4: Gráfico de Pareto obtido no planejamento experimental para a redução da ATZ61

Figura 5: Correlação entre os valores previstos e observados na redução da ATZ63

Figura 6: Superfície de respostas dos resultados experimentais obtidos no planejamento da redução da concentração da ATZ pelo processo FFA em função das variáveis Fe²⁺ e ATZ64

Figura 7: Cinética da mineralização da ATZ dos processos estudados em resposta a remoção do COD nas condições experimentais [ATZ=34,14; Fe²⁺= 15,14, e pH 3 e 5 para a fotólise]65

Figura 8: Resultados da remoção do COD fixando a ATZ em 34,14mg L⁻¹ e variando as concentrações de (Fe²⁺) em 5; 10; 15; 40 e 100 mg L⁻¹, em condições [pH=3,0; tempo=60 min H₂O₂=500 mgL⁻¹]66

Figura 9: Resultados da remoção do COD fixando o Fe²⁺ em 5m gL⁻¹ e variando as concentrações de ATZ em 5,86; 10; 20; 30 e 34,14 mg L⁻¹ e fixando o (Fe²⁺) e 5m gL⁻¹ em condições experimentais [pH=3,0; tempo=60 min H₂O₂=500 mgL⁻¹]67

CAPÍTULO III – EFICIENCIA DOS PROCESSOS FENTON, FOTO- FENTON ARTIFICIAL, FOTO-FENTON SOLAR E FOTOLISE SOLAR NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM ÁGUA.

Figura 1: Fórmula estrutural da atrazina	74
Figura 2: Gráfico de Pareto obtido no planejamento experimental para a remoção do COD no processo FEN.....	83
Figura 3: Correlação dos valores previstos e observados para a remoção do COD	85
Figura 4: Superfície de respostas dos resultados obtidos no planejamento experimental para o processo Fenton no tratamento da ATZ em resposta a remoção do COD em função das variáveis $Fe^{2+}(q_1)$ e $H_2O_2(q_2)$	86
Figura 5: Comparação da evolução do decaimento do carbono orgânico dissolvido (COD) em resposta a mineralização da ATZ (20 mg L^{-1}) nos processos: foto-Fenton artificial (FFA), Fenton (FEN), foto-Fenton Solar (FFS) e Fotólise solar (FOT)	87
Figura 6: Degradação da solução de ATZ em água nos processos FFA, FEN, FFS e FOT [condições: $pH=3$; $Fe^{2+}=1,76\text{ mg L}^{-1}$ e $H_2O_2 = 30\text{ mg L}^{-1}$, $ATZ=20\text{ mg L}^{-1}$]	88

CAPÍTULO IV – FITOXICIDADE DA SOLUÇÃO DE ATRAZINA TRATADA PELOS PROCESSOS FENTON, FOTO-FENTON ARTIFICIAL, FOTO-FENTON SOLAR E FOTÓLISE SOLAR UTILIZANDO SEMENTES DA *LACTUCA SATIVA L.*

Figura 1: (a) Evolução do estágio da semente durante o teste de germinação (b) esquema da <i>Lactuca sativa L.</i> após a exposição de 120 horas.....	101
Figura 2: Comportamento do crescimento da radícula nos processos foto-Fenton artificial (FFA) e foto-Fenton solar (FFS), expostas as concentrações de (1%, 3%, 10%, 30% e 100%) da solução de ATZ tratada	106
Figura 3: Superfície de Respostas do comportamento do crescimento da radícula da interação (tempo x concentração) nos processos foto-Fenton artificial (FFA), Fenton (FEN), foto-Fenton solar (FFS) e Fotólise solar (FOT).....	108
Figura 4: Superfície de Respostas do comprimento do hipocótilo (mm), no processo foto-Fenton artificial (FFA) da interação tripla (FFA x tempo x diluição) ..	116
Figura 5: Superfície de Respostas do comprimento do hipocótilo (mm) no processo Fenton da interação tripla (FEN x tempo x diluição)	117

Figura 6: Superfície de Respostas do comprimento do hipocótilo (mm) no processo foto-Fenton solar (FFS) da interação tripla (FFS x tempo x diluição).....	119
Figura 7: Superfície de Respostas do comprimento do hipocótilo (mm) no processo fotólise (FOT) da interação tripla (FOT x tempo x diluição)	121

LISTAS DE TABELAS

CAPÍTULO II - USO DAS REAÇÕES DE FENTON, FOTO-FENTON ARTIFICIAL, FOTÓLISE ARTIFICIAL E H₂O₂/UV NA REMOÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO DO HERBICIDA ATRAZINA EM ÁGUA

Tabela 1: Níveis das variáveis no processo foto-Fenton artificial (FFA).....	54
Tabela 2: Delineamento dos níveis das variáveis para o processo FFA	54
Tabela 3: Condições experimentais do processo FFA realizado a partir do DCCR (2 ²) para a redução da concentração da ATZ e da remoção do COD nos tempos pré-determinados (0; 40; 60; 80; 120; 160; 200, 240 e 300 min)	56
Tabela 4: Tabela de efeitos significativos e coeficiente de regressão ao nível de significância de 95% (p<5%) para remoção do COD da solução de ATZ tratada pelo FFA.....	57
Tabela 5: Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto para o processo FFA na remoção do COD	59
Tabela 6: Ajuste linear e da interação dos coeficientes com nível de significância 95% (p<0,05%) para redução da ATZ	61
Tabela 7: Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto no processo FFA na redução da ATZ.....	62

CAPÍTULO III - EFICIENCIA DOS PROCESSOS FENTON, FOTO- FENTON ARTIFICIAL, FOTO-FENTON SOLAR E FOTOLISE SOLAR NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM ÁGUA

Tabela 1: Níveis das variáveis Fe ²⁺ e H ₂ O ₂ para o processo Fenton (FEN)	79
Tabela 2: Delineamento dos níveis das variáveis para o processo Fenton (FEN) ..	79
Tabela 3: Resultados do planejamento DCCR (2 ²), com 2 pontos centrais e 4 axiais para a remoção do COD e da ATZ (20mg L ⁻¹) pelo processo FEN nos tempos (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min)	81
Tabela 4: Tabela de efeitos significativos e coeficiente de regressão ao nível de significância de 95% (p<5%) para a remoção do COD da solução de ATZ.....	83
Tabela 5: Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto no processo FEN na remoção do COD	84

CAPÍTULO IV – FITOXICIDADE DA SOLUÇÃO DE ATRAZINA TRATADA PELOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS UTILIZANDO SEMENTES DA *Lactuca sativa* L.

Tabela 1: Caracterização da solução de ATZ tratada nos processos FFA, FEN, FFS e FOT, nas condições experimentais: pH inicial= 3; $Fe^{2+}=1,76\text{ mgL}^{-1}$ e $H_2O_2= 30\text{mg L}^{-1}$, em 120 min de reação.....	100
Tabela 2: Teste da análise de variância (2-way ANOVA) para os valores do crescimento da radícula em cada um dos POAs ao nível de significância de 99% ($p < 0,01$)	103
Tabela 3: Comprimento das radículas (mm) de <i>Lactuca sativa</i> L. em resposta a cada um dos POAs: foto-Fenton artificial (FFA), Fenton (FEN), foto-Fenton solar (FFS) e fotólise solar (FOT) nas concentrações de 1%, 3%, 10%, 30 % e 100%.....	104
Tabela 4: Teste da análise de variância (2-way ANOVA) para os valores do crescimento da radícula na interação POAs x diluição ao nível de significância 95% ($p < 0,05$)	106
Tabela 5: Comprimento da radícula (mm) de <i>Lactuca sativa</i> L. em resposta a cada um dos tempos de reação (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min.) em diferentes concentrações (1%, 3%, 10%, 30% e 100%) da solução de ATZ tratada	108
Tabela 6: Porcentagem de germinação absoluta (GA) e o valor médio do índice de germinação (IG) de sementes da <i>Lactuca sativa</i> L. obtidos em tempos diferentes (0, 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min) de tratamento da ATZ em cinco concentrações (1%, 3%, 10%, 30% e 100%) e da ATZ bruta (20 mgL^{-1}) em triplicata pelo processo FFA.....	109
Tabela 7: Porcentagem de germinação absoluta (GA) e o valor médio do índice de germinação (IG) de sementes da <i>Lactuca sativa</i> L. obtidos em tempos diferentes (0, 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min) de tratamento da ATZ em cinco concentrações (1%, 3%, 10%, 30% e 100%). e da ATZ bruta (20 mgL^{-1}) em triplicata pelo processo FEN	111
Tabela 8: Porcentagem de germinação absoluta (GA) e o valor médio do índice degerminação (IG) de sementes da <i>Lactuca sativa</i> L. obtidos em tempos diferentes (0, 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min) de tratamento	

da ATZ em cinco concentrações (1%, 3%, 10%, 30% e 100%). e da ATZ bruta (20 mgL ⁻¹) em triplicata pelo processo FFS.....	111
Tabela 9: Porcentagem de germinação absoluta (GA) e o valor médio do índice degerminação (IG) de sementes da <i>Lactuca sativa</i> L. obtidos em tempos diferentes (0, 2,5;5; 10; 20; 40; 60 e 120 min) de tratamento da ATZ em cinco concentrações (1%, 3%, 10%, 30% e 100%). e da ATZ bruta (20 mgL ⁻¹) em triplicata pelo processo FOT	112
Tabela 10: Teste da análise de variância (2-way ANOVA) para valores do crescimento do hipocótilo em cada um dos POAs ao nível de significância de 99% (p<0,01)	114
Tabela 11: Comprimento dos hipocótilos (mm) das plântulas da <i>Lactuca sativa</i> L. em cada um dos tempos (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min) nas diferentes concentrações de ATZ (1%, 3%, 10%, 30% e 100%). tratada pelo processo FFA	115
Tabela 12: Comprimento dos hipocótilos (mm) das plântulas da <i>Lactuca sativa</i> L. em cada um dos tempos (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min) nas diferentes concentrações de ATZ (1%, 3%, 10%, 30% e 100%) tratada pelo processo FEN.....	117
Tabela 13: Comprimento dos hipocótilos (mm) das plântulas da <i>Lactuca sativa</i> L. em cada um dos tempos (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min) nas diferentes concentrações de ATZ (1%, 3%, 10%, 30% e 100%) tratada pelo processo FFS	118
Tabela 14: Comprimento dos hipocótilos (mm) das plântulas da <i>Lactuca sativa</i> L. em cada um dos tempos (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min) nas diferentes concentrações de ATZ (1%, 3%, 10%, 30% e 100%). tratada pelo FOT	120

LISTA DE ABREVIATURAS

ATZ	Atrazina
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do meio ambiente
CRRad	Crescimento Relativo Radicular
CRRHp	Crescimento Relativo Hipocólito
CT	Carbono Total
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
Fe	Ferro
FEN	Fenton
FFA	Foto-Fenton artificial
FFS	Foto-Fenton solar
FOT	Fotólise solar
GA	Germinação Absoluta
IG	Índice de Germinação
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
inPEV	Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias
MCHp	Média do Alongamento do Hipocótilo
MCRadAm	Média do Comprimento da Radícula na Amostra
MCRadc	Média do Comprimento da Radícula no Controle
Min	Minutos
mL	Mililitro
mm	Milimetro
MS	Ministério da Saúde
N	Nitrogênio
Na	Sódio
nm	Nanômetro
O	Oxigênio
OMS	Organização Mundial da Saúde
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processo Oxidativo Avançado

POR	Parâmetros Operacionais do Reator
ppb	Partes por Bilhão
rpm	Rotação por minuto
S	Enxofre
TOC-L	Carbono Total
UNIOESTE	Universidade Estadual do Oeste do Paraná
UV	Ultravioleta
VIS	Visível
VMP	Valor Máximo Permitido
W	Watts
°C	Graus Celsius
µg	Microgramas
µm	Micrômetro

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	25
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1 AVANÇOS DA AGRICULTURA NO BRASIL	27
2.2 AGROTÓXICOS.....	28
2.2.1 Definição e o uso dos agrotóxicos	28
2.3 LEGISLAÇÕES REGULADORAS DAS EMBALAGENS DE AGROTOXICOS	29
2.4 EMBALAGENS VAZIAS X RECICLAGEM X LOGISTICA REVERSA... 29	
2.5 HERBICIDAS	31
2.5.1 Herbicida Atrazina	32
2.5.2 Contaminação de Água pelo Herbicida Atrazina	32
2.6 MÉTODOS GERAIS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS OU EFLUENTES CONTENDO AGROTÓXICOS	33
2.6.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	34
2.6.1.1 Fotólise Direta	35
2.6.1.2 Processo (H ₂ O ₂ /UV)	35
2.6.1.3 Processo Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)	36
2.6.1.4 Processo foto-Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV)	36
2.7 TESTE DE FITOTOXICIDADE UTILIZANDO A ALFACE (<i>Lactuca Sativa</i> L.).....	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39
CAPÍTULO II - USO DAS REAÇÕES DE FENTON, FOTO-FENTON ARTIFICIAL, FOTÓLISE ARTIFICIAL E H₂O₂/UV NA REMOÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO DO HERBICIDA ATRAZINA EM ÁGUA	48
RESUMO.....	48
ABSTRACT.....	49
1. INTRODUÇÃO	50
2. MATERIAL E MÉTODOS	51
2.1 LOCAL DE ESTUDO.....	51
2.2 AMOSTRAS E REAGENTES	51
2.2.1 Preparação da Solução de Atrazina.....	51

2.2.2 Reagentes Utilizados no Processo	51
2.3 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	52
2.4 REATOR FOTOQUÍMICO	52
2.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DA FOTODEGRADAÇÃO	53
2.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA	53
2.7 CINÉTICAS DA MINERALIZAÇÃO DA ATRAZINA PELOS PROCESSOS ESTUDADOS	55
2.8 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE Fe ²⁺ E ATZ PELO PROCESSO FENTON NA REMOÇÃO DO COD	55
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA	56
3.1.1 Análise estatística e remoção do COD	57
3.1.2 Análise estatística e remoção da Atrazina por meio de Cromatografia Gasosa (CG-massa/massa)	60
3.2 CINÉTICAS DA MINERALIZAÇÃO DA ATZ PARA OS PROCESSOS FENTON, FFA, FOTOLISE ARTIFICIAL E UV/ H ₂ O ₂	64
3.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DA ATRAZINA (ATZ) E DO (Fe ²⁺) NA REMOÇÃO DO COD PELO PROCESSO FENTON	66
4. CONCLUSÕES	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
CAPÍTULO III - EFICIÊNCIA DOS PROCESSOS FENTON, FOTO- FENTON ARTIFICIAL, FOTO-FENTON SOLAR E FOTOLISE SOLAR NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM ÁGUA.	72
RESUMO	72
ABSTRACT	73
1. INTRODUÇÃO	74
2. MATERIAL E MÉTODOS	75
2.1 LOCAL DE ESTUDO.....	75
2.2 AMOSTRAS E REAGENTES	76
2.2.1 Preparação da Solução de Atrazina	76
2.2.2 Reagentes Utilizados no Processo	76
2.3 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	76
2.4 REATOR FOTOQUÍMICO	77
2.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA O PROCESSO FENTON .	78
2.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA	78

2.7 CINÉTICAS DE DEGRADAÇÃO E MINERALIZAÇÃO DA ATZ PELOS PROCESSOS FEN, FFA, FFS E FOT	80
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA	81
3.1.1 Resultados Obtidos Estatisticamente da Remoção do Carbono Orgânico Dissolvido	82
3.2 CINÉTICA DA MINERALIZAÇÃO E DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA NOS POAS.....	86
3.2.1 Resultados da Cinética da Degradação da ATZ nos Processos FFA, FEN, FOT e FFS	88
3.2.2 Monitoramento do consumo do peróxido de (H ₂ O ₂) e Fe ²⁺	89
4. CONCLUSÕES	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
CAPÍTULO IV – FITOXICIDADE DA SOLUÇÃO DE ATRAZINA TRATADA PELOS PROCESSOS FENTON, FOTO-FENTON ARTIFICIAL, FOTO-FENTON SOLAR E FOTÓLISE SOLAR UTILIZANDO SEMENTES DA <i>Lactuca sativa</i> L	95
RESUMO.....	95
ABSTRACT.....	96
1. INTRODUÇÃO	97
2. MATERIAL E MÉTODOS	99
2.1 LOCAL DE ESTUDO.....	99
2.2 PREPARO DA SOLUÇÃO	99
2.3 PROCESSOS DE TRATAMENTO DA SOLUÇÃO DE ATRAZINA	99
2.4 TESTES DE FITOTOXICIDADE UTILIZANDO SEMENTES DE ALFACE- <i>Lactuca sativa</i> L.	100
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	103
3.1 RESULTADOS OBTIDOS NO CRESCIMENTO DA RADÍCULA	103
3.1.1 Estudo da Interação dos POAs x Concentração	104
3.1.2 Estudo da Interação do Tempo x Diluição	107
3.1.3 Avaliação do Índice de Germinação (IG) E Germinação absoluta (GA)	109
3.2 RESULTADOS OBTIDOS NO ALONGAMENTO HIPOCÓTILO DAS PLÂNTULAS	114
3.2.1 Estudo de Interação (POAS x Tempo x Diluição)	114

4. CONCLUSÕES	121
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122
CONCLUSÕES GERAIS	127

CAPITULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

1 INTRODUÇÃO GERAL

O aumento populacional e econômico teve como consequência a demanda por alimentos, principalmente nos países fornecedores de produtos agrícolas e um expressivo crescimento das áreas cultivadas com lavouras (CANTOS; MIRANDA; LICCO, 2011).

No sistema agrícola atual, para se produzir alimentos em larga escala, e assegurar a proteção contra baixas produtividades, ou perdas de culturas é indispensável o uso dos agrotóxicos (TAVELLA *et al.*, 2011). Dentre os agrotóxicos os herbicidas, seguidos dos inseticidas são os mais comercializados devido ao uso na produção crescente de cana, soja, algodão, milho, feijão e pastagens (SINDAG, 2011).

A Atrazina (ATZ) é o herbicida de maior comercialização e mais utilizado mundialmente e é caracterizada por sua abrangente aplicação, alta persistência em diferentes ambientes aquáticos (COELHO; VAZZOLER; LEAL, 2012), que pode ser pela aplicação ou até mesmo pelos efluentes gerados pelas indústrias fabricantes e recicladoras das embalagens.

Uma das consequências do uso intensivo de agrotóxicos é a geração de grande quantidade de embalagens vazias contaminadas desses produtos (PEREIRA *et al.*, 2012).

Para atender as responsabilidades dos agricultores sobre a destinação das embalagens vazias foi criado o Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias (INPEV), o qual representa as indústrias fabricantes e/ou registrantes de defensivos agrícola (INPEV, 2012). Associada à problemática das embalagens vazias ocorre a geração de efluentes provenientes da lavagem. Para tratar os efluentes as indústrias utilizam processos onde somente transfere o contaminante de fase não o destruindo. Atualmente tecnologias de tratamento alternativo vêm sendo utilizadas, com destaque, para os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que são capazes de degradar poluentes orgânicos (MONTEAGUDO *et al.*, 2011).

Os POAs são baseados na formação de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que devido ao seu alto potencial padrão de redução são altamente oxidantes (NOGUEIRA *et al.*, 2007). Entre os POAs, destacam-se o Fenton, foto-Fenton solar e artificial, fotólise

solar e artificial e UV/H₂O₂, os quais têm sido muito utilizados em pesquisas na redução de contaminantes orgânicos.

Neste contexto, este estudo objetivou avaliar a eficiência dos processos Fenton, foto-Fenton artificial e solar, fotólise artificial e solar e H₂O₂/UV na redução e mineralização do herbicida ATZ presente em água contaminada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AVANÇOS DA AGRICULTURA NO BRASIL

O setor agrícola tem contribuído para o desenvolvimento do país, por meio de geração de renda e emprego e cada vez mais o setor está se adaptando a modernização e tem procurado melhorar as práticas agrícolas como o sistema de cultivo, a fim de obter um bom retorno econômico e financeiro, com o melhor aproveitamento dos insumos e serviços com menor impacto ecológico (VIEIRA; BRIZOLLA, 2007).

Segundo dados de Projeções do Agronegócio 2010/2011-2020/2021, o Brasil se consolidará como uma potência agrícola nos próximos dez anos, podendo disputar a liderança na produção de alimentos com os Estados Unidos. As estimativas indicam que a produção de grãos deve aumentar 23% até 2021 e a área de colheita será 9,5% maior que atualmente (MAPA, 2011).

Entre as regiões, a Sul é a que apresenta maior intensidade agrícola, pois a metade dos seus municípios possui área cultivada correspondendo a 34,5%, a Sudeste, com média de 10,7%, Nordeste com 8,4%, Centro-Oeste com 4,5%, e a Região Norte com 1,3% (ZANOTTO, 2011).

O setor agropecuário contribui para que o Brasil se consolide como um dos principais produtores mundiais de alimentos, garantindo o abastecimento interno e aumentando a participação no comércio internacional (MAPA, 2013).

A área colhida em 2013 foi de 52,8 milhões de hectares foi superior a de 2012 de 48,8 milhões de hectares, se destacando como principais produtos o arroz, o milho e a soja, que somados representam 92,5% da estimativa da produção e respondem por 85,6% da área a ser colhida (LSPA, 2013).

A sexta estimativa da safra nacional de cereais, leguminosas e oleaginosas em 2014, deverá ser de 192,5 milhões de toneladas, com crescimento de 2,3% em relação a safra do ano passado. Os produtos em destaques são: arroz, milho e soja, que somados, representaram 91% da produção nacional e responderam por 85,1% da área a ser colhida (OLIVEIRA, 2014).

2.2 AGROTÓXICOS

2.2.1 Definição e o Uso dos Agrotóxicos

A Legislação Federal de Agrotóxicos e Afins, conforme a Lei nº 9974, de 6 de junho de 2000. Art. 2º os define como produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais cuja finalidade seja alterar a composição da flora e fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento (BRASIL, 2002).

O uso de agrotóxicos deve-se às necessidades de controle de pragas e doenças que atacam culturas de interesse agrônômico, onde o controle químico e biológico ainda não é comercialmente viável (SILVA, 2009). A agricultura de um modo geral se tornou bastante dependente do uso de insumos químicos dentre os quais estão os pesticidas, mais comumente denominados de agrotóxicos ou defensivos agrícolas (PEREIRA, 2011).

Com a expansão agrícola adotada no país (FAO, 2011), proporcionalmente aumentou o consumo de agrotóxicos, o Brasil usa 19% de todos os defensivos agrícolas produzidos no mundo, seguido dos Estados Unidos com 17%, e o restante dos países com 64% (SILVA, 2012). Atualmente existem no mercado brasileiro 1500 produtos comerciais, registrados por 84 fabricantes, representando 424 ingredientes ativos (REGINATO; BONFLEUR, 2011).

O Paraná ocupa o terceiro lugar do ranking dos Estados que mais consomem agrotóxicos possui 80% de seu território ocupado pela produção agropecuária, utilizando $12 \text{ kg ha}^{-1}\text{ano}^{-1}$, enquanto a média brasileira de consumo é em torno de $4 \text{ kg ha}^{-1}\text{ano}^{-1}$. As regiões que mais consomem são a de Cascavel ($23 \text{ kg ha}^{-1}\text{ano}^{-1}$), Londrina ($21 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) e Ponta Grossa ($20 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) (IPARDES, 2011).

A grande quantidade dessas substâncias utilizadas nas práticas agrícolas resulta em impactos ambientais, além dos inúmeros problemas relacionados à

saúde pública, decorrentes de seu uso, principalmente na disposição pós-uso (BARREIRA; PHILIPPI, 2002).

2.3 LEGISLAÇÕES REGULADORAS DAS EMBALAGENS DE AGROTÓXICOS

No ano de 2002 foi criado o decreto 4.074/02, o qual regulamentou a Lei 7.802/1989, que dispõe sobre vários fatores, que abrangem da produção, ao destino final dos resíduos e das embalagens dos agrotóxicos.

No artigo 53 do mesmo decreto dispõe que “os usuários de agrotóxicos e afins deverão efetuar a devolução das embalagens vazias, e respectivas tampas aos estabelecimentos comerciais em que foram adquiridos, no prazo de até um ano, contados a partir da data de sua compra” (BRASIL, 2002).

As legislações quanto ao uso de agrotóxicos foram criadas a fim de proteger o meio ambiente contra os impactos que podem ser causados pelo uso excessivo, a disposição inadequada dos agrotóxicos e das embalagens (AMARAL, 2010).

Considerando que a destinação inadequada das embalagens vazias de agrotóxicos e afins causam danos ao meio ambiente e à saúde humana, foi criada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a Resolução nº 334, de 3 de abril de 2003, que dispõe sobre os procedimentos de licenciamento ambiental de estabelecimentos destinados ao recebimento de embalagens vazias de defensivos agrícolas e afins.

No artigo 2º da mesma resolução foi estabelecido que as embalagens vazias de agrotóxicos e afins devem ser enviadas ao posto de recolhimento, que se destina ao recebimento, controle e armazenamento temporário das embalagens vazias de agrotóxicos e afins até que as mesmas sejam transferidas para a central onde haverá recebimento, controle, redução de volume, acondicionamento e armazenamento temporário de embalagens vazias de agrotóxicos e afins, que atenda aos usuários, estabelecimentos comerciais e postos, até a retirada das embalagens para a destinação final, ambientalmente adequada.

2.4 EMBALAGENS VAZIAS X RECICLAGEM X LOGÍSTICA REVERSA

A atividade agrícola, como qualquer outra atividade, gera resíduos sólidos, sendo um dos principais as embalagens vazias provenientes da aplicação de

agrotóxicos aplicados nas culturas para combater as pragas e plantas invasoras (OLIVEIRA, 2012).

Estes resíduos gerados por apresentarem substâncias químicas que modificam o ambiente nas suas mais diferentes formas de vida, enquadram-se na categoria de resíduos perigosos. As embalagens vazias de agrotóxicos, sempre foram descartadas sem controle e fiscalização e a prática de enterrá-las, atualmente é considerada inadequada devido aos altos riscos de contaminação do solo e das águas subterrâneas (BARREIRA; PHILIPPI, 2002).

O Brasil é o recordista mundial na destinação dessas embalagens. Nos últimos 10 anos o percentual de embalagens recolhidas pelas indústrias após o uso atingiu 95% (SIRTOLI, 2013).

Para gerenciar o processo de destinação final das embalagens vazias, em concordância com o Decreto nº4.074/02, em 14 de dezembro de 2001, foi fundado o Instituto Nacional de Processamento de Embalagens (inPEV), o qual determinou as responsabilidades compartilhadas entre agricultores e canais de distribuição, cooperativas, indústrias e poder público quanto ao destino pós-consumo dessas embalagens, objetivou atender às responsabilidades sobre a destinação das embalagens (OLIVEIRA, 2010).

O instituto entrou em funcionamento somente em março de 2002 gerenciado pelo Sistema Campo Limpo, representante das indústrias fabricantes e/ou registrantes de defensivos agrícolas que têm o dever, estabelecido por lei, de promover a correta destinação das embalagens vazias desses produtos. Somente em 2012 foram encaminhadas 37.379 toneladas de embalagens de agrotóxicos, este valor representa um crescimento de 9% quando comparado a 2011, em que o total arrecadado foi de 31.265 toneladas. A expectativa para 2013 é destinar 40 mil toneladas de embalagens vazias (MAPA, 2013).

O Brasil é o recordista mundial na destinação dessas embalagens. Nos últimos 10 anos o percentual de embalagens recolhidas pelas indústrias após o uso atingiu 95%. Os estados líderes na devolução de recipientes de agrotóxicos, segundo o (inPEV), são: Mato Grosso, Paraná, São Paulo e Goiás (SIRTOLI, 2013).

O inPEV incentiva a instalação das unidades de recebimento de embalagens vazias, que utilizam o princípio da logística reversa, planejando, operando e controlando o fluxo de informações correspondente ao retorno das embalagens recicladas ao ciclo dos negócios ou ao ciclo produtivo (COMETTI, 2009).

A logística tem se tornado a essência do comércio mundial, contribuindo de forma eficiente na busca pela competitividade, evoluindo rapidamente com a chegada da globalização fazendo com que as empresas busquem a excelência em toda sua atividade, principalmente no setor logístico (COUTO *et al.*, 2012).

No Paraná estão instalados 53 postos e 14 centrais de recebimento de embalagens de agrotóxicos, sendo localizados em lugares estratégicos para eficiência do fluxo de logística reversa (OLIVEIRA, 2012).

Atualmente 94% das embalagens vazias são retiradas do campo e enviadas para a destinação correta e 80% das embalagens comercializadas são destinadas para a reciclagem. Em função dos números positivos quanto à reciclagem de embalagens, o Brasil tornou-se referência na logística reversa de embalagens vazias de agrotóxicos (inPEV-2012). Uma das desvantagens encontradas no recolhimento das embalagens é referente à quantidade elevada de poluentes com alta toxicidade e alto teor de matéria orgânica não biodegradável, gerados pelas indústrias recicladoras de embalagens (BREIA, 2006) e com concentrações acima das permitidas pela legislação vigente (BAIRD, 2002), sendo necessário um tratamento para diminuir estes contaminantes.

2.5 HERBICIDAS

Dentre os agrotóxicos, os herbicidas são os mais utilizados. A aplicação corresponde a mais de 50% do total dos agrotóxicos, seguidos pelos inseticidas, fungicidas e acaricidas (IBGE, 2012).

No Brasil, a classe de herbicidas é a que tem respondido pelo maior valor das vendas de defensivos (FERREIRA; VEGRO; CAMARGO, 2011). O amplo uso de herbicidas está associado às práticas de cultivo mínimo e de plantio direto no Brasil, técnicas agrícolas que usam mais intensamente o controle químico de plantas daninhas (COMETTI, 2009).

O Brasil é um dos maiores consumidores de herbicidas e do ponto de vista ambiental, a crescente utilização desses insumos pode acarretar em graves problemas, como a contaminação das águas subterrâneas e superficiais seja por meio do manejo do agricultor ou com efluentes industriais contaminados (TROVÓ; VILLA; NOGUEIRA, 2005).

Esta grande quantidade de herbicidas lançada anualmente nos campos agrícolas recebe especial atenção (SILVA, 2009), devido ao seu alto potencial de lixiviação, reações lentas de hidrólise e moderada solubilidade em água, acarretando alta toxicidade para os seres vivos (SANTANA, BONÂNCEA; TAKASHIMA, 2003).

2.5.1 Herbicida Atrazina

As Triazinas fazem parte de uma classe de herbicidas que são tóxicas e persistentes no ambiente e dentre os produtos mais utilizados mundialmente oriundo das Triazinas está a Atrazina (ATZ), com amplo espectro de ação, atuando inclusive nas ervas daninhas de folhas largas (KUSSUMI, 2007).

A atrazina (ATZ) segundo a IUPAC é denominada de 2-cloro-4etilamino-6-isopropilamino-s-triazina, é um herbicida seletivo que atua por inibição ao nível do fotossistema II, recomendado para o controle de plantas daninhas, podendo ser aplicado em pré e pós-emergência (BARBOSA *et al.*,2010) principalmente nas culturas de milho, cana-de-açúcar, feijão, abacaxi, sorgo, cana-de-açúcar e no preparo de áreas para o plantio (SANTANA , BONÂNCEA; TAKASHIMA, 2003), considerado um dos herbicidas mais utilizados na atualidade (VONBERG *et al.*, 2014; CORREIA *et al.*, 2007). Na Figura 1 é apresentada a estrutura química da atrazina (ATZ).

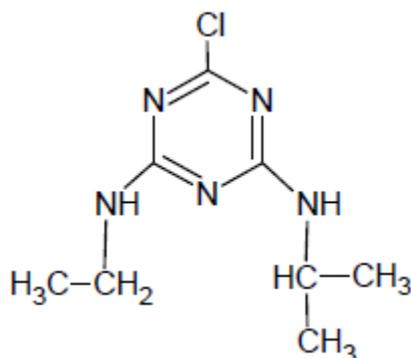


Figura 1- Fórmula química do Atrazina.
Fonte: Oturan, 2009

2.5.2 Contaminação de Água pelo Herbicida Atrazina

A intensa atividade agrícola desenvolvida sob áreas de mananciais potencializa a vulnerabilidade dessas áreas à contaminações decorrentes das

aplicações dos agroquímicos (PESSOA *et al.*, 2003). A ATZ é frequentemente detectada em águas naturais e solos (GOMES; DICK; SOUZA, 2002) e tem sido conhecida por afetar a reprodução da flora e da fauna aquática (VERA *et al.*, 2009).

Devido ao seu alto potencial de lixiviação, de reações de hidrólise lentas e moderada solubilidade em água, acarreta alta toxicidade para os seres vivos (SANTANA; BONÂNCEA; TAKASHIMA, 2003), sendo encontrada com frequência em águas subterrâneas consideradas uma possível causa de vários tipos de câncer (ACKERMAN, 2007).

A presença da ATZ em água pode ser influenciada por alguns fatores: o preparo do solo em locais com alta inclinação, solo de textura média ou arenosa, intensidade de chuva e a posição do manancial favorecem a chegada do herbicida em água (SANTOS; CORREA; BOTELHO, 2013).

Devido à grande utilização dos herbicidas à preocupação com os possíveis danos causados pelo seu uso e a presença da ATZ em águas, a Organização Mundial da Saúde (OMS), determinou o valor máximo permitido (VMP) de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (MS 518/2004) de ATZ em água e o Conselho Nacional do Meio Ambiente por meio da Resolução 357/2005.

Segundo Ueta, Shuhama e Cerdeira (2012), uma pequena quantidade de ATZ pode contaminar um grande aquífero. Dez quilos de ATZ dispersados uniformemente através de um aquífero é suficiente para contaminar 10 milhões de litros de água a um nível de 100 ppb, muito além da concentração máxima limite de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (20 ppb).

Diversos estudos têm detectado a presença da ATZ em água da chuva (MOREIRA *et al.*, 2012), de rios (RICART *et al.*, 2010), de córregos (CERDEIRA *et al.*, 2005), fluviais (LAABS *et al.*, 2002; POSSAVATZ *et al.*, 2010), águas subterrâneas (SOUZA *et al.*, 2004; CERDEIRA *et al.*, 2011).

2.6 MÉTODOS GERAIS DE TRATAMENTO DE ÁGUA OU EFLUENTES CONTENDO AGROTÓXICOS

O aprimoramento das técnicas de tratamento de efluentes e o uso de novas tecnologias tornam-se cada vez mais importantes para garantir a eficiência do processo de tratamento dos efluentes gerados pelas indústrias, principalmente as de defensivos agrícolas que possuem alta taxa de toxicidade e matéria orgânica

(BREIA, 2006). Usualmente esses efluentes são tratados através de processos físicos, químicos e biológicos (SANTOS, 2014).

Vários métodos têm sido empregados na remoção dos pesticidas em água e efluentes tais como: biodegradação, oxidação (com ar, cloro, permanganato ou ozônio), adsorção com carvão ativado (HU; SOROHAN; ZHAO, 2011; COELHO; BERNARDO, 2012) precipitação química e biológica (SOUZA; PERALTA-ZAMORA, 2006) ozonização (MACHADO; MARTINS, 2004). Dentre as técnicas que têm se apresentado como alternativas promissoras para a remoção de poluentes persistentes com elevada carga orgânica estão os processos oxidativos avançados (POAs) (AMORIM *et al.*, 2009), que são capazes de degradar poluentes orgânicos (MONTEAGUDO *et al.*, 2011).

2.6.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

A característica principal dos POAs é a geração de grandes quantidades de radicais livres hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que têm a capacidade de destruição total de muitos poluentes orgânicos (LANGE *et al.*, 2006). Devido ao seu alto potencial padrão de redução são altamente oxidantes (NOGUEIRA *et al.*, 2007) e por meio de uma série de reações químicas de degradação transformam a grande maioria dos poluentes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (RIVAS *et al.*, 2008; TIRBUTIUS *et al.*, 2005).

A produção de radicais hidroxila pode ocorrer na presença de catalisadores como o ferro e TiO_2 (TEIXEIRA; JARDIM, 2004) e combinados com irradiação ultravioleta (UV) ou visível (TEIXEIRA; CANELA, 2007), sendo imprescindível para a geração do mesmo. Esses processos têm oferecido alternativas viáveis na destruição de compostos orgânicos recalcitrantes presentes em efluentes (SOUZA, 2011). Segundo Martinez *et al.* (2005), são processos limpos, não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independente da presença de outros e podem atuar em compostos orgânicos tanto na fase aquosa quanto gasosa.

Dentre os POAs se destacam os processos: Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), foto-Fenton artificial e solar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e fotólise artificial e solar.

2.6.1.1 Fotólise Direta

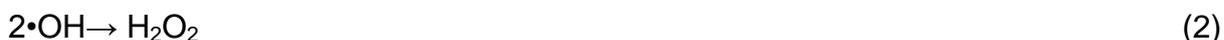
A radiação (solar ou artificial), na fotólise direta é a única fonte de oxidação capaz de degradar os contaminantes orgânicos. A fotólise direta, em comparação com processos envolvendo geração do radical hidroxila tem geralmente, uma eficiência mais baixa quando comparada aos outros POAs (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

2.6.1.2 Processo (H₂O₂/UV)

O uso do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) associado à radiação ultravioleta (UV) gera radicais hidroxila que possuem maior poder de oxidação (E₀ = 2,80 V), quando comparado com o peróxido de hidrogênio molecular (E₀ = 1,78 V), o que faz com que a fotólise indireta seja mais eficiente (BRITO; SILVA, 2012). O processo se baseia em duas etapas: a primeira é a formação de radical hidroxila pela fotólise direta de H₂O₂, que ocorre por meio da clivagem homolítica da molécula de H₂O₂, originando dois radicais hidroxila (TEIXEIRA; JARDIM, 2004), conforme apresentado na Equação 1.



A energia requerida corresponde à radiação ultravioleta com comprimento de onda da ordem de 254 nm (CHEN, FAN; JAN, 2008). A recombinação desses radicais pode favorecer a reposição do peróxido conforme descrito na Equação 2.



Na segunda etapa os radicais hidroxilas são responsáveis pela iniciação de uma série de reações de oxidação, onde os compostos orgânicos podem ser oxidados de acordo com três mecanismos: abstração do átomo de hidrogênio, transferência eletrônica e adição eletrofílica, conforme descrito respectivamente nas Equações de 3 a 5 (PEREIRA, 2011).





2.6.1.3 Processo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

Em 1894, Henry John Horstman Fenton, em sua pesquisa constatou que os íons ferrosos na presença do peróxido de hidrogênio promoveram a oxidação do ácido maléico. Em seus trabalhos posteriores foi confirmado que a combinação, entre ferro II e peróxido de hidrogênio é um eficiente processo na oxidação de compostos orgânicos (BRITO; SILVA, 2012).

A reação de Fenton se caracteriza pela geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) feita pela decomposição de H_2O_2 catalisada por Fe^{2+} (meio ácido), conforme apresentado na Equação 6.



O radical hidroxila é o oxidante predominante somente em condições ácidas, sendo assim o processo é altamente dependente do pH da solução (HUANG *et al.*, 2008). Os valores de pH ideal são na faixa de 2,5 a 3,5, pois acima desta faixa pode ocorrer a captura do radical hidroxila diminuindo a eficiência do processo (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

2.6.1.4 Processo foto- Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$)

Quando o processo Fenton é assistido por uma fonte de radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), é denominado de sistema foto-Fenton (NOGUEIRA *et al.*, 2007). Nesse processo a eficiência é melhorada, pois a fotólise do peróxido de hidrogênio favorece a geração do radical hidroxila (TEIXEIRA; JARDIM, 2004), aumentando o poder oxidante (HASSEMER, 2006), como pode ser observado na Equação 7.



As principais vantagens do processo foto-Fenton em comparação ao Fenton são o aumento da taxa de degradação e a possibilidade do uso de energia solar (OROZCO *et al.*, 2008; QUIROZ; BANDALA ; MARTÍNEZ-HUITLE, 2011).

Segundo Nogueira *et al.* (2007), a velocidade da degradação de contaminantes orgânicos são influenciados por vários fatores tais como: pH, concentração de ferro, concentração do peróxido de hidrogênio , a estrutura molecular do contaminante e a carga orgânica presente no contaminante.

A dosagem correta do peróxido de hidrogênio no processo é fundamental, pois as altas concentrações de peróxido pode não fornecer quantidade suficiente de radical hidroxila, iniciando um processo inverso, onde ele passa a atuar como sequestrador de radicais ($\bullet\text{OH}$) originando o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$) de potencial de oxidação inferior ao do radical hidroxila, prejudicando assim a eficiência do processo de degradação (PARK; CHO; CHANG, 2006; SOUZA, 2011), conforme descrito na Equação 8.



O pH tem forte influência na reação de Fenton, pois somente em condições ácidas o oxidante predominante é o radical hidroxila e em valores de pH superior a 6 os íons de Ferro começam a precipitar na forma de hidróxidos (PEREZ *et al.*, 2002).

Os íons férricos existem na forma de aquo-complexos $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ em pH=0 e com o aumento do pH pode ocorrer a hidrólise formando compostos hidroxilados conforme apresentado na Equação 9.



Quando estes complexos $[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]$ formados na hidrólise recebem irradiação solar ou artificial (Equação 10) ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal denominada de transferência de carga ligante-metal (“ligand to metal charge transfer”, LMCT) resultando na redução de Fe(III) a Fe (II) , o íon Fe^{2+} formado inicia novamente a reação de Fenton (Equação 8) (CAREY; LANGFORD, 1975; NOGUEIRA *et al.*, 2007).



A adição do Ferro aumenta a taxa de remoção do substrato proporcionalmente, até alcançar um valor onde a adição de mais ferro não altera a velocidade de reação (SANZ; ORTUELA; VERONI, 2003), dentre os processos Fenton é importante que se trabalhe com a concentração ideal, pois o excesso pode gerar subprodutos contaminantes à solução.

Vários estudos têm utilizado os POAs na remoção de pesticidas em efluente ou águas contaminadas com diferentes compostos orgânicos: amicarbazone (DE CASTRO PEIXOTO; TEIXEIRA, 2014), alachor (KATSUMATA *et al.*, 2006), atrazina (VERA *et al.*, 2007; BARREIRO *et al.*, 2007; CHEN *et al.*, 2009), abamectina (MATTOS *et al.*, 2012), compostos fenólicos (KAVITHA; PALANIVELU, 2004; HUANG *et al.*, 2010), efluentes têxtil (MÔDENES *et al.*, 2012) malation (ZHANG; PAGILA, 2010), mistura de quatro pesticidas *Laition*, *Ultracid*, *Sevzol* e *Metasystox* (BALLESTEROS *et al.*, 2009) pesticida Padron (Picloram) (TEIXEIRA; CANELA, 2007), mistura de cinco pesticidas em água Vydate[®] Metomur[®] Couraze[®] Ditimur-40[®] Scala[®] (ZAPATA *et al.*, 2009).

2.7 TESTE DE TOXICIDADE UTILIZANDO SEMENTES DA ALFACE (*Lactuca sativa* L.)

Os bioensaios de toxicidade permitem caracterizar os efeitos de substâncias químicas em geral (MILIOLI *et al.*, 2009) pela exposição de organismos vivos (bioindicadores) (TAKASHINA, 2013) e representam uma alternativa para complementar as análises químicas (RODRIGUES *et al.*, 2013).

Um dos métodos aplicados para avaliar o potencial tóxico de um efluente tratado é por meio de testes toxicológicos utilizando sementes, mediante avaliação do processo de germinação (BRITO-PELEGRINI; PATERNIANI 2007).

A *Lactuca sativa* L. (alface) está entre os organismos-testes mais utilizados para avaliar a toxicidade de efluentes industriais e domésticos (ANDRADE; DAVIDE; GEDRAITE, 2010).

Vários estudos têm utilizado a *Lactuca sativa* L. em resposta aos efeitos fitotóxicos dos efluentes domésticos e industriais tratados por diferentes processos

químicos: água de sedimentos (RODRIGUES *et al.*, 2012); efluente de indústria de azeitona (GINOS *et al.*, 2006); efluente de indústria têxtil (PALÁCIO *et al.*, 2012).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACKERMAN, Frank. The Economics of Atrazine. **International Journal of Saúde Ocupacional e Ambiental**, v.13, n. 4, p.437-445, 2007.

AMARAL, Cinthya Santos. **Armazenamento de embalagens de Agrotóxicos utilizados na atividade agrícola em Catalão (GO) e seus impactos ambientais**. Dissertação (Mestrado em Sociedade, Tecnologia e Meio Ambiente). 2010. 157p. Centro Universitário de Anápolis–UniEvangélica, Anápolis, GO, 2010.

AMORIM, Camila Costa; LEÃO, Mônica Maria Diniz; MOREIRA, Regina de Fátima Peralta Muniz. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 543-550, 2009.

ANDRADE, L. F.; DAVIDE, L. C.; GEDRAITE, L. S. The effect of cyanide compounds, fluorides, aluminum, and inorganic oxides present in spent pot liner on germination and root tip cells of *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 73, n. 4, p. 626-631, 2010.

BAIRD, Colin. **Química Ambiental**, 2ªed. Porto Alegre: Bookman, 622p.

BALLESTEROS MARTÍN, M. M. et al. Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. **Water Research**, v. 43, n. 3, p. 653-660, 2009.

BARBOSA, D.B.P et al. Atrazina na formulação xerogel: análise da eficiência agrônômica em comparação com a formulação comercial. **XXVII Congresso Brasileiro da Ciência das Plantas Daninhas**, 19 a 23 de julho de 2010- Centro de Convenções - Ribeirão Preto-SP.

BARREIRA, Luciana Pranzetti; PHILIPPI, Arlindo Junior. A problemática dos resíduos de embalagens de Agrotóxicos no Brasil. **XVIII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária y Ambiental**. Cancun México 27 a 31 de outubro de 2002.

BRASIL, **Decreto 4.074 de 04 de janeiro de 2002**. Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que 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/decreto/2002/D4074.htm>. Acesso em 05 jul.2014.

_____**Lei Federal nº 9.974, de 06 de junho de 2000.** Altera a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que 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/L9974.htm>. Acesso em jul. de 2012.

BREIA, Gabriela de Carvalho. **Aplicação dos processos de coagulação/floculação e adsorção em carvão ativado no tratamento primário dos efluentes das indústrias de defensivos agrícolas.** 2006.Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Meio Ambiente).Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro,2006.

BRITO, Núbia Natália; SILVA, Victor Borges Marinho. Processo Oxidativo Avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 3, n. 1, 2012.

BRITO-PELEGRINI, Núbia Natália et al. Ensaio biológicos com sementes para avaliar a redução da toxicidade do chorume tratado por processo fotoquímico. **Minerva**, v. 6, n. 3, p. 219-228.

CANTOS Clotilde; MIRANDA, Zoraide Amarante I. ; LICCO, Eduardo Antonio. Contribuições para a gestão das embalagens vazias de agrotóxicos. **INTERFACEHS –Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente**, v,3,n.2,p1-36,2011.Disponível em<www.interfacehs.sp.senac.br>. Acesso em 08 jul.2014

CASTRO PEIXOTO, André Luís; TEIXEIRA, Antonio Carlos Silva Costa. Degradation of amicarbazone herbicide by photochemical processes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 275, p. 54-64, 2014.

CAREY, John H.; LANGFORD, Cooper H. Outer sphere oxidations of alcohols and formic acid by charge transfer excited states of iron (III) species. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 53, n. 16, p. 2436-2440, 1975.

CERDEIRA, Antonio. L. et al. Lixiviação de Atrazina em solo em área de recarga do Aquífero Guarani. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 4, n. 2, p. 92 -101, 2010.

CHEN, Cheng et al. Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: Products and pathways. **Journal of Hazardous Materials**,v. 172, p.675–684, 2009.

CHEN, Chiing-Chang; FAN, Huan-Jung; JAN, Jeng-Lyan. Degradation pathways and efficiencies of acid blue 1 by photocatalytic reaction with ZnO nanopowder. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 31, p. 11962-11972, 2008.

COELHO, Edumar Ramos Cabral; VAZZOLER, Heverton; LEAL, Waldileira Pereira. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 17, n. 4, p. 421-428, 2012.

COMETTI Jose Luis Said. **Logística reversa das embalagens no Brasil**.159p. 2009. Dissertação (Mestrado Centro de Desenvolvimento Sustentável)- Universidade de Brasília, Brasília, DF,2009.

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. **RESOLUÇÃO n.º 430, de 17 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e complementa e altera a Resolução n.º. 357 de 17 de março de 2005, do conselho Nacional do Meio Ambiente Disponível em< file:///E:/FINAL/corre%C3%A7%C3%A3o%20pos%20defesa/conama%20430.pdf>. Acesso em 13 de junh. 2013.

_____ **RESOLUÇÃO n.º 334, de 3 de abril de 2003**.Dispõe sobre procedimentos de licenciamento de estabelecimentos destinado ao recebimento de embalagens vazias de agrotóxicos Disponível em< http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_2003_334.pdf>. Acesso em 12 junh. 2013.

CORREIA, Fábio Veríssimo et al. Adsorção de Atrazina em solo tropical sob plantio direto e convencional. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 17, p. 37-46, 2007.

COUTO, Jorge Gomes do et al. Logística Reversa Aplicada em uma Indústria do Setor de Agrotóxico. **Revista de Administração da Fatea**, v. 4, n. 4, p. p. 42-56, 2012.

FAO - Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação. Disponível em: < <https://www.fao.org.br/>>. Acesso em 02 de abril de 2011.

FERREIRA, Célia Regina Roncato Penteado Tavares; VEGRO, Celso Luis Rodrigues ; Camargo ,Maria de Lourdes Barros . Análises e Indicadores do Agronegócio. INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA. v. 6, n. 8, agosto, 2011. Disponível em:< <http://www.iea.sp.gov.br>>. Acesso em 03 jan. 2013.

GINOS, Andreas; MANIOS, Thrassyvoulos; MANTZAVINOS, Dionissios. Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, n. 1, p. 135-142, nov. 2006.

GOMES, J; DICK, D. P.; SOUZA, R. F.Sorção de Atrazina em cambissolo húmico do Rio Grande do Sul sob vegetação nativa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 76, p.521-528, 2002.

HASSEMER M. E, N. **Oxidação Fotoquímica - UV/H₂O₂ para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. Florianópolis, 2006. Tese (Doutorado, em Engenharia Ambiental)-Universidade Federal de Santa Catarina-Florianópolis.

HUANG, Yao-Hui et al. Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, n. 6, p. 699-704, 2010.

HU, Y. S.; ZHAO, Y. Q.; SOROHAN, B. Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. **Desalination**, v. 271, n. 1, p. 150-156, 2011.

IBGE. **Ministério do Planejamento Orçamento e Gestão. Indicadores de Desenvolvimento sustentável**. Disponível em <<http://saladeimprensa.ibge.gov.br/noticias?view=noticia&busca=1¬icia=1691>> Acesso em 30 mar.2013.

INPEV – INSTITUTO NACIONAL DE EMBALAGENS VAZIAS. **Brasil destina mais de 34 mil toneladas de embalagens vazias de agrotóxicos por meio do Sistema Campo Limpo**. Disponível em <<http://www.inpev.org.br/educacao/noticias/br/noticiaView.asp?noticiald=7343334342334423434244342344333443337D304239815465D4812D4564D3280D62204120BAC>>. Acesso em 08 de abr.2012.

IPARDES- **Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social**. Disponível em: <<http://www.ipardes.gov.br/>>. Acesso em: agosto de 2011.

KATSUMATA Hideyuki et al. Photo-Fenton degradation of alachlor in the presence of citrate solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology Chemistry**, v. 180, p. 38–45, 2006.

KAVITHA V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**,v.55,p.1235–1243,2004.

KUSSUMI, Tereza Atsuko. **Desenvolvimento de método multiresíduo para determinação de pesticidas benzimidazóis, carbamatos e triazinas em milho por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em tandem e sua certificação**. 2007.150 p. Dissertação (Mestrado em Ciências- Tecnologia nuclear). Instituto de pesquisas energéticas e nucleares- Universidade de São Paulo- SP, 2007.

LAABS, V. et al. Pesticides in surface water, sediment, and rainfall of the northeastern Pantanal basin, Brazil. In: **Journal of Environmental Quality**, v. 31, p.1636–1648, 2002,

LANGE, Liséte Celina et al. Sanitary landfill leachate treatment by Fenton oxidation. **Engenharia Sanitaria e Ambiental. Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 11, n. 2, p. 175-183, 2006.

LSPA- **Levantamento sistemático da produção agrícola. Pesquisa mensal de Previsão e Acompanhamento das Safras Agrícolas no Ano Civil**.v.26, n.2, p.1-84. Rio de Janeiro, fev. 2013. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br/home/estatística/indicadores/agropecuária/lspa>>.Aceso em 10 de junh.2014.

MACHADO, Ênio L.; MARTINS, Ayrton F. Ozonização no Pré-tratamento de Efluentes da Produção do Herbicida trifluralina. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 2, p. 117-23, 2004.

MAPA. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Brasil é líder em reciclagem de embalagens de agrotóxicos**. Bases de dados. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/comunicacao/noticias/2013/03/brasil-e-lider-em-reciclagem-de-embalagens-de-agrotoxicos>> Acesso em: 14 de junh. 2013.

Brasil avança na produção mundial de alimentos.

Disponível em: < <http://www.brasil.gov.br/noticias/arquivos/2011/06/14/brasil-avanca-na-producao-mundial-de-alimentos>> Acesso em: 10 de abr.2012.

MARTINEZ, Maristela Silva et al. Estudo da ação do Fenton no tratamento de resíduos contendo formol. **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. 18 a 23 de setembro de 2005 – Campo Grande-MS.

MATOS, Thiago Augusto de Freitas et al. Degradation of Abamectin Using the Photo-Fenton Process. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2012,p.1-7, 2012.

MILLIOLI, V. S. et al. Bioremediation of crude oil-bearing soil: evaluating the effect of rhamnolipid addition to soil toxicity and to crude oil biodegradation efficiency. **Global NEST Journal**, v. 11, n. 2, p. 181-188, 2009.

MÓDENES, A. N. et al. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. **Journal of environmental management**, v. 104, p. 1-8, 2012.

MONTEAGUDO, J. M. et al. Optimization of the mineralization of a mixture of phenolic pollutants under a ferrioxalate-induced solar photo-Fenton process. **Journal of hazardous materials**, v. 185, n. 1, p. 131-139, 2011.

MOREIRA, Josino Costa, et al. **Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso**. Ciência saúde coletiva, vol.17, n.6, p. 1557-1568, 2012.

NOGUEIRA, Raquel. F. Pupo.et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n.2, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, Edmar da Silva. A importância da destinação final das embalagens vazias de Agrotóxicos. **Revista UNIABEU-Belford Roxo**, v.5, n.11, p.123-134, 2012.

OLIVEIRA, Nielmar. Repórter da Agência Brasil. **Safra: nova estimativa do IBGE-indica produção 2,3% maior**. 09 de julho de 2014 às 11h40min. Disponível em:<<http://www.brasil247.com/PT/247/agro/146148/safra-nova-estimativa-do-IBGE-indica-produ%C3%A7%C3%A3o-23-maior.htm>> Acesso em 09 jun.2014.

OROZCO, S et al..Effect of iron salt on the color removal of water containing the azo-dye reactive blue using photo-assisted Fe (II)/H₂O₂ and Fe (III)/H₂O₂ systems. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, n. 198, p-144-149, 2008.

OTURAN, N.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A.; BRILLAS, E. Degradation of pesticides in aqueous medium by electro-Fenton and related methods. **Journal of Environmental Engineering Management**, v.19, n.5, p.235-255, 2009.

PALÁCIO, Soraya Moreno et al. Estudo da toxicidade de efluente têxtil tratado por foto-fenton artificial utilizando as espécies *Lactuca sativa* e *artemia salina*. **Engvista**, v. 14, n. 2, 2012.

PARK, J. H., CHO, I. H., CHANG, S. W. Comparasion of Fenton and Photo- Fenton processes for livestock wasterwater treatment. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 41, p.109-120. 2006.

PEREIRA, Mary Ann Saraiva Bezerra Fornelos et al. A gestão ambiental das embalagens de agroquímicos realizada pelos pequenos produtores no polo irrigado de Petrolina-PE – **Anais VII CONNEPI - Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação**. Palmas- Tocantis, 19 a 21 de outubro de 2012.

PEREIRA, Samanta Vieira. **Degradação da atrazina pelo processo UV/H₂O₂ e ozônio, identificação dos intermediários e avaliação da atividade estrogênica**. 2011.168p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE). Rio de Janeiro, 2011.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Fenton and photo- Fenton oxidation of textile effluents. **Water Research**, v. 36, p.2703-2710, 2002.

PESSOA, Maria Conceição Peres Young. Identificação de áreas de exposição ao risco de contaminação de águas subterrâneas pelos herbicidas atrazina, diuron e tebutiuron **Pesticidas: R. Ecotoxicol e Meio Ambiente**, v.13, p.111-122. 2003 Curitiba-PR.

POSSAVATZ, Juliana, et al. Resíduos de pesticidas em sedimento de fundo de Rio na Bacia Hidrográfica do Rio Cuiabá, Mato Grosso Brasil. Taubaté, **Revista Ambiente Água**, v. 9 n.1, 2014.

QUIROZ, Marco A.; BANDALA, Erick R.; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A. Advanced oxidation processes (AOPs) for removal of pesticides from aqueous media. **Pesticides-Formulation, Effects, Fate**, capítulo 34. p. 685-730, 2011.

REGITANO, Jussara Borges; BONFLEUR, Eloana Janice. Simpósio Internacional sobre **Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais- II SIGERA**. v. I, Palestras 15 a 17 de março de 2011, Foz do Iguaçu, PR.

RICART M. et al. Primary and complex stressors in polluted mediterranean rivers: Pesticide effects on biological communities. **Journal of Hydrology**, v. 383, n.1, p. 52– 61, 2010.

RIVAS, F. J. et al. Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 15, p. 407, 2008.

RODRIGUES; Elisângela Garcia Santos. Avaliação da eficiência do reagente de Fenton no tratamento do efluente de lavagem de uma recicladora de plásticos para fins de reuso. **Anais do Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia UEPB (2012)** – v. 1, n. 1, 2012.

RODRIGUES, Luiz C. de A et al. Phytotoxicity and cytogenotoxicity of water and sediment of urban stream in bioassay with *Lactuca sativa*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 10, p. 1099-1108, 2013.

SANTANA, Henrique de; BONANCÊA, Carlos Eduardo; TAKASHIMA, Keiko. Fotocatálise eletroquímica de Atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes Parâmetros experimentais. **Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Londrina**, v.26, n.6, p. 807-811, 2003.

SANTOS, Edson Aparecido; CORREIA, Núbia Maria; BOTELHO, Rafael Grossi. Resíduos de herbicidas em corpos hídricos - Uma revisão. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v.12, n.2, p.188-201, 2013.

SANTOS, Silva da Roberta Daniela *et al.* Diagnóstico do tratamento de efluentes de agrotóxicos oriundos da produção integrada de uva por sistema biológico aerado. **XII Simpósio Italo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental 2014- XII SIBESA**- 19 a 21 de maio de 2014, Natal-RN.

SANZ, J.; DE LUIS, A. M.; ORTUELA, M.; VERONA, F. Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. **Environmental Chemistry**, p.45-50. 2003.

SILVA, Janilson. **Remediação de solos contaminados com agrotóxicos pelo tratamento com radiação gama**. 2009.57p. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear aplicações). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- São Paulo-SP, 2009.

SINDAG, 2011-Sindicato Nacional da Indústria de produtos para defesa agrícola. **Bases de dados**. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br/osindag.php>>. Acesso em: 10 de mai.2013.

SIRTOLI, Renata. **Saiba como funciona o sistema de devolução de embalagens de agrotóxicos**. Disponível em < <http://agricultura.ruralbr.com.br/noticia/2013/08/saiba-como-funciona-o-sistema-de-devolucao-de-embalagens-de-agrotoxicos-4237158.html>> Acesso em 27 jun.2014

SOUZA, Bruno Santos. **Avaliação do processo H₂O₂/UV como pós-tratamento e remoção da atrazina de um efluente secundário de ETE para fins de reuso** . 2011.183p. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Universidade Federal do Rio de Janeiro- RJ, 2011.

SOUZA, C.L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação redutiva de azo- corantes utilizando-se ferro metálico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 16-20, 2006.

TAKASHINA, Thiago Atsushi. **Tratamento da água ácida retificada utilizando processos oxidativos avançados**. 2013.74p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

TAVELLA, Leonardo Barreto et al. **ACSA- Agropecuária Científica no Semi-Árido**.v.7,n.2,p-6-12.Abr/Jun.2011.Disponível em:www.cstr.ufcg.edu.br/acsa. Acesso em 08 jul.2014.

TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida Barêa; JARDIM, Wilson de Figueredo. Processos Oxidativos Avançados conceitos teóricos. **Caderno Temático**, v.3, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

TEIXEIRA Sivio César Godinho; CANELA Maria Cristina. Degradação do pesticida Padron por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. **Química Nova**, São Paulo, v.30 n.8, p.1830-1834. Out. 2007.

TIBURTIUS R. L.; et al. Degradação de BTXS *via* processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v.28, n. 1, p. 61-64, 2005.

TROVÓ, Iam Gustavo; VILLA, Ricardo Dalla; NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo. Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminações agrícolas. **Química Nova**, v.28, n.5, p.847-851, 2005.

UETA, J; SHUHAMA, I.K.; CERDEIRA, A.L. Biodegradação de herbicidas e biorremediação: microrganismos degradadores de atrazina provenientes de solos da Região do Aquífero Guarani. **Revista Plantio Direto**, 1 fev. 2001. Disponível em:< http://plantiodireto.com.br/?body=cont_int&id=81>. Acesso em: 27 nov. 2013.

VERA, Ysrael Marrero et al. Atrazine degradation by in situ electrochemically generated ozone. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n.3, p. 691–697,2009.

VIEIRA, Eusélia Paveglio; BRIZOLLA, M. M. A influência da mecanização da atividade agrícola na composição do custo de produção. In: **Congresso ANPCONT- Associação Nacional dos Programas de Pós-graduação em Ciências Contábeis**, 2007. p. 1-12.

VONBERG, David et al. 20 years of long-term atrazine monitoring in a shallow aquifer in western Germany. **Water research**, v. 50, p. 294-306, 2014.

ZHANG, Yanming; PAGILLA, Krishna. Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation. **Desalination**, v. 263, n. 1, p. 36-44, 2010.

ZANOTTO, Sônia Regina. **Informação estatística oficial produzida pelo IBGE: apropriação pela comunidade científica brasileira no período 2001 a 2009**.

Disponível

em<<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/>>. Acesso em 08 abr. 2014.

ZAPATA, A. et al. Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, p. 448–454, 2009.

CAPÍTULO II - USO DAS REAÇÕES DE FENTON, FOTO-FENTON ARTIFICIAL, FOTÓLISE ARTIFICIAL E H₂O₂/UV NA REMOÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO DO HERBICIDA ATRAZINA EM ÁGUA

RESUMO

O aumento populacional teve como consequência maior produção de alimentos com qualidade, surgiu então a necessidade do uso de agrotóxicos, podendo oferecer riscos à saúde e ao ambiente. Atualmente estes produtos correspondem aos produtos mais amplamente encontrados em corpos hídricos superficiais e subterrâneos do mundo. Este estudo objetivou avaliar a eficiência dos processos Fenton (FEN), foto-Fenton artificial (FFA), fotólise artificial e UV/H₂O₂, na mineralização da Atrazina (ATZ) presente em água contaminada. Para isto foi proposto um delineamento composto central rotacional (DCCR) 2², contendo 3 pontos centrais e 4 axiais totalizando 11 experimentos pelo processo FFA, com duas variáveis: a concentração do Fe²⁺ (15,14; 40; 100; 160; 184,85 mgL⁻¹) e da ATZ (5,86; 10; 20; 30 e 34,14 mg L⁻¹), tendo como fator resposta a remoção do carbono orgânico dissolvido (COD). Posteriormente realizaram-se testes cinéticos utilizando as melhores condições obtidas no planejamento experimental para os processos Fenton, foto-Fenton artificial, fotólise artificial e H₂O₂/UV. Os resultados mostraram que o processo FFA foi o mais eficiente alcançando uma remoção do COD de 51,64% em 60 min de irradiação. A influência das concentrações de Fe⁺² e de ATZ, na remoção do COD foram avaliadas pelo processo FEN, fixando a concentração de ATZ em 34,14 mgL⁻¹ e variando a concentração de Fe²⁺ em (5; 10; 15; 20 e 100 mg L⁻¹) e em outro experimento fixou a concentração de Fe²⁺ em 5 mg L⁻¹, variando a concentração de ATZ em (5,86; 10; 20; 30; 34,14 mg L⁻¹). As diferentes concentrações de ATZ não influenciaram significativamente na remoção do COD, independente da concentração a remoção alcançou 60%, enquanto para o Fe²⁺ as menores concentrações tiveram efeito positivo reduzindo o COD em 60,22%.

Palavras-chave: eficiência, processos oxidativos avançados, remoção, radiação UV, agrotóxicos,

CHAPTER II - USE OF FENTON REACTIONS, PHOTO-FENTON ARTIFICIAL, PHOTOLYSIS ARTIFICIAL AND H₂O₂ / UV IN CARBON REMOVAL OF DISSOLVED ORGANIC HERBICIDE ATRAZINE WATER

ABSTRACT

The population increase has resulted in increased production of quality food, so did the need to use pesticides, which may pose risks to health and the environment. Currently these products correspond to the products most widely found in surface water bodies and underground world. This study has aimed to evaluate the efficiency of Fenton (FEN), artificial photo-Fenton (FFA), artificial photolysis and UV/H₂O₂ processes in the mineralization of Atrazine (ATZ) present in contaminated water. To this end has been proposed a rotational central composite design (CCRD) 2² by the process FFA variáveis two: the concentration of Fe²⁺ (15,14; 40; 100; 160; 184,85 mgL⁻¹) and ATZ (5,86; 10; 20; 30 and 34,14 mg L⁻¹), while reducing the response factor dissolved organic carbon (COD). After kinetic tests have been performed using the best conditions obtained in the experimental design in Fenton, photo-Fenton artificial, artificial photolysis and H₂O₂ / UV processes. The results have showed that the FFA process was the most efficient achieving a COD reduction of 51, 64% in 60 min irradiation. The influence of the Fe²⁺ concentrations and ATZ, COD reduction have been evaluated by the method FEN fixing the ATZ concentration in 34, 14 mgL⁻¹ and varying the Fe²⁺ concentration (5; 10; 15; 20 and 100 mg L⁻¹) and another experiment has determined the concentration of Fe²⁺ in 5 mg L⁻¹ by varying the ATZ concentration (5, 86; 10; 20; 30 e 34,14 mgL⁻¹). The different concentrations of ATZ did not significantly the removal de COD. Independently has reached 60%, while only minor Fe²⁺ concentrations have been positive effect in reducing the COD 60, 22%.

Keywords: efficiency, advanced oxidation processes; radiation UV, pesticides,

1 INTRODUÇÃO

Agrotóxicos são produtos químicos utilizados na agricultura, com o objetivo de combater pragas e organismos patógenos que possam comprometer a produção agrícola (BOHNER; ARAÚJO; NISHIJIMA, 2013). O Brasil é o maior consumidor mundial de agrotóxicos, seguido pelos EUA (PELAEZ; SILVA; ARAÚJO, 2013).

Apesar da necessidade do uso de agrotóxicos, estes podem oferecer riscos à saúde e ao ambiente (SPADOTTO, 2006), portanto todo agrotóxico que não atingir o alvo (plantas de cultivo), caindo no solo ou atingindo áreas adjacentes deve ser considerado como fator de impacto ambiental (FURTADO, 2012), principalmente quando atingem as águas superficiais e/ou subterrâneas.

Os agrotóxicos representam os produtos mais amplamente encontrados em corpos hídricos superficiais e subterrâneos do mundo todo, em função do amplo uso em áreas agrícolas e urbanas (ARMAS *et al.*, 2007). Uma das consequências do uso intensivo de agrotóxicos é a geração de embalagens vazias contaminadas por este produto (CANTOS; MIRANDA; LICCO, 2011; SIRTOLI, 2013).

Dentre os agrotóxicos, os herbicidas é a classe mais utilizada no mundo (COELHO; VAZZOLER; LEAL, 2012). Esses produtos combatem com eficiência as plantas daninhas, e são utilizados principalmente no cultivo de cana-de-açúcar, soja, milho, feijão e pastagens (FERREIRA; VEGRO; CAMARGO, 2011), mas infelizmente esse herbicida é frequentemente detectado em águas naturais e solos (GOMES; DICK; SOUZA, 2002).

Uma das técnicas que são utilizadas no tratamento de efluentes de indústrias incluindo os agrotóxicos são os Processos Oxidativos Avançados (POAs) (HUANG *et al.*, 2010, ZHANG ;PAGILLA, 2010), em que o principal agente oxidante é o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), responsável pela degradação de poluentes recalcitrantes (GOGATE; PANDIT, 2004), promovendo a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (RIVAS *et al.*, 2008), por meio de uma série de reações químicas de degradação.

A geração do radical hidroxila pode ser favorecida a partir da combinação de radiação ultravioleta (UV) ou visível (VIS) (FREIRE *et al.*, 2000 ZAPATTA *et al.*, 2010) ou catalisada com Fe^{2+} ou Fe^{3+} (QUICI *et al.*, 2007).

Diante disto, este estudo objetivou determinar as condições ótimas operacionais do processo, foto-Fenton artificial no tratamento de águas

contaminadas com ATZ obtidas em planejamento experimental com delineamento composto central rotacional (DCCR), bem como a eficiência dos POAs: Fenton, Fotólise, UV/H₂O₂, foto-Fenton artificial e solar tendo como resposta a mineralização da ATZ determinada pela redução do carbono orgânico dissolvido (COD).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 LOCAL DE ESTUDO

O estudo foi desenvolvido no Laboratório Intercisciplinar de Tecnologias Ambientais e monitoramento e na Central Analítica, pertencente ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, Campus de Toledo.

2.2 AMOSTRAS E REAGENTES

2.2.1 Preparo da Solução de Atrazina

A preparação da amostra de água contaminada por ATZ foi preparada a partir do herbicida Primóleo[®], de composições ativas: Atrazina (6-chloro-N²-ethyl-N⁴-isopropyl-1, 3,5-triazine-2-4-diamine) de 400 g L⁻¹ e de composições inertes de 660 g L⁻¹ (Syngenta Crop Protection Inc.) dissolvidos em água deionizada. As concentrações variadas de ATZ utilizada no planejamento experimental foram preparadas a partir de uma solução estoque de 500 mg L⁻¹, preparadas por meio de diluição em água deionizada.

2.2.2 Reagentes Utilizados no Processo

Todos os produtos químicos utilizados nos processos e nas determinações analíticas são de grau analítico. A água utilizada para diluir e preparar as soluções foi purificada por um sistema Millipore (água Milli-Q[®], modelo Gradiente A10[®]) seguido por um sistema de osmose reversa (água Milli-Q[®], modelo Elix[®]) respectivamente. Os valores de pH da solução de ATZ tratada e não tratada foram ajustados pela adição de H₂SO₄ (Vetec; 99%; 1,84 g cm⁻³) e NaOH (Vetec, 98%).

Para os reagentes de Fenton foi utilizado o H_2O_2 (Vetec, 30%, $1,11 \text{ g cm}^{-3}$) e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec; 99%; 295 g cm^{-3}). Para monitorar o consumo de H_2O_2 foi utilizado o NH_4VO_3 (Sigma Aldrich).

2.3 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

As metodologias utilizadas na determinação de cada um dos parâmetros físico-químicos da solução de atrazina (ATZ) tratada e não tratada, seguiram os procedimentos descritos no Standard Methods for Examination of Water & Wastewater (APHA, 2005).

Para a determinação do pH das amostras utilizou-se um medidor digital de pH (Tecnal, modelo TEC-2). O carbono orgânico dissolvido (COD) foi determinado em um analisador de carbono total (TOC-L, Shimadzu) pelo detector de infravermelho não dispersivo (NDIR). O equipamento foi calibrado com soluções padrão de hidrogeno fatalato de potássio para carbono-total (CT) e uma mistura de hidrogeno carbonato para carbono inorgânico (CI). O COD foi estimado a partir da diferença entre carbono total (CT) e o carbono inorgânico (CI).

As amostras tratadas foram centrifugadas em uma centrífuga (CENTRIBIO-TDL 80-2B) a 300 rpm durante 3 min para posteriores análises químicas. A concentração da ATZ foi determinada em cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de massa/massa (GC-MS-MS), marca Varian, modelo Varian 450-GC e Varian 220-MS). O gás de arraste utilizado foi o hélio ultrapuro com vazão na coluna de $0,75 \text{ mL min}^{-1}$. O consumo de peróxido foi monitorado pelo método espectrofotômetro utilizando o metavanadato de amônio (OLIVEIRA *et al.*, 2001; NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005). A concentração do H_2O_2 na amostra, foi obtida pela interpolação dos dados obtidos na curva de calibração do peróxido com concentrações de 50 a 1000 mg L^{-1} . Para as amostras tratadas, os parâmetros foram determinados imediatamente após a retirada do reator.

2.4 REATOR FOTOQUÍMICO

O reator em escala laboratorial foi constituído por um bquer de borossilicato de 1000 mL (16,0 cm de altura x 11,3 cm diâmetro), posicionado em um agitador manético (ARE UNI-3650). O reator foi montado no interior de uma caixa de madeira

(80 cm x 80 cm x 50 cm), com as paredes internas revestidas com papel alumínio a fim de maximizar a irradiação por reflexão. Na parte superior interna da caixa foram fixadas três lâmpadas comerciais de alta pressão de vapor de mercúrio tipo HPLN (Philips-250 W), a uma distância de aproximadamente 10 cm entre elas e posicionadas 30 cm acima da solução a ser irradiada. Além disso, a caixa continha 4 *coolers* nas paredes laterais, mantendo a temperatura interna em torno de 40 °C.

2.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DA FOTODEGRADAÇÃO

Antes de cada batelada adicionava-se 1000 mL da amostra no reator, com o pH ajustado em 3 (NAM; RODRIGUEZ; KUKOR, 2001; FLOX *et al.*, 2007; PEIXOTO; TEIXEIRA, 2014) pelas soluções padrões de H_2SO_4 (3 mol L^{-1}) e de NaOH (3 mol L^{-1}). Posteriormente adicionava-se a massa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}), agitando por 1 minuto (aproximadamente 900 rpm). Na sequência adicionava-se a quantidade requerida de H_2O_2 (500 mg L^{-1}). Em seguida o béquer era colocado no interior da caixa com a lâmpada previamente aquecida iniciando assim o processo foto-Fenton. Alíquotas de 2mL foram retiradas em intervalos de tempo pré-estabelecidos (0; 40; 80; 120; 160; 200; 240; e 300 min), para quantificar o consumo de peróxido, bem como realizar a sua reposição a fim de manter o excesso de H_2O_2 . Após o término da fotodegradação, as amostras de ATZ tratada foram submetidas às análises físico-químicas.

2.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para determinar as condições ótimas dos parâmetros operacionais do reator (POR) na procura da melhor eficiência do processo FFA frente à redução da concentração da ATZ e dos efeitos da concentração do ferro (Fe^{2+}), efetuou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR), 2^2 contendo 3 pontos centrais e 4 axiais totalizando 11 experimentos. O planejamento foi realizado por irradiação artificial para que não ocorressem grandes variações de temperatura e variações na intensidade de energia.

A Tabela 1 mostra os níveis das variáveis adotadas no planejamento experimental.

Tabela 1- Níveis das variáveis no processo Foto-Fenton artificial (FFA)

Variáveis	Unidades	Níveis				
		-1,41	-1	0	1	1,41
Concentração de ATZ	mgL ⁻¹	5,86	10	20	30	34,14
Concentração de Fe ²⁺	mgL ⁻¹	15,14	40	100	160	184,85

O valor de α foi calculado em função do número de variáveis independentes ($n=1$) por meio da Equação 1 (MATTIETO; MATTA, 2012).

$$\alpha = (2n)_{2}^{1} = 1,414 \quad (1)$$

Os níveis dos parâmetros operacionais dos reatores adotados foram com base na literatura (MONTEAGUDO *et al.*, 2011; ARELLANO *et al.*, 2013; YAHIAOUI, 2011) O delineamento dos níveis das variáveis é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2- Delineamento dos níveis das variáveis para o processo FFA

Experimentos	Valores codificados		Valores reais	
	(mg Fe ²⁺ L ⁻¹)	(mg ATZ L ⁻¹)	(mg Fe ²⁺ L ⁻¹)	(mg ATZ L ⁻¹)
1	-1	-1	40	10
2	+1	-1	160	10
3	-1	+1	40	30
4	+1	+1	160	30
5	-1,41	0	15,14	20
6	+1,41	0	184,85	20
7	0	-1,414	100	5,86
8	0	+1,414	100	34,14
9	0	0	100	20
10	0	0	100	20
11	0	0	100	20

Os pontos centrais foram realizados em triplicata, com o objetivo de avaliar o erro experimental (padrão do planejamento), segundo a metodologia descrita por Barros Neto; Scarminio e Bruns (2007).

Os indicadores de eficiência dos experimentos do reator FFA foram baseados na redução da concentração da ATZ e do COD. Estes resultados foram analisados por meio do programa Statistica (Copyright 1984-2000 bystatsoft, Inc ou STATSOFT, 2007) no modo “experimental design”, para cinco níveis de variação e dois modos de interação, sendo realizadas análises dos principais efeitos, das interações, análise de variância (ANOVA) e superfície de respostas.

2.7 CINÉTICAS DA MINERALIZAÇÃO DA ATRAZINA PELOS PROCESSOS ESTUDADOS

Com o objetivo de verificar a eficiência da mineralização da ATZ nos processos Fenton (FEN), foto-Fenton artificial (FFA), Fotólise artificial e UV/H₂O₂ foram realizados experimentos utilizando as condições ótimas obtidas no planejamento experimental no processo FFA. A eficiência de cada um dos processos foi avaliada em função da remoção do carbono orgânico dissolvido (COD).

Os experimentos foram conduzidos no mesmo reator descrito anteriormente (2.4). Para os processos FFA, FOT UV/H₂O₂ o reator foi irradiado, enquanto para o FEN o reator operou no escuro. No processo da FOT houve a ausência dos reagentes de Fenton enquanto no UV/H₂O₂ a ausência de Fe²⁺. O pH da solução de ATZ utilizada em todos os processos, foi ajustado para 3, com exceção da fotólise em que realizou-se um ensaio com pH 3 e pH 5. Alíquotas foram retiradas em cada um dos tempos pré-determinados (0; 2,5; 5; 10; 15; 30 e 60 min), para o FEN, FFA e UV/H₂O₂ e para o FOT (0; 5; 10; 15; 30; 60; 120; 180; 240 e 300 min).

2.8 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE Fe²⁺ e ATZ PELO PROCESSO FENTON NA REMOÇÃO DO COD

Para avaliar a influência das diferentes concentrações do Fe²⁺ e da ATZ, quanto à mineralização da ATZ presente na água contaminada foram realizados experimentos variando as concentrações de Fe²⁺ e da ATZ. No primeiro experimento fixou-se a concentração da ATZ em 34,14 mg L⁻¹ e variou a concentração do Fe²⁺ em (5; 10; 15; 40 e 100 mg L⁻¹). No segundo experimento a concentração de Fe²⁺ foi

fixada em 5 mg L^{-1} , variando a concentração da ATZ em (5,86; 10; 20; 30 e 40 mg L^{-1}).

Este procedimento foi realizado para avaliar a influência das concentrações de Fe^{2+} e ATZ quanto à remoção do COD pelo processo FEN. Alíquotas foram retiradas em cada um dos tempos pré-determinados (0; 2,5; 5; 10; 15; 30 e 60 min). A concentração H_2O_2 utilizada foi de 500 mg L^{-1} , não havendo reposição.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos no DCCR (2^2), pelo processo FFA em resposta a redução (COD) e da concentração da ATZ em cada um dos 11 experimentos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3- Condições experimentais do processo FFA realizado a partir do DCCR (2^2) para a redução da concentração da ATZ e da remoção do COD nos tempos pré-determinados (0 ; 40; 60; 80; 120; 160; 200, 240 e 300 min)

Exp.	Variáveis		$\text{mg Fe}^{2+} \text{L}^{-1}$	mg ATZ L^{-1}	CODin. mgL^{-1}	CODfin. mgL^{-1}	COD Red (%)	ATZ final mgL^{-1}	ATZ Red (%)
	q_1 Fe^{2+}	q_2 ATZ							
1	-1	-1	40	10	12,20	3,10	74,64	0,24	97,60
2	+1	-1	160	10	12,20	10,30	15,58	0,00	100,0
3	-1	+1	40	30	29,36	10,13	65,48	0,02	99,94
4	+1	+1	160	30	29,36	26,08	11,17	0,00	100,00
5	-1,41	0	15,14	20	21,53	6,66	69,08	0,00	99,98
6	1,41	0	184,85	20	21,53	17,95	16,66	0,21	98,93
7	0	-1,41	100	5,86	7,69	5,96	22,52	0,00	99,94
8	0	1,41	100	34,14	32,62	18,53	43,19	0,00	100,00
9	0	0	100	20	21,53	13,66	36,56	0,00	100,00
10	0	0	100	20	21,53	12,84	40,39	0,00	100,00
11	0	0	100	20	21,53	12,00	44,28	0,02	99,89

Os resultados (Tabela 3) apontaram que a redução da ATZ variou de 97,60% a 100%, enquanto a remoção do COD variou de 11,17% à 74,64%. Os melhores resultados na degradação da ATZ ocorreram nos experimentos (2, 4, 8, 9 e 10), quando foram utilizadas as maiores concentrações de Fe^{2+} , enquanto a remoção do

COD foi maior nos experimentos (1, 3 e 5), em que se utilizaram as menores concentrações de Fe^{2+} . Os valores elevados de COD pode, ser atribuídos a presença dos possíveis intermediários formados durante o processo de degradação (GRAYMORE; STAGNITTI; ALLINSON, 2001).

3.1.1 Análise Estatística da Remoção do COD

Os resultados da remoção do COD foram avaliados pelo programa software STATISTICA®. Os efeitos das interações das variáveis Fe^{2+} (q_1) e [ATZ] (q_2), para a redução do COD no processo FFA com nível de significância de 95% ($p < 0,05\%$), são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Tabela de efeitos significativos e coeficiente de regressão ao nível de significância de 95% ($p < 5\%$) para a remoção do COD da solução de ATZ tratada pelo FFA

Ação dos parâmetros	Coefficientes	Efeitos	Desvio padrão	$t_{exp.}$	p-valor
Média/ Intercepto	a_0	40,41	2,23	18,12	<0,05
q_1 $Fe^{2+}L$	a_1	-46,87	2,73	-17,17	<0,05
$(q_1)^2$ $Fe^{2+}Q$	b_{11}	4,38	3,25	1,35	0,62
q_2 ATZ L	a_2	3,91	2,73	1,43	0,60
(q_2) ATZ Q	b_{22}	-5,62	3,25	-1,73	0,53
Fe^{2+} x ATZ	b_{12}	2,37	3,86	0,61	0,82

Os resultados apresentados na Tabela de efeitos (Tabela 4) mostraram que apenas a variável ($Fe^{2+}L$), em termos lineares foi significativa (p -valor < 0,05), ao nível de significância de 95%, indicando que esta variável influenciou estatisticamente na remoção do COD, enquanto que a concentração da ATZ em termos lineares e quadráticos e a interação Fe^{2+} x ATZ não influenciaram na remoção do COD. Entre as variáveis estudadas, apenas a concentração de Fe^{2+} apresentou efeito significativo negativo.

No diagrama de Pareto (Figura 1) os valores de efeitos são mostrados nas barras horizontais e somente os que ultrapassam a linha pontilhada indicam a variável com efeito significativo.

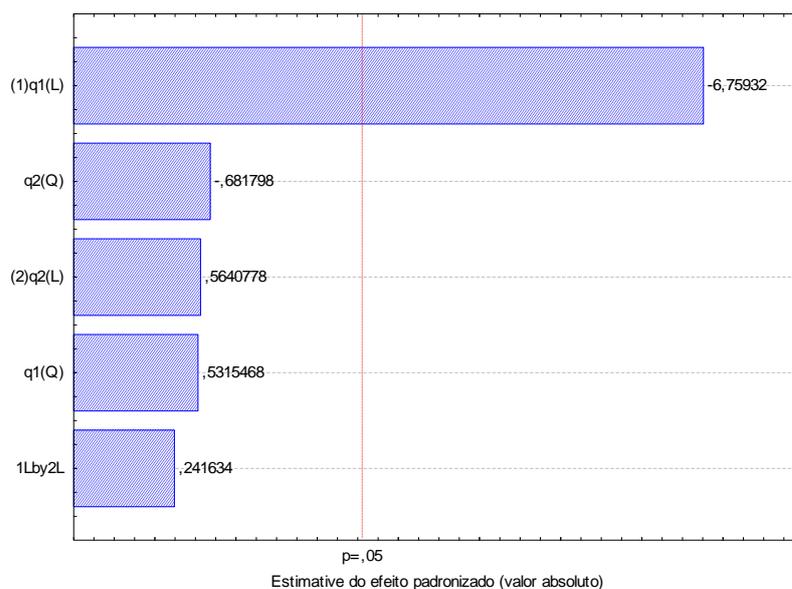


Figura 1- Gráfico de Pareto obtido no planejamento experimental para a remoção do COD no processo (FFA).

Somente o (Fe^{2+}), em termos lineares apresentou significância em relação às demais variáveis quanto à remoção do COD, corroborando com os resultados dos efeitos significativos (Tabela 4).

Considerando os efeitos das variáveis, foi possível determinar o modelo matemático para a remoção do COD. Na Equação 12 é apresentado o modelo matemático proposto com as constantes do modelo (a) e os coeficientes em termos lineares ajustados (q_1).

$$\% \text{COD} = 40,41 - 46,47q_1 \quad (12)$$

Em que:

% COD = porcentagem de redução do carbono orgânico dissolvido;

q_1 = valor codificado em relação a concentração do Fe^{2+} .

Para validar o ajuste do modelo proposto pelos resultados obtidos entre as significâncias dos efeitos e suas interações, foi verificada a análise de variância (2-way ANOVA), apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto para o processo FFA na remoção do COD

Causas de Variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	F		p-valor
				Cal.	Tab.	
Modelo	4395,28	1	4395,28	63,97	5,11	
Resíduo	618,37	9	68,71			
Falta de ajuste	588,57	7	84,08	5,64	19,35	0,16
Puro erro	29,80	2	14,90			
Total	5013,66	10				

Conforme resultados apresentados na Tabela 5 o valor do $F_{\text{calculado}}$ é menor do que o F_{tabelado} , isto indica que a falta de ajuste não é significativa. A relação do $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$ para o modelo foi de 12,52 sendo um valor bem superior a 4, isto mostra que o modelo matemático é válido, e é capaz de prever o comportamento da remoção do COD em função da variável Fe^{2+} no intervalo de confiança de 95%, podendo ser comprovado pelo coeficiente de determinação ($R^2=0,87$).

A Figura 2 mostra a correlação dos valores previstos e observados na remoção do COD.

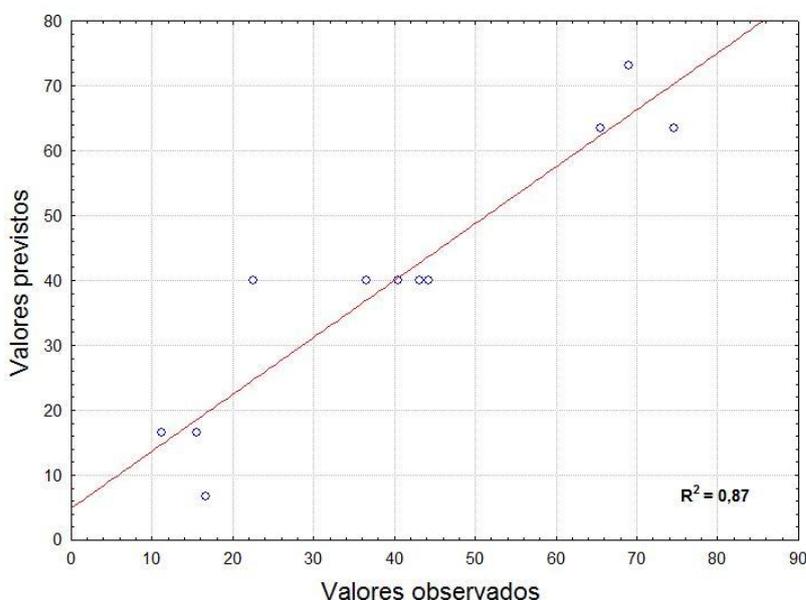


Figura 2 - Correlação dos valores previstos e observados na remoção do COD.

Por meio da Figura 2, se constata que os dados experimentais obtidos no delineamento experimental apresentaram um bom ajuste linear, entre os valores previstos e observados para a remoção do COD, ficando perto da normalidade.

Pode-se concluir que o modelo é de 1ª ordem e prevê bem a mineralização da ATZ em resposta à remoção do COD frente às variáveis Fe^{2+} e ATZ.

Para uma melhor visualização dos resultados obtidos na análise estatística, do comportamento da mineralização da ATZ, foi utilizada a superfície de respostas em função das variáveis significativas, conforme apresentado na Figura 3.

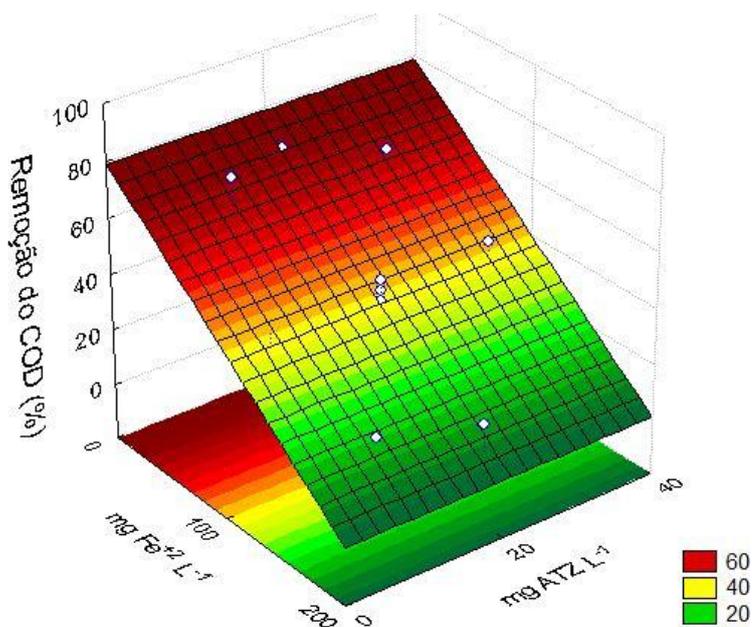


Figura 3 - Superfície de respostas dos resultados obtidos no planejamento experimental da remoção do COD pelo processo FFA em função das variáveis concentrações de Fe^{2+} e ATZ.

A partir dos resultados obtidos na análise estatística e a interpretação dos resultados apresentados na superfície de respostas, constatou-se que as maiores remoção do COD foram alcançadas, quando se utilizou menores concentrações de Fe^{2+} ($15,14 \text{ mg L}^{-1}$). Este valor foi usado na cinética da mineralização nos processos UV/ H_2O_2 , Fenton, FFA e Fotólise artificial.

3.1.2 Análise Estatística da Redução da Atrazina por Meio de Cromatografia Gasosa (CG-massa/massa).

Os efeitos das interações das variáveis Fe^{2+} (q_1) e $[\text{ATZ}]$ (q_2) para a redução da ATZ no processo foto-Fenton artificial (FFA), com nível de significância de 95% ($p < 0,05$) são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Ajuste linear e da interação dos coeficientes com nível de significância 95% ($p < 0,05\%$) para redução da ATZ

Ação dos parâmetros	Coefficientes	Valores	Desvio padrão	$t_{exp.}$	p -valor
Média/intercepto	a_0	99,96	0,04	2726,26	<0,05
q_1Fe^{2+} (L)	a_1	0,24	0,05	5,43	<0,05
$(q_1)^2Fe^{2+}$ (Q)	b_{11}	-0,67	0,05	-12,58	<0,05
q_2ATZ (L)	a_2	0,60	0,05	13,50	<0,05
$(q_2)^2 ATZ$ (Q)	b_{22}	-0,16	0,05	-2,94	0,098
$Fe^{2+} \times ATZ$	b_{12}	-1,170	0,06	-18,42	<0,05

Com base nos resultados da Tabela 6, determinou-se que para um nível de significância de 95%, as variáveis que apresentaram significância aceitável foram: o Fe^{2+} [q_1 e $(q_1)^2$] em termos lineares e quadráticos, a ATZ (q_2) em termos lineares e a interação [$Fe^{2+} \times ATZ$ ($q_1 \times q_2$)] dos dois fatores, indicando que o aumento da concentração de ambos favorece a redução da ATZ, podendo ser confirmado na superfície de respostas ($R^2=0,50$).

A Figura 4 (diagrama de Pareto) apresenta a significância dos fatores tendo como variável resposta a redução da ATZ obtida no planejamento experimental.

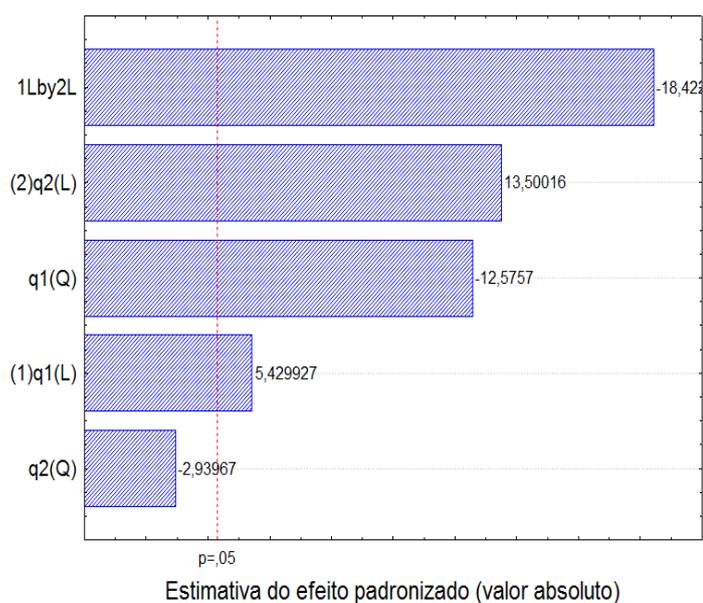


Figura 4 - Gráfico de Pareto obtido no planejamento experimental para a redução da ATZ.

Os resultados da significância das variáveis (Diagrama de Pareto) corroboram com os resultados de efeitos obtidos estatisticamente (Tabela 6), em que as variáveis Fe^{2+} em termos lineares e quadráticos (q_1 e q_1^2) e a ATZ em termos lineares (q_2) e a interação das duas variáveis [$Fe^{2+} \times ATZ$ ($q_1 \times q_2$)] são significativas com relação à redução da concentração da ATZ, a um nível de significância de 95%. Estas variáveis ultrapassaram linha pontilhada indicando o efeito significativo.

Considerando os efeitos das variáveis, foi possível propor o modelo matemático apresentado na Equação 13.

$$\%ATZ = 99,96 + 0,24q_1 - 0,67q_1^2 + 0,60q_2 - 1,17q_1q_2 \quad (13)$$

Em que:

% ATZ = porcentagem de redução da concentração de atrazina;

q_1 = valor codificado em relação ao Fe^{2+} ; e

q_2 = valor codificado em relação a ATZ.

Para validar o ajuste do modelo proposto pelos resultados obtidos entre as significâncias dos efeitos e suas interações, foi realizada a análise de variância (2-way ANOVA), apresentada na Tabela 7.

Tabela 7- Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto no processo FFA na redução da ATZ

Causas de Variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	F		p-valor
				Cal.	Tab.	
Modelo	2,83	4	0,71	1,49	4,53	
Resíduo	2,84	6	0,47			
Falta de ajuste	2,83	4	0,71	175,42	19,25	0,01
Puro erro	0,01	2	0,00			
Total	5,67	10				

Por meio da análise de variância (Tabela 7) constata-se que o valor do $F_{\text{calculado}}$ é maior do que o F_{tabelado} [$F_{\text{cal}}(175,42) > F_{\text{tab}}(19,25)$], isto indica que a falta de ajuste é significativa. A relação de $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$ é de 0,329 sendo um valor bem inferior a 4,0 esta relação mostra que o modelo matemático não apresenta uma significância aceitável. Como apresentado anteriormente, na análise dos testes de F

com um nível de significância de 95%, conclui-se que o modelo proposto não é válido por não ter uma falta de ajuste significativa.

Os resultados obtidos no delineamento experimental mostram que não houve um bom ajuste linear entre os valores previstos e observados para a redução da ATZ conforme apresentado na Figura 5.

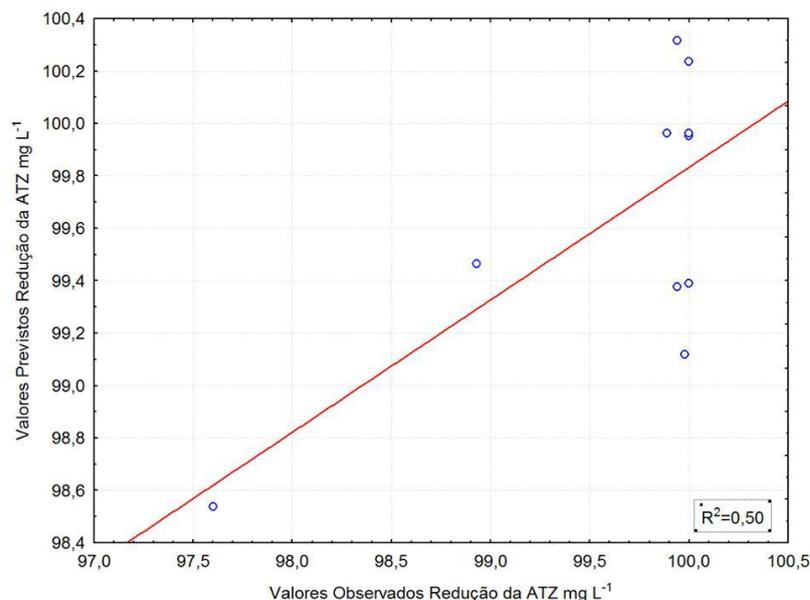


Figura 5- Correlação entre os valores previstos e observados na redução da ATZ.

Os pontos experimentais possuem um bom ajuste somente no segmento de 97,0 e 99,8 (Figura 5), apresentando pontos experimentais próximos da linha de normalidade.

Para conhecer o comportamento da redução da ATZ foi utilizada a superfície de respostas em função das variáveis significativas, conforme apresentado na Figura 6 por meio do gráfico tridimensional de superfícies de resposta.

A partir da análise da Figura 6 conclui-se que as melhores reduções da ATZ foram alcançadas quando se utilizou maiores concentrações de ATZ e maiores concentrações de Fe²⁺. Os resultados apresentados da redução da concentração da ATZ mostram que independente da concentração da ATZ inicial, a redução é superior a 97%.

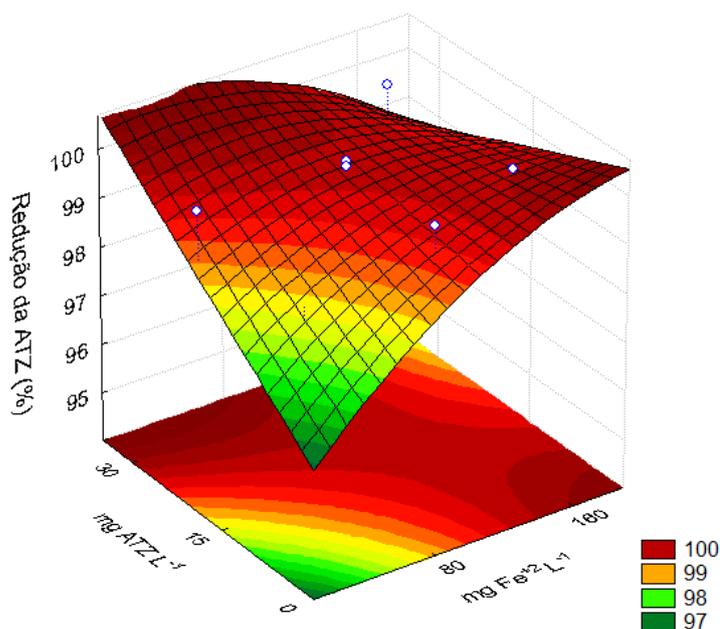


Figura 6 - Superfície de respostas dos resultados experimentais obtidos no planejamento da redução da concentração da ATZ pelo processo FFA em função das variáveis Fe^{2+} e ATZ.

3.2 CINÉTICA DA MINERALIZAÇÃO DA ATZ PARA OS PROCESSOS FEN, FFA, FOTÓLISE ARTIFICIAL e UV/ H_2O_2

A concentração de ATZ utilizada nos processos foi de $34,14 \text{ mg L}^{-1}$ e do Fe^{2+} de $15,14 \text{ mg L}^{-1}$, valores correspondentes as melhores respostas obtidas estatisticamente na remoção do COD.

Na Figura 7 são apresentados os resultados da mineralização do efluente ATZ nos processos: UV/ H_2O_2 , Fenton, FFA e Fotólise em função remoção do COD em cada um dos tempos pré-estabelecidos.

O processo de maior eficiência quanto à remoção do COD (Figura 7), foi o FFA (51,64%), em 60 min de irradiação, enquanto o de menor foi a fotólise artificial em pH 5 (7,37%) no período de 300 min de irradiação.

A superioridade do processo FFA (51,64%) em relação do FEN (27,54%) é atribuída à presença da irradiação UV, acelerando a reação, assim aumentando a decomposição de H_2O_2 levando a produção de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (AGUIAR *et al.*, 2007). A superioridade do foto-Fenton em relação ao Fenton quanto à remoção do COD foi semelhante no estudo de Kusic; Koprivanac; Srsan, (2006) e Huang *et al.* (2009), ao avaliar a degradação do fenol em água e de Tamimi *et al.* (2008), avaliando a degradação do pesticida metomil em água.

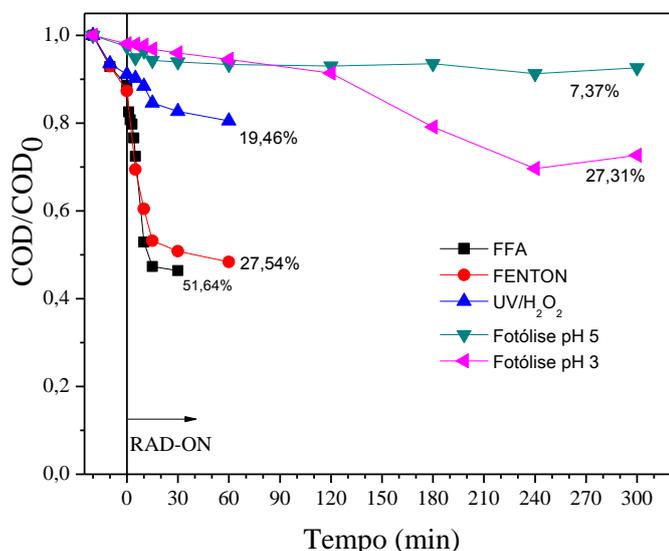


Figura 7- Cinética da mineralização da ATZ dos processos estudados em resposta a remoção do COD nas condições experimentais [ATZ=34,14; Fe^{2+} =15,14; pH (3) e (5) para a fotólise].

A remoção do COD no processo UV/H₂O₂ em comparação ao Fenton e fotofenton em que há a presença do peróxido de hidrogênio apresentou baixa eficiência (19,46%), este fato pode ser atribuído a ausência do Fe^{2+} que atua no processo como catalisador (SOUZA, PERALTA-ZAMORA, 2005)

A mineralização da ATZ na fotólise artificial (Figura 7) foi inferior a todos os POAs em pH 5 (amostra bruta) de apenas 7,37% enquanto em pH 3 alcançou uma redução de 27,31%.

A baixa remoção do COD na fotólise em pH 5 indica, que somente a irradiação não favorece a formação de espécies oxidativas intermediárias em pH elevado (MONTEAGUDO *et al.*, 2011), enquanto em pH (3) a redução foi superior (27,31%), este fato pode ser explicado em função de que a hidrólise deste complexo em meio ácido, favorecerá a formação de compostos hidroxilados, que sob a ação da irradiação reduzirá o Fe (III) a Fe (II), por meio da reação com o peróxido de hidrogênio, originando o radical hidroxila (NOGUEIRA *et al.*, 2007). Os resultados da eficiência da FOT neste estudo foram superiores a pesquisa de Castro Peixoto e Teixeira (2014), ao avaliarem a fotodegradação da amicarbonaze, houve a remoção de apenas 26% do COD em 24 horas de irradiação e inferior a pesquisa de Chen *et al.*

(2009), ao avaliar a fotodecomposição da ATZ ao final de 50 min de irradiação UV (254 nm), houve a remoção de 90% do COD.

O FFA entre os processos estudados na cinética foi o mais eficiente quanto à remoção do COD, potencializado pela presença da irradiação, o processo Fenton pode apresentar o mesmo efeito, mas em intervalo de tempo maior.

3.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DA ATRAZINA (ATZ) E DO (Fe^{2+}) NA REMOÇÃO DO COD PELO PROCESSO FENTON

Para determinar a influência de Fe^{2+} e da ATZ na remoção do COD, realizaram-se dois experimentos pelo processo FEN. Os resultados da remoção do COD em diferentes concentrações de Fe^{2+} e da ATZ são apresentados nas Figuras 8 e 9 respectivamente.

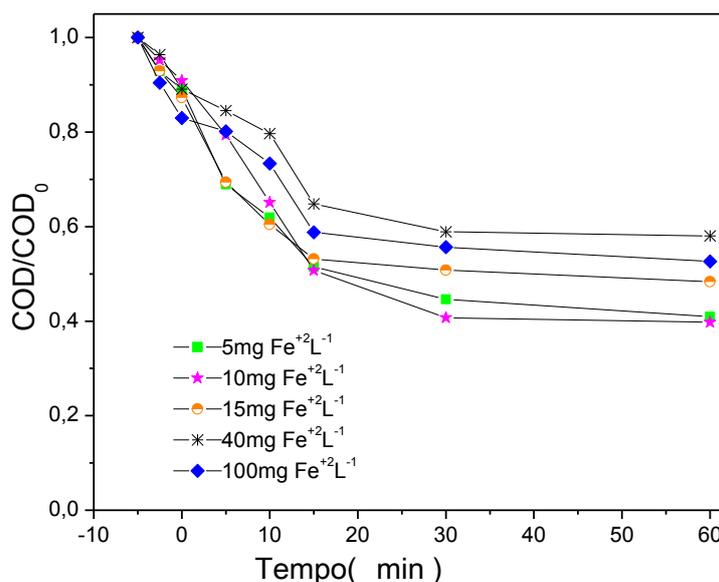


Figura 8- Resultados da remoção do COD fixando a ATZ em $34,14 \text{ mg L}^{-1}$ e variando as concentrações de Fe^{2+} em 5, 10, 15, 40 e 100 mg L^{-1} , pelo processo FEN em condições [pH=3,0 tempo=60 min; $\text{H}_2\text{O}_2=500 \text{ mg L}^{-1}$].

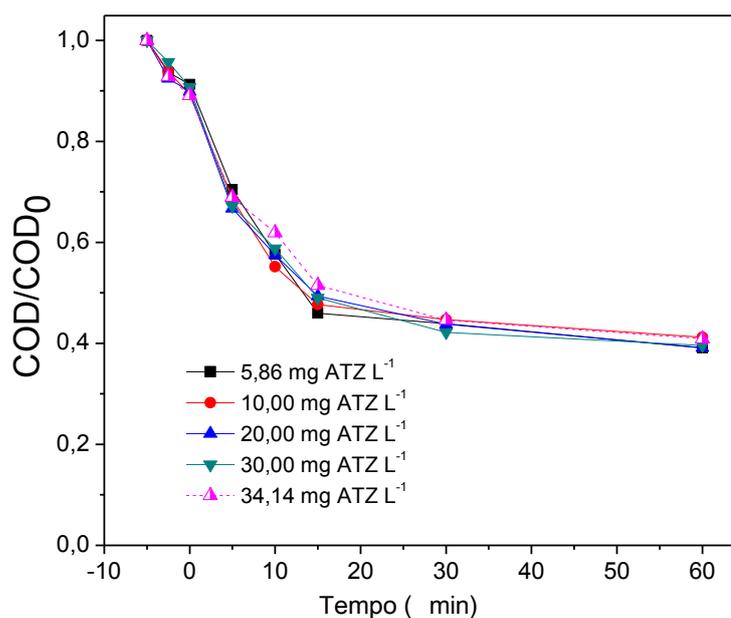


Figura 9: Resultados da remoção do COD fixando o Fe^{2+} em 5 mg L^{-1} e variando as concentrações de ATZ em $5,86; 10, 20; 30$ e $34,14 \text{ mg L}^{-1}$, pelo processo FEN em condições [$\text{pH}=3,0$; tempo=60 min; $\text{H}_2\text{O}_2=500 \text{ mg L}^{-1}$].

Os resultados (Figura 8) mostram que a concentração de Fe^{2+} teve influência na remoção do COD, pois em menores concentrações deste elemento ($5, 10$ e 15 mg L^{-1}) houve uma maior remoção do COD com valores de $51,64\%$ a $60,22\%$, ao passo que quando se utilizou maiores concentrações de Fe^{2+} (40 e 100 mg L^{-1}), a remoção do COD ficou entre $41,96\%$ a $46,35\%$. Outro fator observado é que o decaimento ocorre nos primeiros 30 min de reação, após este período se manteve constante. Segundo Sanz *et al.* (2003), quanto maior a adição de Fe^{2+} , a taxa de remoção do substrato aumenta proporcionalmente até alcançar um valor onde a adição de mais íons ferrosos não altera a velocidade de reação.

Com relação à influência da concentração da ATZ (Figura 9), observa-se que não houve diferença significativa na remoção do COD, pois em todas as concentrações alcançou uma remoção de 60% (Figura 9). Estes resultados corroboram com os resultados obtidos no planejamento experimental, na análise da degradação da ATZ, quando se utilizou concentrações variadas a degradação nos 11 experimentos foi de aproximadamente de 100% .

Estes resultados mostraram que a concentração da ATZ não teve influência na remoção do COD, indicando que experimentos com ATZ em água, o ideal é que se trabalhe com baixas concentrações, além da economia, pode facilitar o

tratamento do resíduo gerado nos experimentos em função da ATZ apresentar moderada solubilidade em água de 33,00 mg L⁻¹.

4. CONCLUSÕES

Neste estudo evidenciou-se que a melhor remoção do COD ocorreu no processo FFA (51,64%), indicando que a ação do oxidante peróxido de hidrogênio é melhorada, em combinação com os íons ferrosos e potencializada pela presença da luz.

O processo mais lento foi a FOT solar, pois em 500 min de irradiação foram removidos somente 27,54% do COD, este fato pode ser atribuído a única forma de oxidantes fornecidas ocorreu por meio da irradiação solar.

Quanto ao efeito da concentração da ATZ e Fe⁺² foi constatado que em menores concentrações de Fe²⁺ (5 e 15 mg L⁻¹), a remoção do COD foi maior (60%), enquanto que as diferentes concentrações de ATZ, não tiveram efeito na remoção do COD, alcançando 60% para todas as concentrações.

Os processos avaliados poderiam ser aplicados em escala industrial no tratamento de efluentes gerados em indústrias fabricantes de agrotóxicos ou em recicladoras de embalagens de agroquímicos. Em termos de viabilidade econômica a radiação artificial poderia ser substituída pela solar principalmente em países tropicais, onde a intensidade de radiação é maior.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, André 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.

ARELLANO, Carlos Antonio Pineda et al. Enhanced mineralization of atrazine by means of photodegradation processes using solar energy at pilot plant scale. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**,v. 272 , p 21– 27, 2013.

ARMAS, Eduardo Dutra de. et al. Uso de Agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco de Poluição Hídrica. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p.975-982, Piracicaba-SP, 2005.

APHA, AWWA, WPCF. (2005). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21sted. American Public Health Association, Washington, DC.

BAIRD, Colin. **Química Ambiental**, 2ªed. Porto Alegre: Bookman, 622p.

BARROS NETO, Benicio, SCARMINIO, Ieda Spacino, BRUNS, RoyEdward. **Como fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 3ªed. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2007.

BOHNER, Tanny Oliveira Lima; ARAÚJO, Luiz Ernani Bonesso; NISHIJIMA, Toshio. O impacto ambiental do uso de agrotóxicos no meio ambiente e na saúde dos trabalhadores rurais. **Revista Eletrônica do Curso de Direito da UFSM**, v. 8, p. 329-341, 2013.

CANTOS Clotilde; MIRANDA, Zoraide Amarante I. ; LICCO, Eduardo Antonio. Contribuições para a gestão das embalagens vazias de agrotóxicos. **INTERFACEHS –Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente**, v,3,n.2,p1-36,2011.Disponível em<www.interfacehs.sp.senac.br>. Acesso em 08 jul.2014

CASTRO PEIXOTO, André Luís; TEIXEIRA, Antonio Carlos Silva Costa. Degradation of amicarbazone herbicide by photochemical processes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 275, p. 54-64, 2014.

CHEN, Cheng et al. Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: Products and pathways. **Journal of hazardous materials**, v. 172, n. 2, p. 675-684, 2009.

COELHO, Edumar Ramos Cabral; VAZZOLER, Heverton; LEAL, Waldileira Pereira. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 17, n. 4, p. 421-428, 2012.

FERREIRA, Célia Regina Roncato Penteado Tavares; VEGRO, Celso Luis Rodrigues ; CAMARGO, Maria de Lourdes Barros . Análises e Indicadores do Agronegócio. **Instituto de Economia Agrícola**. v. 6, n. 8, agosto, 2011. Disponível em:< <http://www.iea.sp.gov.br>>. Acesso em 03 jan. 2013.

FLOX, Cristina et al .Mineralização de herbicida mecoprop por photoelectro –Fenton com UVA e da luz solar. **Science Direct Catalysis Today**, v. 129, p. 29-36, 2007.

FREIRE, Renato Sanches et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v.23, n.4,p. 504-511. 2000.

FURTADO, Ricardo Dourado. **Tratamento de efluentes gerados pela lavagem de aeronaves agrícolas e do descarte das aplicações aéreas de agrotóxicos**. Porto Alegre, 2012. 206 p. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul (URGS). Porto Alegre-RS, 2012.

GARCINUNO, R. M.; FERNANDEZ-HERNANDO, P.; CAMARA, C. Evaluation of pesticide uptake by Lupinus seeds. **Water research**, v. 37, n. 14, p. 3481-3489, 2003.

GOGATE, Parage R; PANDIT, Aniruddha. A. Review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v.8, n.3-4, p.553-597, 2004.

GOMES, J; DICK, D. P.; SOUZA, R. F. Sorção de Atrazina em cambissolo húmico do Rio Grande do Sul sob vegetação nativa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, n. 76, p.521-528, 2002.

GRAYMORE, M., STAGNITTI, F., ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. **Environmental Internacional**, v.26, p. 483 -495, 2001.

HUANG ,Yao-Hui et al. Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.41, p.699–704, 2009.

KUSIC, Hrvoje; KOPRIVANAC, Natalija;SRSAN,Lidija. Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 181, p.195–202, 2006.

MATTIETTO, R. de A.; MATTA, V. M. Utilização de um delineamento composto central rotacional para avaliação microbiológica de polpas de açaí pasteurizadas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 19, 2012, Búzios. **Anais... São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Química**, 2012. p. 3208-3213, 2012.

MONTEAGUDO, J. M., DURÁN, A., AGUIRRE, M., SAN MARTÍN, I.Optimization of the mineralization of a mixture of phenolic pollutants under a ferrioxalate-induced solar photo-Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v.185,p.131–139,2011.

NAM, Kyoungphile; RODRIGUEZ, Wilson; KUKOR, Jerome J. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction.**Chemosphere**,v. 45, p.11-20, 2001.

NOGUEIRA, Raquel. F. Pupo.et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n.2, p. 400-408, 2007.

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, n.1, p.86-91, 2005.

OLIVEIRA, Mirela C. *etal*.Sistema de injeção em fluxo Espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. São Paulo. **Química. Nova**, v.24, n. 2, p-188-190, 2001.

PELAEZ, Victor; SILVA, Letícia R da.; ARAÚJO, Eduardo B. *Regulation of pesticides: A comparative analysis.- Science and Public Policy*,v.40,n.5,2013.

QUICI, N et al. Photocatalytic degradation of citric acid under different conditions: TiO₂ heterogeneous photocatalysis against homogeneous photolytic processes

promoted by Fe (III) and H₂O₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 71, p.117-124. 2007.

RIVAS, F. J et al . Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 15, p. 407, 2008.

SANZ, J.; DE LUIS, A. M.; ORTUELA, M.; VERONA, F. Microwave and Fenton`s reagent oxidation of wastewater. **Environmental Chemistry**, p.45-50. 2003.

SOUZA, C.R.L; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. *Química Nova*, v. 28, n.2, p.226-228, 2005.

SPADOTTO, Claudio A. Avaliação de riscos ambientais de agrotóxicos em condições brasileiras Jaguariúna, SP. **Embrapa Meio Ambiente**, 2006. 20p.

TAMIMI, M. et al. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton`s reagent and the photo-Fenton system. **Separation and Purification Technology**, v.61, p. 103–108, 2008.

YAHIAOU.O et al. Evaluating removal of metribuzin pesticide from contaminated groundwater using an electrochemical reactor combined with ultraviolet oxidation. **Desalination**, v.270,p-84-89,2011.

ZAPATA, A.et al.Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration. **Applied Catalysis B: Environmental**,n.97, p.292–298, 2010.

ZHANG, Yanming; PAGILLA, Krishna. Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation. **Desalination**, v. 263, p.36-44, 2010.

CAPÍTULO III- EFICIÊNCIA DOS PROCESSOS FENTON, FOTO-FENTON ARTIFICIAL, FOTO-FENTON SOLAR E FOTOLISE SOLAR NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM ÁGUA.

RESUMO

Com o avanço da agricultura o uso de agrotóxicos se intensificou, com destaque para os herbicidas. A Atrazina (ATZ) faz parte dos herbicidas mais utilizados, devido a seu alto poder de lixiviação, tem sido encontrada com frequência em águas naturais. Este estudo objetivou avaliar a eficiência dos processos oxidativos avançados (POAs) na mineralização e redução da ATZ em água contaminada. Para isto foi aplicado um delineamento composto central rotacional (DDCR) 2^2 , pelo processo pelo processo Fenton (FEN) utilizando duas variáveis: a concentração de Fe^{2+} (1,76; 3; 6; 9 e 10,24 mg L^{-1}) e a concentração da H_2O_2 (15,86; 20; 30; 50 e 58,28 mgL^{-1}) tendo como fator resposta a remoção do COD. As melhores respostas foram reproduzidas em testes cinéticos pelos processos Fenton, foto-Fenton artificial, foto-Fenton solar e fotólise solar, a fim de avaliar a eficiência do processo quanto à redução da ATZ. Os resultados mostraram que a eficiência do Fenton é melhorada pela presença da irradiação artificial e solar aumentando a eficiência do processo quanto ao tempo de reação, pois em 120 min de reação alcançou uma redução de 98% de ATZ, enquanto no FFA e FFS em apenas 40 min de reação reduziu a 90%, nas mesmas condições Solar photolysis was the least efficient process within 120 min reaction by 40% only reduced the concentration of ATZ. To remove the DOC, the most effective was FFA achieving a 68,47% removal and lower efficiency solar photolysis reducing only 15,08% of the COD after 120 min reaction. Despite the high values of ATZ reduction in water has not reached the maximum permissible values Apesar dos altos valores de redução da ATZ em água, não atingiu os valores máximos permissíveis (VMP) de $2\mu\text{g L}^{-1}$ em água de abastecimento público (OMS, 2004; CONAMA, 2011).

Palavras-chave: cinética, degradação, mineralização, herbicida, remoção.

CHAPTER III- PROCESS EFFICIENCY FENTON, PHOTO-FENTON ARTIFICIAL, PHOTO-FENTON AND SOLAR PHOTOLYSIS SOLAR IN THE DETERIORATION OF WATER ATRAZINE.

ABSTRACT

With the advance of agriculture the use of agrochemicals were intensified, especially herbicides. The Atrazine (ATZ) is one of the most widely used herbicides, due to its high power of leaching and it has been found in natural waters frequently. This study aimed to evaluate the efficiency of POAs in the mineralization and reduction of ATZ in contaminated water. For this we applied a central composite design (DCCR) 2^2 , the process by Fenton process (FEN) using two variables: the concentration of Fe^{2+} (1,76; 3; 6; 9 and 10,24 mg L^{-1}) and the of H_2O_2 (15,86; 20; 30; 50, and 58,28 mgL^{-1}) while removing the reset factor and the reduction of the COD. The best responses were reproduced in kinetic tests by Fenton, artificial photo-Fenton, solar photo-Fenton and solar photolysis processes in order to evaluate the efficiency of the process and the reduction of ATZ. The results showed that the efficiency of Fenton is improved by the presence of artificial and natural sunlight and increasing the efficiency of the process and reaction time, because at 120 min of reaction it achieved a 98% reduction, while the FFA and FFS in 40 min of reaction it reduced to 90 under the same conditions. Solar photolysis was less efficient in the 120 min reaction, reducing only by 40% the concentration of ATZ. Despite high values of ATZ reduction in water, it did not reach the maximum permissible values (MPV) of $\mu\text{g L}^{-1}$ in water for public supply (OMS, 2004; CONAMA, 2011).

Keywords: cinética; degradación, mineralization, herbicide, removal

1 INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos representam os produtos mais amplamente encontrados em corpos hídricos superficiais e subterrâneos do mundo todo, em função do amplo uso em áreas agrícolas e urbanas (ARMAS *et al.*, 2007).

A ATZ é um herbicida seletivo recomendado para o controle de plantas daninhas, podendo ser aplicado em pré e pós-emergência (BARBOSA *et al.*, 2010). Na atualidade é um dos herbicidas mais utilizados (GOMES; DICK; SOUZA, 2002), é usado em grande escala no controle de plantas daninhas, principalmente nas culturas de algodão, milho, soja (pré-emergente) feijão, abacaxi, sorgo, cana-de-açúcar e também no preparo de áreas para o plantio (SANTANA; BONÂNCEA; TAKASHIMA, 2003; VERA *et al.*, 2009).

A ATZ (2-cloro-4etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) de fórmula molecular ($C_8H_{14}ClN_5$), apresenta um alto potencial de lixiviação, as reações de hidrólise são consideradas lentas e a sua solubilidade em água é moderada, podendo acarretar alta toxicidade para os seres vivos por meio da contaminação das águas subterrâneas (SANTANA; BONÂNCEA; TAKASHIMA, 2003).

Devido ao seu alto potencial de lixiviação (CORREIA *et al.*, 2007) é frequentemente detectada em águas naturais (POSSAVATZ *et al.*, 2014; MOREIRA *et al.*, 2012; RICART *et al.*, 2010) e solos (KLEINSCHMITT, *et al.*, 2006) e tem sido conhecida por afetar a reprodução da flora e da fauna aquática (VERA *et al.*, 2009) e uma possível causa de vários tipos de câncer (ACKERMAN, 2007).

Na Figura 1 é apresentada a estrutura molecular da atrazina.

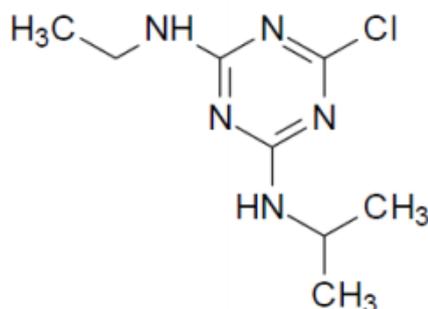


Figura 1- Fórmula estrutural da Atrazina.
Fonte: Santana; Bonâncea; Takashima (2003)

Atualmente a ATZ tem sido detectada em água em diversos compartimentos e a busca por métodos de tratamento de água contaminada tem aumentado. Uma das técnicas de tratamento que tem se apresentado como alternativas promissoras para a remoção destes poluentes, são os processos oxidativos avançados (POAs) (AMORIM *et al.*, 2009) baseados na formação de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), altamente oxidante devido ao seu alto padrão de redução (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Dentre os POAs, uma das técnicas de tratamento eficaz para água contaminada com ATZ são as reações de Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) que requer H_2O_2 , sais de Fe^{2+} e pH ácido (LAPERTOT *et al.*, 2007). A eficiência do processo Fenton é melhorada quando é assistida por irradiação UV (artificial e solar) denominado de foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), o qual tem atuado significativamente na decomposição de muitos compostos orgânicos recalcitrantes (OLIVEROS *et al.*, 1997; NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005; KATSUMATA *et al.*, 2006). Apesar da baixa eficiência quando comparada a outros POAs a fotólise direta assistida somente por irradiação (solar ou artificial) é capaz de degradar os contaminantes orgânicos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004) e tem sido utilizada na remoção de contaminantes em água tais como mineralização de soluções fenólicas (MONTEAGUDO *et al.*, 2011), pesticidas Padron[®] (TEIXEIRA e CANELA, 2007), ATZ (PROSEN; ZUPANC[~] IC[~]-KRALJ, 2005).

Devido ao uso da ATZ em grande escala e seu potencial poluidor, este estudo objetivou avaliar a eficiência dos processos Fenton, foto-Fenton artificial e solar e fotólise solar no tratamento de águas contaminadas com ATZ, por meio da redução das concentrações do carbono orgânico dissolvido (COD) e da concentração da ATZ.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 LOCAL DE ESTUDO

Esta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório Interdisciplinar de Tecnologias Ambientais e na Central Analítica, pertencente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UNIOESTE, *Campus de Toledo* e no Laboratório de Química

e Saneamento Ambiental do Centro Universitário Dinâmica das Cataratas de Foz do Iguaçu.

2.2 AMOSTRAS E REAGENTES

2.2.1 Preparação da Solução de Atrazina

A preparação da amostra de água contaminada com ATZ de concentração 20 mgL^{-1} (SOUZA, 2011) foi realizada a partir do herbicida Primóleo[®], de composições ativas: Atrazina (6-chloro-N²-ethyl-N⁴-isopropyl-1, 3,5-triazine-2-4-diamine) de 400 g L^{-1} e de composições inertes de 660 g L^{-1} (Syngenta Crop Protection Inc.) dissolvidos em água destilada. A solução de ATZ permaneceu por 24 horas em constante agitação para garantir a sua solubilidade.

2.2.2 Reagentes Utilizados no Processo

Todos os produtos químicos utilizados nos processos e nas determinações analíticas são de grau analítico. A água utilizada para diluir e preparar as soluções foi purificada por um sistema Millipore (água Milli-Q[®], modelo Gradiente A10[®]) seguido por um sistema de osmose reversa (água Milli-Q[®], modelo Elix[®]) respectivamente. Os valores de pH da solução de ATZ tratada e não tratada foram ajustados pela adição de H_2SO_4 (Vetec; 99%; $1,84 \text{ g cm}^{-3}$) e NaOH (Vetec, 98%). Para os reagentes de Fenton foi utilizado o H_2O_2 (Vetec, 30%, $1,11 \text{ g cm}^{-3}$) e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec; 99%; 295 g cm^{-3}). Para monitorar o consumo de H_2O_2 foi utilizado o NH_4VO_3 (Sigma Aldrich).

2.3 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

Todas as metodologias utilizadas na determinação dos parâmetros físico-químicos do efluente tratado e não tratado, seguiram os procedimentos descritos no Standard Methods for Examination of Water & Wastewater (APHA, 2005).

Os valores de pH da amostra bruta e tratadas foram medidos no peagâmetro (pHmetro) digital (Tecnal, modelo TEC-2).

A eficiência do processo de mineralização foi avaliada pela medida do decaimento do carbono orgânico total medido em um analisador de TC-TOC-TN (Shimadzu, modelo TOC-L).

A evolução da degradação da Atrazina foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) utilizando um cromatógrafo (Shimadzu, série 20A). Os limites de detecção e de quantificação do método foram calculados empregando-se o método baseado em parâmetros da curva analítica. O limite de detecção empregado no HPLC-UV/Vis (LD) foi de $0,002 \mu\text{g L}^{-1}$ (20 ppb) e o de quantificação (LQ), de $0,053 \mu\text{g L}^{-1}$ (53 ppb). Estes resultados revelam a detectabilidade do método, na determinação de ATZ nas amostras de água em estudo, no entanto, esse método não atingiu o limite preconizado pela Portaria n° 2914/2011 que é de $0,002 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL 2011). A precisão do método foi avaliado em relação aos níveis de repetibilidade (1,8%) e reprodutibilidade (4,7%).

O consumo de peróxido de hidrogênio foi monitorado pelo método do NH_4VO_3 (OLIVEIRA *et al.*, 2001) e as amostras foram lidas no espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, modelo UV-1610PC).

As determinações de Fe^{2+} e Fe^{3+} foram realizadas por espectrofotometria UV/ Vis, utilizando-se metodologia fundamentada na reação de complexação entre Fe^{2+} e fenantrolina (WU; CHANG; ZHU, 1999). A concentração foi obtida pela interpolação de uma curva de calibração preparada a partir de padrões de sulfato ferroso heptahidratado. As análises foram feitas imediatamente após a retirada das amostras do reator, evitando-se assim reações posteriores. Todas as análises foram realizadas em triplicatas, e os resultados foram expressos utilizando os valores médios.

2.4 REATOR FOTOQUÍMICO

O reator de escala laboratorial em sistema de batelada foi constituído por um béquer de borossilicato de 1000 mL (16,0 cm de altura x 11,3 cm diâmetro), posicionado em um agitador magnético (ARE UNI-3650). Para o processo foto-Fenton artificial (FFA), o reator foi montado no interior de uma caixa de madeira (80 cm x 80 cm x 50 cm) contendo três lâmpadas comerciais de alta pressão de vapor de mercúrio tipo HPLN (Philips- 250W), posicionadas a 30 cm acima da solução a

ser irradiada e emitem radiações em comprimentos de onda acima de 350 nm. Para o processo foto Fenton artificial (FFA) as três lâmpadas foram ligadas , enquanto para o Fenton (FEN) o reator foi deixado no escuro. Nos processos foto-Fenton solar (FFS) e fotólise solar (FOT) as amostras foram expostas à radiação solar.

2.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA O PROCESSO FENTON

Antes de serem colocadas no reator, 1000 mL da solução de água contaminada com ATZ foram acidificadas em pH 3 (WANG *et al.*, 2009; MATTOS *et al.*, 2012), usando soluções de H_2SO_4 (3 mol L^{-1}) e de NaOH (3 mol L^{-1}). Posteriormente adicionava-se a massa de sulfato ferroso requerida (Fe^{2+}), agitando por 1 minuto (aproximadamente 900 rpm), para dissolver todo o sulfato ferroso. Após a dissolução do sulfato ferroso adicionava-se a quantidade requerida de peróxido de hidrogênio conforme determinado no planejamento. O béquer foi colocado no interior da caixa totalmente fechada. Nos 11 experimentos do planejamento, alíquotas da solução de ATZ foram retiradas nos tempos pré-determinados: (0; 2,5; 5; 10; 15; 20; 40 ; 60 e 120 min) para determinação dos parâmetros químicos tais como: carbono orgânico dissolvido (COD), degradação da Atrazina (CLAE) e consumo de peróxido (OLIVEIRA *et al.*, 2001). Não houve reposição de peróxido.

2.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA

O planejamento experimental utilizado para o processo FEN teve como finalidade, conhecer as condições ótimas das variáveis (Fe^{2+}) e (H_2O_2) no funcionamento do reator, sendo proposto um delineamento composto central rotacional (DCCR) 2^2 , contendo 2 pontos centrais e 4 axiais totalizando 11 experimentos. Os níveis dos parâmetros operacionais do reator adotados foram baseados na pesquisa anterior.

A Tabela 1 mostra os níveis das variáveis adotadas no planejamento experimental, pelo processo Fenton, o tempo de reação foi fixado em 60 min.

Tabela 1- Níveis das variáveis Fe^{2+} e H_2O_2 para o processo Fenton (FEN)

Variáveis	Unidades	Níveis				
		- 1,41	-1	0	+1	+1,41
Fe^{2+}	mg L^{-1}	1,76	3	6	9	10,24
H_2O_2	mg L^{-1}	15,86	20	30	50	58,28

Os pontos centrais foram realizados em triplicata, com o objetivo de avaliar o erro experimental (padrão do planejamento), segundo a metodologia descrita por Barros Neto; Scarmínio, Bruns *et al.* 2007, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2- Delineamento dos níveis das variáveis para o processo Fenton (FEN)

Experimentos	Valores codificados		Valores reais	
	Fe^{2+} (mg L^{-1})	H_2O_2 (mg L^{-1})	Fe^{2+} (mg L^{-1})	H_2O_2 (mg L^{-1})
1	-1	-1	3	20
2	+1	-1	9	20
3	-1	+1	3	50
4	+1	+1	9	50
5	-1,41	0	1,76	30
6	+1,41	0	10,24	30
7	0	-1,41	6	15,86
8	0	+1,41	6	58,28
9	0	0	6	30
10	0	0	6	30
11	0	0	6	30

Os indicadores de eficiência do processo FEN foram baseados na redução do carbono orgânico dissolvido (COD). Os resultados foram analisados através do pacote estatístico Statistica (Copyright 1984-2000 by statsoft, Inc ou STATSOFT, 2007) no modo “experimental design”, para cinco níveis de variação e dois modos de interação, sendo realizadas análises dos principais efeitos, das interações, análise de variância (ANOVA) e superfícies de respostas.

As melhores respostas dos processos de operação do reator (Fe^{2+} e H_2O_2) obtidos no planejamento experimental no processo FEN foram utilizados nos testes de mineralização e cinética de degradação da ATZ nos processos FEN, FFA, FFS e Fotólise solar (FOT).

2.7 CINÉTICAS DA DEGRADAÇÃO E MINERALIZAÇÃO DA ATZ PELOS PROCESSOS FEN, FFA, FFS E FOT.

A eficiência da degradação e mineralização da ATZ nos processos FEN, FFA, FFS e FOT, foram avaliadas utilizando as condições ótimas obtidas no planejamento experimental pelo processo FEN. A eficiência de cada um dos processos foi avaliada em função da redução do carbono orgânico dissolvido (COD) e da concentração residual da ATZ.

O reator dos processos FFS e FOT operou em ambiente externo na cidade de Foz do Iguaçu, em sistema de batelada, um agitador magnético foi colocado dentro de uma bacia de inox com o objetivo de maximizar a irradiação por reflexão.

O FFS operou no dia 05/12/2013 no período das 10h:00min às 12h:00 min e segundo dados do INMET a média do índice de radiação global neste período foi de $3116,73 \text{ KJ m}^{-2}$ e a temperatura média de $34,6^\circ\text{C}$.

A FOT operou no dia 12/12/2013 no período das 11h:00min às 13h: 00min e segundo dados fornecidos pelo INMET a média do índice de radiação global neste período foi de $2979,73 \text{ KJ m}^{-2}$ e a temperatura média do local de $28,57^\circ\text{C}$.

O reator do processo FFA operou no interior da caixa e a irradiação foi fornecida por três lâmpadas comerciais de alta pressão de vapor de mercúrio (Philips-250 W), enquanto no FEN o reator operou no escuro.

As condições experimentais estão descritas no item 2.5.1. O tempo de reação na cinética foi de 120 min. As alíquotas foram retiradas nos tempos pré-estabelecidos 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min. Ao final de cada tempo 2mL da amostra foram transferidas para uma cubeta de vidro, contendo 2mL de metavanadato de amônio a fim de avaliar o peróxido residual (OLIVEIRA *et al.*, 2001; NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005; SOUZA, 2011), além disto 300 mL do efluente tratado foram colocados em frascos de âmbar contendo bissulfito de sódio (PEREIRA, 2011), o qual tinha a função de neutralizar o peróxido de hidrogênio

residual cessando assim, a reação de Fenton. Nos testes cinéticos não houve a reposição do peróxido de hidrogênio.

Posteriormente as amostras foram filtradas em membranas Millipore® (membranas de Ester de celulose, hidrofílica e não estéril, 0,45 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro) e o filtrado foi armazenado e refrigerado (0 a 4°C) em frascos âmbar para posterior análise dos parâmetros químicos.

Para cada tempo pré-estabelecido foram colocados 1000 mL do efluente no reator, utilizando 7 litros do efluente ATZ em cada cinética.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos no planejamento DCCR da ATZ tratada pelo processo FEN, em resposta a remoção do carbono orgânico dissolvido (COD) e da degradação da ATZ são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados do planejamento DCCR (2^2), com 2 pontos centrais e 4 axiais para a remoção do COD e da ATZ (20mg L^{-1}) pelo processo FEN nos tempos (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min)

Exp.	Variáveis		Fe ⁺² (mgL ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	COD inicial	COD final	COD Red (%)	ATZ Final (mgL ⁻¹)	ATZ Red (%)
	q ₁ Fe ²⁺	q ₂ H ₂ O ₂							
1	-1	-1	3	20	25,88	18,43	28,79	1,10	93,92
2	+1	-1	9	20	24,90	17,38	30,20	0,80	95,94
3	-1	+1	3	50	31,54	15,38	51,24	0,10	99,44
4	+1	+1	9	50	23,10	16,23	29,74	0,80	95,63
5	-1,41	0	1,76	30	32,49	15,43	52,51	0,05	99,72
6	+1,41	0	10,24	30	32,63	24,99	28,93	0,10	99,48
7	0	-1,41	6	15,86	28,95	17,78	38,58	0,50	97,64
8	0	+1,41	6	58,28	25,23	18,93	24,97	1,10	93,82
9	0	0	6	30	30,10	20,90	30,56	1,00	94,22
10	0	0	6	30	29,29	19,90	32,06	0,20	99,01
11	0	0	6	30	32,35	23,00	53,42	0,90	95,73

Todas as condições aplicadas no delineamento experimental proporcionaram a remoção do COD (Tabela 3), com uma variação de 24,97% a 52,51% com as

maiores reduções para os experimentos (3 e 5), enquanto que as menores reduções ocorreram no experimento 6 (28,93%) e 8 (24,97 %), em que foi utilizado a maior concentração de peróxido de hidrogênio. A baixa eficiência na remoção do COD pode ser explicada pelo excesso de peróxido que pode ter contribuído para o sequestro do radical hidroxila (OH^\cdot) com a formação do radical hidroperóxil (HO_2^\cdot) diminuindo assim o processo de mineralização da ATZ (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Considerando que a ATZ ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$) é um composto que apresenta na sua estrutura 8 átomos de hidrogênio para 5 átomos de nitrogênio, os resultados apresentados de COD inicial foram superiores em relação ao previsto em relação ao número de carbono presente na molécula, variando de 23,10% a 32,63%. Esta oscilação do COD pode ser atribuída a solubilidade moderada da ATZ e o valores elevados do COD iniciais, podem ser atribuídos aos compostos denominados pelo fabricante (Syngenta Proteção de Cultivos) de inertes” correspondente a 66% m v^{-1} .

Em todos os experimentos a redução da ATZ alcançou valores superiores a 90%, com a melhor eficiência nos experimentos 3, 5, 6 e 10 em que a redução foi próxima 100%. A elevada redução da ATZ com baixa remoção do COD, sugere que no processo de degradação da ATZ podem ter sido gerados compostos intermediários. Os principais compostos intermediários na degradação da ATZ são: desetilatrizona (DEA), desisopropilatrizona (DIA), Deetilatrizona (DEA) hidroxiatrizona (HA) (ACERO *et al.*, 2000) e clorodiaminotriazina (COSTA; BRITO; ARAÚJO, 2007).

3.1.1 Resultados Obtidos Estatisticamente da Redução do Carbono Orgânico Dissolvido

Os resultados obtidos no planejamento experimental foram analisados pelo software STATISTICA[®]. Os efeitos das interações das variáveis Fe^{2+} (q_1) e H_2O_2 (q_2) na remoção do COD para o processo FEN com nível de significância de 95% ($p < 5\%$) são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 -Tabela de efeitos significativos e coeficiente de regressão ao nível de significância de 95% ($p < 5\%$) para remoção do COD da solução de ATZ

Ação dos parâmetros	Coeficientes	Efeitos	Desvio padrão	$t_{exp.}$	p -valor
Média/ Intercepto	a_0	30,53	0,92	31,03	$p < 0,05$
q_1 (Fe L)	a_1	-15,31	1,13	-13,53	$p < 0,05$
$(q_1)^2$ (Fe Q)	b_{11}	7,47	1,35	5,54	$p < 0,05$
q_2 (H_2O_2 L)	a_2	0,66	1,13	0,59	0,62
$(q_2)^2$ (H_2O_2 Q)	b_{22}	1,32	1,35	-0,98	0,43
$Fe^{+2} \times H_2O_2$	b_{12}	-11,45	1,60	-7,15	$p < 0,05$

Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram que a variável Fe^{2+} em termos lineares ($Fe^{2+}L$), quadráticos ($Fe^{2+} Q$) e a interação ($Fe^{2+} \times H_2O_2$) apresentaram efeitos significativos (p -valor $<0,05$) indicando que esta variável influenciou estatisticamente na remoção do COD ($R^2=0,71$), enquanto que as concentrações de H_2O_2 em termos lineares e quadráticos não tiveram efeito significativo na remoção do COD.

O diagrama de Pareto (Figura 2) mostra a significância das variáveis na remoção do COD obtida no planejamento experimental (Tabela 4).

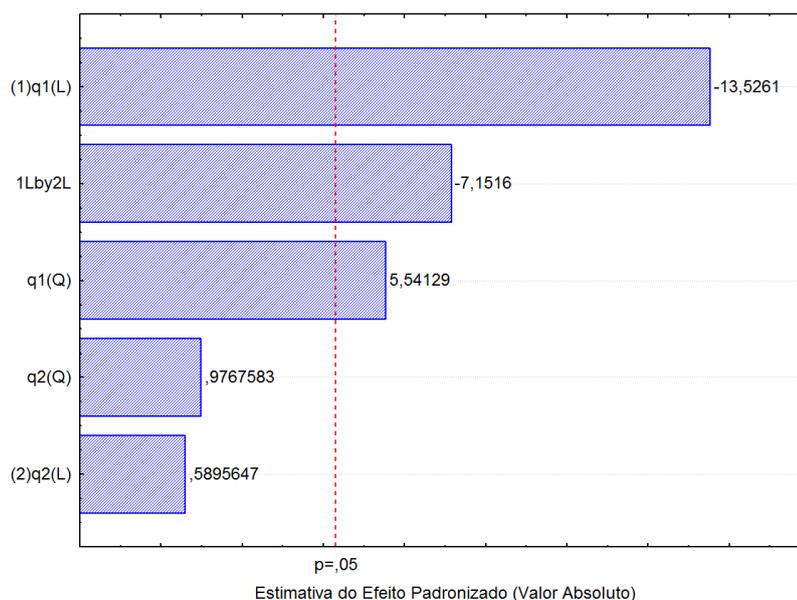


Figura 2- Gráfico de Pareto obtido no planejamento experimental para a remoção do COD no processo FEN.

Os dados de significância do diagrama de Pareto corroboram com os resultados obtidos estatisticamente na Tabela 6, a variável Fe^{2+} em termos lineares e quadráticos e a interação ($\text{Fe}^{2+} \times \text{H}_2\text{O}_2$), apresentaram efeitos significativos (p -valor $<0,05$).

Considerando os efeitos das variáveis, foi possível determinar o modelo matemático para a remoção do COD. Na Equação 1 é apresentado o modelo matemático de 1ª ordem proposto, com as constantes do modelo (a), os coeficientes dos termos lineares ajustados (q_1) e quadráticos [$(q_1)^2$] e os coeficientes associados das interações(q_1q_1)²]

$$\% \text{COD} = 30,533 - 15,3142q_1 + 7,4683q_1^2 - 11,45q_1 q_2 \quad (1)$$

Em que:

% COD =remoção do porcentual do carbono orgânico dissolvido;

q_1 = valor codificado em relação a concentração do Fe^{+2} ;

q_2 = valor codificado em relação ao concentração do peróxido

As significâncias dos efeitos e suas interações foram verificadas aplicando análise de variância (2-way ANOVA), considerando somente as variáveis significativas.

Na Tabela 5 são apresentados os resultados obtidos pela análise de variância (2-way ANOVA) para a remoção do COD,

Tabela 5- Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto no processo FEN na remoção do COD

Causas de variação	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	F		p-valor
				Cal.	Tab.	
Modelo	677,54	3	225,85	5,74	4,35	
Resíduo	275,41	7	39,34			
Falta de ajuste	270,28	5	54,06	21,11	19,30	0,05
Erro puro	5,13	2	2,56			
Total	952,00	10				

Conforme os resultados apresentados na ANOVA (Tabela 5), o [F_{cal} (21,11) $>F_{tab}$ (19,30)], isto indica que a falta de ajuste é significativa. A relação de $F_{cal}/F_{tab}=1,31$, para o modelo, sendo um valor inferior a 4 indicaria que o modelo

proposto não é significativo, mas considerando que a diferença entre $F_{cal}(21,11)$ e $F_{tab}(19,30) = 1,8$, falta de ajuste mínima, isto mostra que o modelo matemático é válido e é capaz de prever o comportamento da remoção do COD em função da variável Fe^{2+} no intervalo de confiança de 95%, podendo ser comprovado pelo coeficiente de determinação ($R^2=0,71$).

Os resultados obtidos no delineamento experimental mostraram que houve um bom ajuste linear entre os valores previstos e observados para a remoção do COD, conforme apresentado na Figura 3.

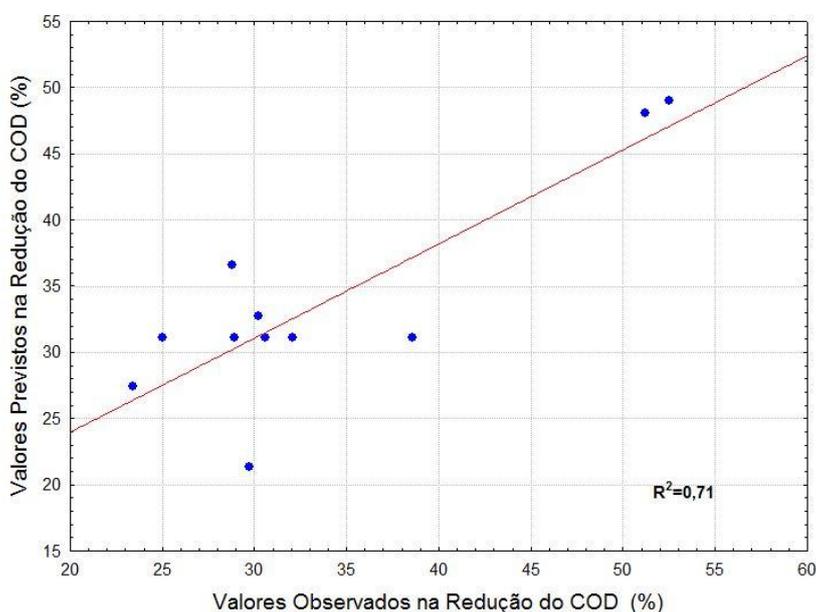


Figura 3-Correlação dos valores previstos e observados para a remoção do COD.

Por meio da Figura 3, se observa que os pontos experimentais têm um bom ajuste ficando perto da normalidade. Pode-se concluir que o modelo de 1ª ordem prevê bem a mineralização da ATZ em resposta à remoção do COD frente às variáveis H_2O_2 e Fe^{2+} .

Para conhecer o processo de mineralização da ATZ foi utilizada a superfície de respostas em função das variáveis significativas, conforme apresentado na Figura 4 por meio do gráfico tridimensional de superfície de respostas.

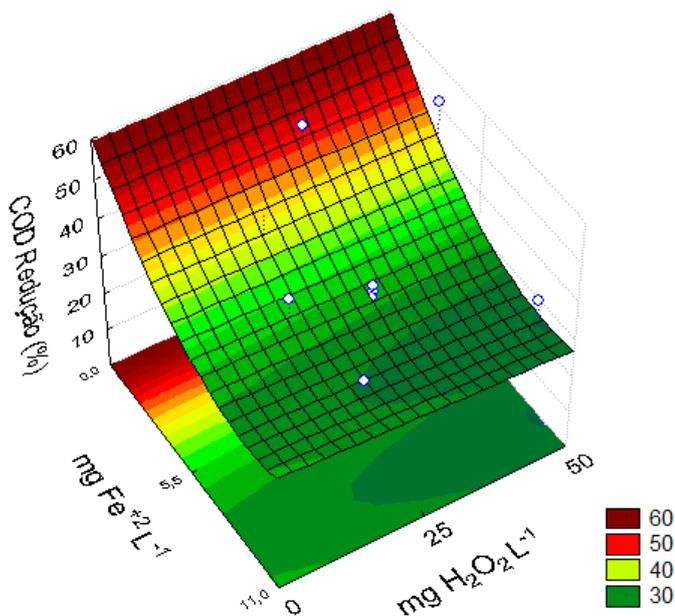


Figura 4- Superfície de respostas dos resultados obtidos no planejamento experimental para o processo Fenton no tratamento da ATZ em resposta a remoção do COD em função das variáveis Fe^{2+} (q_1) e H_2O_2 (q_2).

A maior eficiência do processo FEN quanto à remoção do COD (Figura 4) é alcançada nas condições operacionais do reator quando se utiliza menores concentrações de Fe^{2+} no intervalo de 1 e 2 mg L^{-1} (Figura 4).

Para realizar as cinéticas da ATZ nos processos FFA, FEN, FFS e FOT foram escolhidas as concentrações das variáveis (Fe^{2+}) de 1,76 mg L^{-1} e (H_2O_2) 30 mg L^{-1} , devido a melhor redução do COD.

3.2 CINÉTICA DA MINERALIZAÇÃO E DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA NOS POAs.

Os testes cinéticos para os processos foram realizados nas condições ótimas obtidas no planejamento, as alíquotas foram retiradas em tempos pré-determinados (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min) para posteriores análises da remoção do COD e da degradação da ATZ.

Na Figura 5 é apresentada a cinética de mineralização da ATZ em resposta a remoção do COD, nos processos FEN, FFA, FFS e FOT.

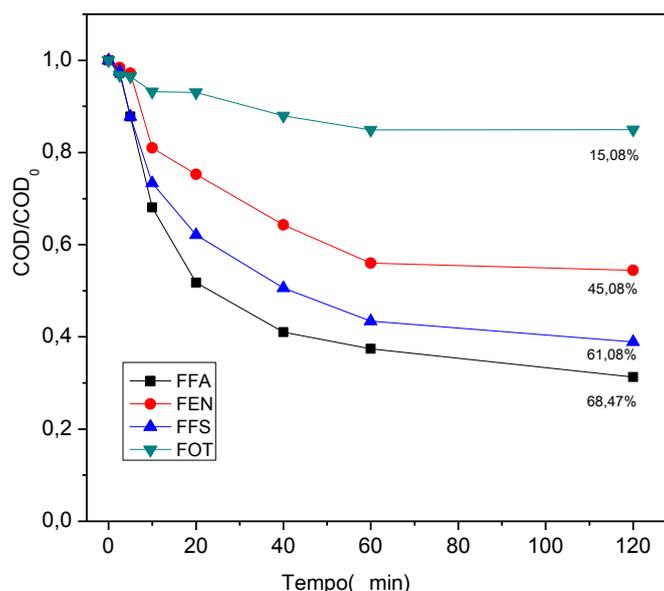


Figura 5 - Comparação da evolução do decaimento do carbono orgânico dissolvido (COD) em resposta a mineralização da ATZ (20 mg L^{-1}) nos processos: foto-Fenton artificial (FFA), Fenton (FEN), foto-Fenton Solar (FFS) e Fotólise solar (FOT).

A Figura 5 mostra a superioridade dos processos FFA (68,47%) e FFS (61,08%) na remoção do COD quando comparada ao FEN (45,08%). A maior eficiência dos processos FFA e FFS, pode ser explicada pela presença de luz a qual aumenta significativamente a eficiência do processo (KUSIC; KOPRIVANAC; SRSAN, 2006; KAVITHA; PALANIVELU, 2004).

A superioridade do foto-Fenton em relação ao Fenton também foi observada no estudo de Tamimi *et al.* (2008), em que a remoção do COD no pesticida metomil atingiu 23% no Fenton e 48% no FFA, e no estudo de Zapata *et al.* (2009), em que a remoção do COD de pesticidas em água no processo foto-Fenton solar atingiu 80%, enquanto no Fenton somente 35% no tempo de 240 min. Comparando com este estudo a superioridade do FFS pode ser atribuída ao tempo de irradiação ter sido superior a esta pesquisa. A FOT foi o de menor eficiência quanto a remoção do COD, apesar da inferioridade frente aos outros processos em 120 min de irradiação a FOT reduziu o COD em 15,08%.

3.2.1 Resultados da Cinética da Degradação da ATZ nos Processos FFA, FEN, FOT e FFS

Na Figura 6 é apresentada a evolução da degradação da ATZ pelos processos FEN, FFA, FFS e FOT.

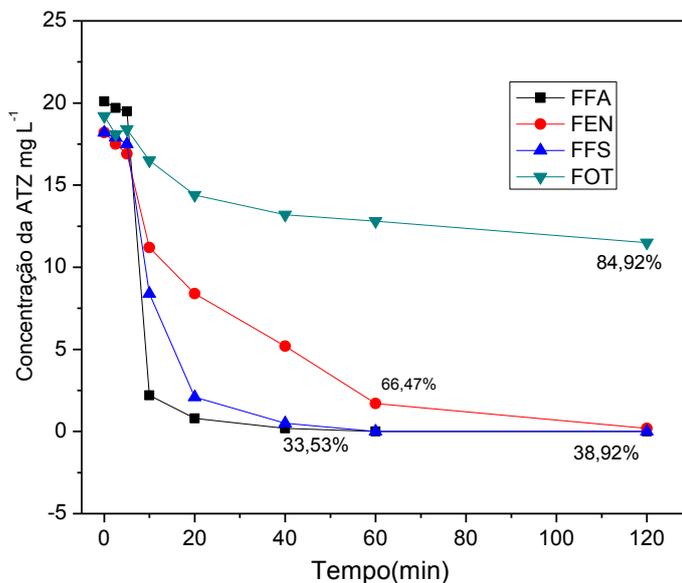


Figura 6 - Degradação da solução de ATZ em água nos processos FFA, FEN, FFS e FOT [condições: pH=3 ; Fe²⁺=1,76 mg L⁻¹ e H₂O₂ = 30 mg L⁻¹, ATZ=20 mg L⁻¹].

Todos os processos tiveram efeito positivo na remoção da ATZ. A remoção nos processos FFA e no FFS, ao final de 40 min, reduziu a concentração da ATZ em 99% no FFA e reduziu no FFS 97,25%. A partir de 60 min de irradiação a concentração da ATZ foi reduzida a valores abaixo de 0,05 mg L⁻¹, correspondente ao limite de detecção do cromatógrafo.

A degradação da ATZ nos processos FFA e FFS ocorreu em menor tempo quando comparada ao FEN, onde a redução foi de 99% ao final de 120 min de reação, esta superioridade do FFA e FFS pode ser atribuída à ação da radiação ultravioleta ou luz visível, onde aumentam a velocidade da reação (KUSIC; KOPRIVANAC; SRSAN, 2006). O que pode ter contribuído para o aumento da velocidade da reação no processo foto-Fenton, é a fotólise do H₂O₂ gerando um maior número de radicais hidroxilas, favorecendo assim a oxidação da ATZ (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CARTER, 1996).

Resultados similares quanto a ação da irradiação foram encontrados na pesquisa de Matos *et al.* (2012), ao tratarem amostras de águas contaminadas com abamectina pelo processo foto-Fenton alcançaram uma redução de 80%, enquanto para o Fenton foi de 40% em 60 min de reação.

A quantidade de COD residual presente nas amostras, em que a redução da ATZ alcançou valores superiores a 90% pode ser atribuída à formação de intermediários (CHAN; CHU, 2005), formados na oxidação da ATZ que permanecem em solução (TAMIMI *et al.*, 2008).

Durante o processo de fotodegradação da ATZ podem formar 10 intermediários em sete classes diferentes o hidroxiatrazina (HA), deisopropilatrazina (DIA), dietilatrazina (DEA), deetilisopropilatrazina (DEDIA), 2-hidroxi-4-acetamido-6-etilamino-s-triazinahidroxi,(OJET)2-cloro-4isopropil-amino-6metilamino-s-triazina (TRIM) 2-cloro-4-6divinylamino-s-triazina (CVVT), 2-cloro-4-etilamino-6 amino-s-triazina(CEAT), 2-metoxi-4-isopropil-amino-6metil-amino-s-triazina (OIMT), 2-hidroxi-4acetamido-6-etilamino-s-triazina (ODET) (ACERO; STEMMLER; VON-GUNTER, 2000; CHEN *et al.*, 2009; GRAYMORE; STAGNITTI; ALLINSON, 2001). Este tipo de informação é importante, pois desta forma o composto pode estar sendo oxidado, porém não mineralizado, formando produtos de toxicidade desconhecida (TROVÓ; VILLA; NOGUEIRA, 2005), que podem ser mais tóxicos que o composto inicial.

O processo de menor eficiência foi a FOT, que ao final de 120 min reduziu a concentração em apenas 40,10%. Os resultados encontrados por Chen *et al.* (2009), foram superiores no estudo da degradação da ATZ pela fotólise, pois em 50 min de irradiação alcançaram uma redução de 90%.

Apesar do processo FFA ter sido o mais eficiente, pois em 40 min de irradiação reduziu a concentração da ATZ de 20,1 mg L⁻¹ a valores inferiores à 0,05 mg L⁻¹, não atingiu o valor máximo permitido de 0,02 µg L⁻¹, estabelecido pela OMS (2004) e CONAMA (2011).

3.2.2 Monitoramento do consumo de peróxido de (H₂O₂) e Fe²⁺

Ao final da cinética (120 min) foi avaliado o consumo de peróxido de hidrogênio, em cada um dos POAS. Os maiores consumo de peróxido de hidrogênio, ao final de 120 min, se deram nos processos foto-Fenton, o residual no FFA, foi de 6,42 mg L⁻¹, consumindo 23,58 mg L⁻¹, e no processo FFS, foi de 8,74

mg L⁻¹, consumindo 21,26 mg L⁻¹, enquanto o FEN, foi o que apresentou maior residual 27,73 mg L⁻¹, consumindo apenas 2,27 mg L⁻¹. A superioridade do consumo de peróxido de hidrogênio nos processos foto-Fenton, pode ser atribuída à presença da luz, que favorece a fotólise do peróxido, aumentando a produção de radicais hidroxila, pelo aumento da velocidade da reação (TEIXEIRA; JARDIM, 2004), em consequência, aumentando o consumo de peróxido.

A concentração do Fe²⁺ residual, presente nas amostras tratadas de ATZ nos processos FFA, FFS, FEN e FOT foi de 1,54 mg L⁻¹ com uma redução de 10% em relação a concentração inicial de 1,76 mg L⁻¹, que pode ser atribuída a insolubilização dos íons ferrosos (Fe²⁺).

4. CONCLUSÕES

Entre os POAs estudados, a melhor eficiência quanto à remoção do COD e da degradação da ATZ se deram nos processos FFA e FFS, considerando que os processos ocorreram nas mesmas condições, o que pode ter favorecido é devido a presença da irradiação artificial e solar.

O processo FEN mostrou que somente os reagentes de Fenton favorecem a mineralização e a degradação, no entanto, com a ausência da irradiação, o processo é mais lento.

Apesar do processo da FOT ter sido inferior aos outros processos, mas atingiu uma remoção do COD ao final de 120 min de irradiação de 15,08% e reduziu em aproximadamente 40% a concentração da ATZ, mostrando que somente a irradiação na ausência dos reagentes de Fenton não é suficiente para a degradação das substâncias no período de 120 min.

O processo foto-Fenton mostrou sua eficácia para o tratamento de água contaminada com ATZ, com uma taxa de remoção superior a 90% em apenas 40 min de irradiação.

Apesar dos valores elevados de redução da ATZ obtidos neste estudo, não alcançaram o valor máximo permitido (VMP) de 2 µg L⁻¹ em água determinado pela (OMS, 2004; CONAMA, 2011), desta forma sugere-se um tratamento complementar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACKERMAN, Frank. The Economics of Atrazine. **International Journal of Saúde Oucpacional e Ambiental**, v.13, n. 4, p.437-445, 2007.

APHA, AWWA, WPCF. (2005). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21sted. American Public Health Association, Washington, DC.

ACERO, J. L., STEMMLER, K.; VON-GUNTER, U. Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: A predictive tool for drinking water treatment. **Environmental Scienci Technology**, v.34, p.591-597, 2000.

AMORIM, Camila Costa; LEÃO, Mônica Maria Diniz; MOREIRA, Regina de Fátima Peralta Muniz. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 543-550, 2009.

ARMAS, Eduardo Dutra de. et al. Uso de Agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco de Poluição Hídrica. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p.975-982, Piracicaba-SP, 2005.

BARBOSA, D. B. P. et al. Atrazina na formulação xerogel: análise da eficiência agrônômica em comparação com a formulação comercial. In: **Congresso Brasileiro da Ciência das plantas daninhas**. Ribeirão Preto-SP, v. 27, p. 3456-3460, 19 a 23 de jul. de 2010.

BARROS NETO, Benicio, SCARMINIO, Ieda Spacino, BRUNS, Roy Edward. **Como fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 3^aed. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2007.

BRASIL-**Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 14 dez. 2011

CHAN K.H. CHU, W. Model applications and mechanism study on the degradation of atrazine by Fenton's system. **Journal of Hazardous Materials**, n.118, p. 227–237, 2005.

CHEN, Cheng et al. Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: **Journal of Hazardous Materials**, n.172 ,p. 675–684,2009.

CONAMA- RESOLUÇÃO n.º 430, de 17 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e complementa e altera a Resolução n.º. 357 de 17 de março de 2005, do conselho Nacional do Meio Ambiente Disponível em<file:///E:/FINAL/corre%C3%A7%C3%A3o%20pos%20defesa/conama%.pdf.>. Acesso em 20 de junh.2013.

COSTA, Marcus de AF; BRITO, Natilene M.; ARAÚJO, Adriana B. Análise e Degradação de Atrazina por Fotocatálise Heterogênea Utilizando filme de TiO₂: Ag (0, 15% Ag). In: **II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica João Pessoa-PB-2007**.

CORREIA, Fábio Veríssimo et al. Adsorção de Atrazina em solo tropical Sob plantio direto e convencional **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia. e Meio Ambiente**, v. 17, p. 37-46, 2007.

GOMES, J; DICK, D. P.; SOUZA, R. F. Sorção de Atrazina em cambissolo húmico do Rio Grande do Sul sob vegetação nativa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, n. 76, p.521-528, 2002.

GRAYMORE, M., STAGNITTI, F., ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. **Environmental International**, v.26, p. 483 -495, 2001

KAVITHA, V; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**. v.55, p.1235–1243, 2004.

KATSUMATA, Hideyuki et al. Photo-Fenton degradation of alachlor in the presence of citrate solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.180, p-38–45, 2006.

KLEINSCHMITT, Adriana Regina Bohn et al. Dessorção do herbicida atrazina e atividade microbiana em duas classes de solos do Estado do Rio Grande do Sul. **Ciencia Rural**, v.36, n.6, p.1794-1798, 2006.

KUSIC, Hrvoje; KOPRIVANAC, Natalija; SRSAN, Lidija. Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** v. 181, p.195-202, 2006.

MATOS, Thiago Augusto de Freitas et al. Degradation of Abamectin Using the Photo-Fenton Process. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2012, 2012.

MATTIETTO, R. de A.; MATTA, V. M. Utilização de um delineamento composto central rotacional para avaliação microbiológica de polpas de açaí pasteurizadas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 19, 2012, Búzios. **Anais...São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Química**, 2012. p. 3208-3213, 2012.

MOREIRA, Josino Costa et al. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciência Saúde Coletiva**. v.17, n.6, p. 1557-1568, 2012.

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, n.1, p.86-91, 2005.

NOGUEIRA, Raquel. F. Pupo. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n.2, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, Mirela C. *et al.* Sistema de injeção em fluxo Espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. São Paulo. **Química Nova**, v.24, n. 2, p-188-190, 2001.

OMS-Organização Mundial da Saúde PORTARIA nº 518/GM em 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências. Disponível em:<<http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm>>. Acesso em 18 març. de 2014.

PEREIRA, Samanta Vieira. **Degradação da atrazina pelo processo UV/H₂O₂ e ozônio, identificação dos intermediários e avaliação da atividade estrogênica.** Rio de Janeiro, 2011.168p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE). Rio de Janeiro-RJ, 2011.

POSSAVATZ, Juliana, et al. Resíduos de pesticidas em sedimento de fundo de Rio na Bacia Hidrográfica do Rio Cuiabá, Mato Grosso Brasil.Taubaté. **Revista Ambiente e Água**, v. 9, n.1, 2014.

RICART, Marta et al. Primary and complex stressors in polluted Mediterranean rivers: pesticide effects on biological communities. **Journal of Hydrology**, v. 383, n.1, p. 52-61, 2010.

SAFARZADEH-Amiri, Ali, BOLTON, James R; CATER, Stephen R. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. **Solar Energy**, v.5, n.56, p. 439-444, 1996.

SANTANA, Henrique de; BONANCÊA, Carlos Eduardo; TAKASHIMA, Keiko. Fotocatálise eletroquímica de Atrazina sobre dióxido de Titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. **Química Nova**, v. 26, n.6, p. 807-811, 2003.

SOUZA, Danilo Rodrigues de. **Aplicabilidade de reações de Fenton e foto-Fenton no tratamento de glifosato comercial.** Uberlândia, 2011.107p. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia-MG,2011.

TAMIMI, M. et al.Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. **Separation and Purification Technology**, v.61, p. 103–108, 2008.

TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida Barêa; JARDIM, Wilson de Figueredo. Processos Oxidativos Avançados conceitos teóricos. **Caderno temático**, v. 3, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

TROVÓ, A.G; VILLA, R.D; NOGUEIRA, R.F.P. Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminações agrícolas. Araraquara-SP. **Química Nova**, v. 28,n.5 ,p. 847-851, 2005.

VERA, Ysrael Marrero *et al.* Atrazine degradation by in situ electrochemically generated ozone. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 691- 697, 2009.

WANG, Xikui et al. Degradation of rhodamine B in aqueous solution by using swirling jet-induced cavitation combined with H₂O₂. **Journal of Hazardous Materials**, v.169,n.1 p. 486-491,2009.

WU, N. M.; CHANG, H. T.; ZHU, F. A. kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst. **Water Research**, v. 34, n. 2, p.407-416, 1999.

ZAPATA, A. et al. Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, p. 448–454, 2009.

CAPÍTULO IV- FITOXICIDADE DA SOLUÇÃO DE ATRAZINA TRATADA PELOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS UTILIZANDO SEMENTES DA *Lactuca sativa* L.

RESUMO

Plantas sensíveis à substâncias tóxicas podem ser utilizadas como bioindicadoras da qualidade do meio. A fitotoxicidade é uma resposta produzida por um organismo teste referente a presença de um composto químico ou indesejado. A alface (*Lactuca sativa* L.) é recomendada para testes de toxicidade devido à sua elevada sensibilidade e crescimento rápido. Esta pesquisa objetivou avaliar os efeitos fitotoxicológicos em sementes de alface de águas contaminadas com atrazina (ATZ) bruta e tratada pelos processos: foto-fenton artificial (FFA), Fenton (FEN), foto-Fenton Solar (FFS) e fotólise solar (FOT). As sementes de alface foram expostas à solução de ATZ bruta e tratadas por um período de cinco dias na temperatura de 22 °C, com a ausência de luz. A solução de bruta continha 20 mgL⁻¹ de ATZ e as soluções tratadas foram diluídas para 99, 97, 90, 70 . A resposta dos efeitos fitotóxicos da ATZ sobre as sementes foram avaliados em resposta à germinação, crescimento da radícula e alongamento do hipocótilo. Os resultados mostraram que em maiores concentrações da solução (10% e 30%) e da solução sem diluição (100%), a germinação, o crescimento da radícula e alongamento do hipocótilo foram afetados significativamente. Entre os POAs o que resultou em maior inibição foi o FFA e FFS, indicando que ocorreu a degradação da ATZ pela ação dos reagentes de Fenton, potencializados pela irradiação artificial e solar gerando intermediários com maior toxidez em relação à ATZ bruta.

Palavras-chave: herbicida, água contaminada, germinação, fitotóxicos, raiz

CHAPTER IV- FITOXICIDADE SOLUTION OF TREATED BY atrazine OXIDATIVE PROCESSES USING ADVANCED *Lactuca sativa* L. SEEDS

ABSTRACT

Plants susceptible to the toxic substances can be used as bioindicators of the quality of the medium. Phytotoxicity is a response produced by a test organism related to the presence of a chemical compound or unwanted. The lettuce (*Lactuca sativa* L.) is recommended for toxicity testing because of its high sensitivity and rapid growth. This research aimed to evaluate the effects fitotoxicológicos in lettuce seeds contaminated water with atrazine (ATZ) before and after treatment by processes: photo-Fenton artificial (FFA), Fenton (FEN), Solar photo-Fenton (FFS) and solar photolysis (FOT). Lettuce seeds were exposed to crude ATZ solution treated for a period of five days at a temperature of 22°C, in the absence of light. The crude solution containing 20 mgL⁻¹ and ATZ treated solutions were diluted to 99, 97, 90, 70. The response of the phytotoxic effects of ATZ on the seeds was evaluated in response to germination, radicle growth and elongation of the hypocotyl. The results show that at higher concentrations of the solution (10% and 30%) and the solution without dilution (100%), germination, growth of the radicle and hypocotyl elongation were significantly affected. Among the POAs which resulted in greater inhibition were the FFA and FFS, indicating that occurred degradation of ATZ by the action of Fenton reagents, enhanced by artificial and solar radiation generating intermediaries with greater toxicity in relation to gross ATZ.

Keywords: herbicide, contaminated water, germination, phytotoxic, root

1. INTRODUÇÃO

O uso intensivo de pesticidas na agricultura e a alta persistência no meio ambiente requer um monitoramento rigoroso, principalmente para as possíveis contaminações ambientais especialmente de água potável e das águas subterrâneas (VERA *et al.*, 2007). Os herbicidas estão entre os agrotóxicos mais comercializados, em 2010 foi responsável por 33,2% do faturamento total, devido ao seu uso crescente na cana-de-açúcar, milho safra e safrinha, algodão, café, arroz de sequeiro e pastagem (FERREIRA, NEGRO, CAMARGO, 2011).

Dentre os herbicidas, a Atrazina (ATZ) está em sétimo lugar no ranking dos ativos mais comercializados, sendo o Paraná o segundo estado que mais comercializou esse produto em 2009 (IBAMA, 2011). Devido ao seu alto potencial de lixiviamento, lenta reação de hidrólise e moderada solubilidade em água (30 mg L^{-1}) (SANTANA; BONÂNCEA; TAKASHIMA, 2003), tem sido detectada com frequência em águas de rios (CERDEIRA *et al.*, 2005; RICART *et al.*, 2010) e em águas subterrâneas (MOREIRA *et al.*, 2012; CARMO *et al.*, 2013). Nestas condições, a busca por tratamentos mais eficazes para reduzir este contaminante no meio ambiente tem aumentado. Dentre os processos, que têm sido utilizados com frequência nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POAs), apresentam destaque.

Os POAs são tratamentos químicos baseado na geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), responsável pela degradação de poluentes recalcitrantes devido a sua alta reatividade promovem a mineralização de diversos poluentes orgânicos na grande maioria transformando- os em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (NOGUEIRA *et al.*, 2007; RIVAS *et al.*, 2008; SANCHEZ-PEREZ *et al.*, 2013). Segundo Oller; Malato e Sánchez-Pérez (2011) são considerados processos de tecnologia de tratamento eficientes na remoção de poluentes orgânicos não tratáveis por meio de técnicas convencionais.

Dentre os POAs, destaca-se o processo Fenton (TEIXEIRA; CANELA, 2007; HERMOSILLA *et al.*, 2009) que utilizam $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ para gerar radicais hidroxila. A eficiência do processo Fenton (CRUZ *et al.*, 2012; LUNA *et al.*, 2013), pode ser melhorada se o sistema for assistido por uma fonte de radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), denominado de sistema foto-Fenton (MÓDENES *et al.*, 2012). No

sistema pode-se utilizar fontes de radiação artificial (KATSUMATA *et al.*, 2006; ZAPATTA *et al.*, 2009; MANENTI *et al.*, 2010; PALÁCIO *et al.*, 2012) ou radiação solar (MACHADO *et al.*, 2004; LAPERTOT *et al.*, 2007; TORRADES *et al.*, 2004; DURAN *et al.*, 2012).

Os efluentes tratados por estes processos devem ser avaliados quanto à sua toxicidade, antes de serem descartados no meio ambiente. Os testes de toxicidade são ferramentas para avaliar a qualidade das águas e dos poluentes presentes em um efluente, pois somente os parâmetros físico-químicos não retratam seus efeitos tóxicos (COSTA *et al.*, 2008).

Os bioensaios utilizando sementes de *Lactuca sativa L.* é um teste de toxicidade aguda (120 h de exposição), que tem por objetivo avaliar os efeitos fitotóxicos de compostos puros ou misturas complexas no processo de germinação de sementes e desenvolvimento de plântulas durante os primeiros dias de crescimento (SOBRERO; RONCO, 2004). Nos testes de germinação, dois efeitos podem ser observados: o efeito sobre o número de sementes germinadas e sobre os comprimentos da radícula e do hipocótilo (ASAHIDE *et al.*, 2012).

Muitos pesquisadores têm empregado a *Lactuca sativa L.* em teste de toxicidade de diferentes efluentes (GINOS; MANIOS; MANTZAVINOS, 2006; VALÉRIO; GARCIA; PENEDO, 2007; MILIOLLI *et al.*, 2007; BOTELHO *et al.*, 2011; MASELLI *et al.*, 2012; PALÁCIO *et al.*, 2012; RIBEIRO *et al.*, 2012).

A presença de substâncias tóxicas pode inibir a germinação, podendo também atrasar ou inibir o alongamento da radícula e do hipocótilo (CRUZ *et al.*, 2013).

Desta forma o principal objetivo desta pesquisa foi avaliar os efeitos fitotoxicológicos de águas contaminadas com ATZ bruta e tratada pelos processos foto-fenton artificial (FFA), Fenton (FEN), foto-Fenton Solar (FFS) e fotólise solar (FOT), usando como resposta a germinação, o desenvolvimento das radículas e dos hipocótilos em sementes da *Lactuca sativa L.*

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1. LOCAL DE ESTUDO

O preparo das soluções da Atrazina (ATZ), o tratamento da ATZ pelos processos: foto-Fenton artificial (FFA), Fenton (FEN), foto-Fenton Solar (FFS) e fotólise solar (FOT) bem como os testes de fitotoxicidade foram desenvolvidos no Laboratório de Química e Saneamento Ambiental do Centro Universitário Dinâmica das Cataratas de Foz do Iguaçu.

2.2. PREPARO DA SOLUÇÃO

A solução de ATZ com concentração de 20 mgL^{-1} , foi preparada a partir do herbicida Primóleo[®] (Syngenta Crop Protection Inc), contendo: ATZ (6-chloro-N²-ethyl-N⁴-isopropyl-1, 3,5-triazine-2-4-diamine) na concentração de 400 g L^{-1} e 660 g L^{-1} de outros compostos citados apenas como “inertes”, dissolvidos em água destilada. A solução de ATZ foi preparada com antecedência, permanecendo durante 24 horas em constante agitação para garantir a sua solubilidade (PEREIRA, 2011).

2.3 PROCESSOS DE TRATAMENTO DA SOLUÇÃO DE ATRAZINA

A solução de atrazina (ATZ), de concentração de 20 mg L^{-1} foi submetida aos processos de tratamento: foto-fenton artificial (FFA) utilizando lâmpadas de mercúrio de vapor de mercúrio de 250 W, para a irradiação do efluente, no Fenton (FEN) com a ausência da luz, no foto-Fenton Solar (FFS) com irradiação de luz solar e fotólise solar (FOT) com a irradiação da luz solar e a ausência dos reagentes de Fenton.

A caracterização da solução de ATZ utilizada em todos os processos estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- Caracterização da solução de ATZ tratada nos processos FFA, FEN, FFS e FOT, nas condições experimentais: pH inicial= 3; Fe^{2+} =1,76 mgL^{-1} ; H_2O_2 = 30 mgL^{-1} , em 120 min de reação

POAs	ATZ inicial	ATZ final	COD nicial	COD final	NT inicial	NT final
Unidades	$mg L^{-1}$	$mg L^{-1}$	mgL^{-1}	mgL^{-1}	mgL^{-1}	mgL^{-1}
FFA	20,1	<0,05	22,38	6,91	50,32	42,45
FEN	18,2	0,2	20,91	11,36	47,14	35,12
FFS	18,2	<0,05	22,38	8,63	50,32	42,45
FOT	19,2	11,5	22,34	18,75	49,13	46,35

O reator em escala laboratorial utilizado em todos os processos foi constituído por um béquer de borossilicato de 1000 mL (16 cm de altura x 11,3 cm diâmetro), posicionado em um agitador magnético (ARE UNI-3650). Para o processo FFA, o reator foi montado no interior de uma caixa de madeira (80 cm x 80 cm x 50 cm), contendo 3 lâmpadas posicionadas 30 cm acima da solução a ser irradiada em comprimentos de ondas acima de 350 nm. Para o processo FEN o reator foi deixado no escuro e no FFS foi exposto à radiação solar, enquanto na fotólise solar a solução de ATZ em foi exposta à radiação solar. Em todos os processos foram retiradas alíquotas para os testes de toxicidade nos tempos pré-estabelecidos (2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min).

2.4 TESTES DE FITOTOXICIDADE UTILIZANDO SEMENTES DE ALFACE–*Lactuca sativa* L.

Os bioensaios com sementes de alface foram realizados de acordo com a técnica descrita por Sobrero e Ronco (2004). As sementes de alface utilizadas apresentavam um percentual de germinação de 93%. Inicialmente as amostras do efluente tratado e não tratado foram diluídos para 99, 97, 90, 70, com água dura reconstituída preparada a partir dos sais: sulfato de magnésio heptahidratado ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$), cloreto de potássio (KCl) e sulfato de cálcio anidro ($CaSO_4$), diluídos em água Elix (APHA, 1998).

A água dura foi utilizada como controle negativo. Os ensaios foram realizados em placas de Petri de 9 cm de diâmetro e papel *germintest* de 2mm de espessura, ambos autoclavados na temperatura de 121 °C , por 15 min e secos na estufa a 105 °C por aproximadamente 30 min. Após a secagem das placas de Petri, o disco de papel *germintest* foi colocado cobrindo a superfície interna da placa. O

papel foi saturado com 2,5 mL da amostra diluída requerida, cuidando-se para que não houvesse formação de bolhas a fim de evitar a formação de fungos.

Em cada placa de Petri, 20 sementes foram distribuídas sobre o papel de forma equidistante, com a ajuda de uma pinça com espaço suficiente para permitir o crescimento das raízes. No centro da placa de Petri foi colocado um algodão embebido com a correspondente diluição de cada processo para manter a umidade. Para evitar o déficit hídrico (por perda de umidade), as placas foram tampadas e envolvidas por filme plástico e posteriormente incubadas por 5 dias (120 h) à uma temperatura de $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$, em uma incubadora de BOD (ALFKIT AT-626 E) com a ausência de luz. Para cada diluição realizaram-se três réplicas, que, somadas às réplicas de controle, perfizeram um total de 420 placas utilizando 8400 sementes de alface (*Lactuca sativa* L.).

Na Figura 1 é apresentada a evolução do estágio da semente durante a germinação e desenvolvimento da plântula da *Lactuca sativa* L. após 120 horas de exposição.

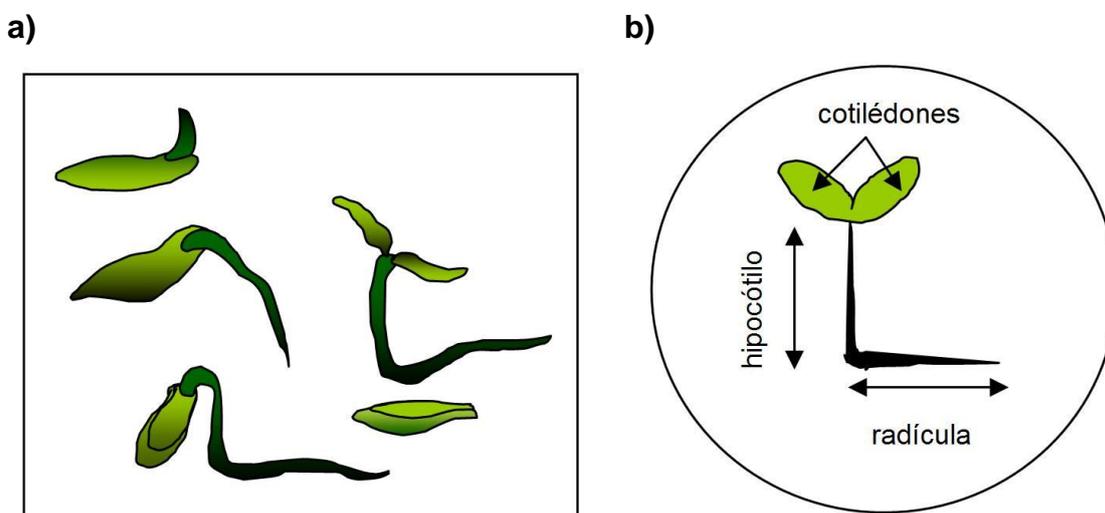


Figura 1- (a) Evolução do estágio da semente durante o teste de germinação (b) esquema da *Lactuca sativa* L. após a exposição de 120 horas

Fonte: Sobrero e Ronco (2004)

Após o período de exposição, as placas foram retiradas da incubadora e congeladas para dar consistência às plântulas e favorecer a medição, o tempo de

congelamento não foi superior a cinco dias. As placas foram descongeladas minutos antes da medição.

Para determinar o efeito da germinação o critério utilizado foi o aparecimento efetivo da raiz. Usando um paquímetro digital (SNAUZER-150“mm-6”) mediu-se o comprimento da radícula e do hipocótilo das plântulas correspondente a cada diluição.

A percentagem de germinação absoluta das sementes de alface (GA) e o índice de germinação (IG) das sementes de alface foram calculadas por meio das Equações 1 e 2 , respectivamente:

$$\%Germ. absoluta = \frac{n^{\circ} \text{ de sementes que germinaram} * 100}{n^{\circ} \text{ de sementes totais}} \quad (1)$$

$$IG = \frac{\%Germ. absoluta * \%CRRad}{100} \quad (2)$$

Os percentuais do crescimento relativo da radícula (%CRRad) do hipocótilo (%CRRHp) e a inibição do crescimento da radícula (%ICRRad), do hipocótilo (%ICRHp) foram calculados a partir dos valores médios das triplicatas de cada diluição, conforme apresentado nas Equações de 3 a 6.

$$\%CRRad = \frac{MCRadAm * 100}{MCRadC} \quad (3)$$

$$\%ICRad = \frac{MCRadC - MCRadAm * 100}{MCRadC} \quad (4)$$

Em que: *MCRadAm* a média do comprimento da radícula na amostra e; *MCRadc* a média do comprimento da radícula no controle

$$\%CHp = \frac{MHpAm * 100}{MHpC} \quad (5)$$

$$\%ICHp = \frac{MHpC - MHpAm * 100}{MCHpC} \quad (6)$$

Em que: $MCHp$ a média do alongamento do hipocótilo na amostra ; $MCRadc$ média do hipocótilo no controle.

Os dados obtidos do crescimento da radícula e do hipocótilo foram submetidos à análise de variância (ANOVA), aplicando-se o teste de F e desdobrando as interações significativas. As médias das interações significativas foram comparadas através do teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade, utilizando o programa *Assistat versão 7.0*.

Os resultados obtidos da germinação absoluta e do índice de germinação (Equações 1 e 2), foram submetidos a à análise de variância (ANOVA), aplicando-se o teste de F e nas interações significativas. As médias dos fatores significativos foram comparadas através do teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade, utilizando o programa *Assistat versão 7*.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 RESULTADOS OBTIDOS NO CRESCIMENTO DA RADÍCULA

Os resultados do crescimento da radícula da interação de cada um dos POAs: foto-Fenton artificial (FFA), Fenton (FEN), foto-Fenton solar (FFS) e fotólise solar (FOT) do experimento de parcelas subdivididas avaliados pela análise de variância (2-way ANOVA) são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Teste de análise de variância (2-way ANOVA) para os valores do crescimento da radícula em cada um dos POAs ao nível de significância de 99% ($p < 0,01$)

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Fcalc.	P valor
POAs	3	8023,97	2674,66	13,94**	$p < 0,01$
Resíduo-POAs	8	1535,05	191,88		
Parcelas	11	9559,02			
Tempo	7	2893,58	413,37	2,61 *	$0,01 < p < 0,05$
POAs x Tempo	21	4257,82	202,75	1,28 ns	$p > 0,05$
Resíduo-tempo	56	8879,38	158,56		
Sub-parcelas	95	25589,81			
Diluição	4	22781,57	5695,39	37,24**	$p < 0,01$
POAs x Concentração	12	7312,58	609,38	3,99 **	$p < 0,01$
Tempo x Concentração	28	8729,87	311,78	2,04 **	$p < 0,01$
POAs x Tempo x Concentração	84	14984,30	178,38	1,17 ns	$p > 0,05$
Resíduo-Diluição	256	39147,06	152,92		
Total	479	118545,19			

** significativo a 1% ($p < 0,01$); * significativo a 5% ($0,01 < p < 0,05$), ns não significativo ($p > 0,05$)

A avaliação dos dados obtidos na ANOVA apontou diferenças significativas no crescimento da radícula ($p < 0,01$) na interação entre (POA x concentração) e (tempo x concentração), indicando que dentro dos processos existem diferenças das diluições e que para cada tempo existe diferença significativa quanto ao comportamento do crescimento da radícula.

3.1.1 Estudo da Interação dos POAs x Concentração

A partir dos resultados obtidos do crescimento das radículas na análise de variância (Tabela 2), da interação POAs x concentração foi aplicado o teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3- Comprimento das radículas (mm) de *Lactuca sativa L.* em resposta a cada um dos POAs: foto-Fenton artificial (FFA), Fenton (FEN), foto-Fenton solar (FFS) e fotólise solar (FOT) nas concentrações de 1%, 3%, 10%, 30 % e 100%

POAs	Concentração da solução de atrazina tratada (%)				
	1	3	10	30	100
FFA	26,06aA	25,00aA	19,87 bA	5,60bB	2,82bB
FEN	25,92aA	25,26 aA	29,59 aA	14,50bB	4,56bC
FFS	23,59aA	23,29 aA	18,88 bA	8,26 bB	3,11bB
FOT	26,59aA	24,94 aA	26,99 abA	26,04aA	23,43 aA

*Médias seguidas da mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade; $CV_1=72,09\%$; $CV_2=64,36\%$ CV_1 =coeficiente de variação dos POAs; CV_2 =Coeficiente de variação da concentração do efluente.

Os resultados (Tabela 3) mostram que independentemente do processo aplicado em soluções de menores concentrações da solução de ATZ tratada (1% e 3%) não houve diferença significativa no comprimento da radícula, no entanto o aumento da concentração (30% e 100%) inibiu o crescimento, podendo ser atribuído à menor concentração de substâncias tóxicas. Segundo Acero (2000), na degradação da ATZ podem formar alguns compostos intermediários tais como: hidroxiatrazina (HA), diisopropilatrazina, (DIAA), deetilatraxina (DEDIA), 4-acetoamido-2-cloro-6etil-s-triazina (CDET), 4-Acetoamido-2cloro-6-iisopropilamino-s-triazina (CDIT).

Na fotólise solar (FOT), a concentração da soluça de ATZ tratada não interferiu no crescimento da radícula diferentemente dos demais. A superioridade da

FOT pode ser explicada pelo fato de que somente a irradiação não favorece a formação de intermediários (MONTEAGUDO *et al.*, 2011).

Resultados semelhantes a este estudo foram observados na pesquisa de Tatibana *et al.* (2009), quando as sementes de alface foram expostas as concentrações de 00; 500;1000 e 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de extratos alcoólicos de *Chomelia obtusa* no período de 12 h (fotoperíodo), o comprimento da radícula foi reduzido com o aumento da concentração do extrato e na pesquisa de Palácio *et al.* (2012), em que o crescimento das radículas foram maiores nas amostras mais diluídas do efluente têxtil, submetido a 90 min. de irradiação e no estudo de Kummerová e Kmentová (2009) ao avaliarem o efeito da luz na fitotoxicidade de concentrações de fluorentano bruto (FLT) e fluorentano fotomodificado (phFLT), as concentrações mais elevadas de 5 e 10 mgL^{-1} em especial o fluorentano fotomodificado inibiu significativamente o comprimento das radículas.

O coeficiente de variação elevado dos POAs (CV_1) e da concentração do efluente (CV_2) pode ser atribuído a interação de todos os processos considerando que, na FOT não houve inibição de germinação em nenhuma das concentrações enquanto no FFA, nas concentração de 30% e do efluente tratado sem diluição (100%) ocorreu a inibição total da germinação.

Para avaliar o comportamento de cada uma dos POAs, da interação com a concentração do efluente, os dados obtidos do crescimento da radícula foram submetidos à análise de variância (ANOVA), pelo programa Origin–Pro 8, conforme apresentado na Tabela 4.

Por meio dos dados experimentais (Tabela 4), os processos FFA e FFS em nível de significância de 95% ($p\text{-valor}<0,05$), apresentaram efeito significativo ($R^2=44,38$) quanto ao crescimento da radícula enquanto nos processos FEN ($p\text{-valor}=0,10$) e FOT ($p\text{-valor}=0,27$). O comprimento da radícula não foi inibido pelo efeito do tratamento da solução de ATZ.

Para melhor observar os efeitos dos tratamentos, utilizou-se análise de regressão para a interação dos processos FFA e FFS para conhecer o comportamento dos processos quanto ao crescimento da radícula, conforme apresentado na Figura 2.

Tabela 4 - Teste da análise de variância (2-way ANOVA) para os valores do crescimento da radícula na interação POAs x diluição ao nível de significância 95% ($p < 0,05$)

POA	Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Fcalc.	p-valor
FFA	Tratamento	2	477,88	238,94	388,73	$p < 0,05$
	Resíduo	2	1,23	0,61		
	Total	4	479,11			
	R²= 99,85%					
FEN	Tratamento	2	380,56	190,28	8,94	0,10
	Resíduo	2	42,57	21,29		
	Total	4	423,14			
	R²= 79,88%					
FFS	Tratamento	2	342,67	171,34	450,79	$p < 0,05$
	Resíduo	2	0,76	0,38		
	Total	4	343,44			
	R² = 99,56%					
FOT	Tratamento	2	5,95	2,98	2,5955	0,28
	Resíduo	2	2,29	1,15		
	Total	4	8,24			

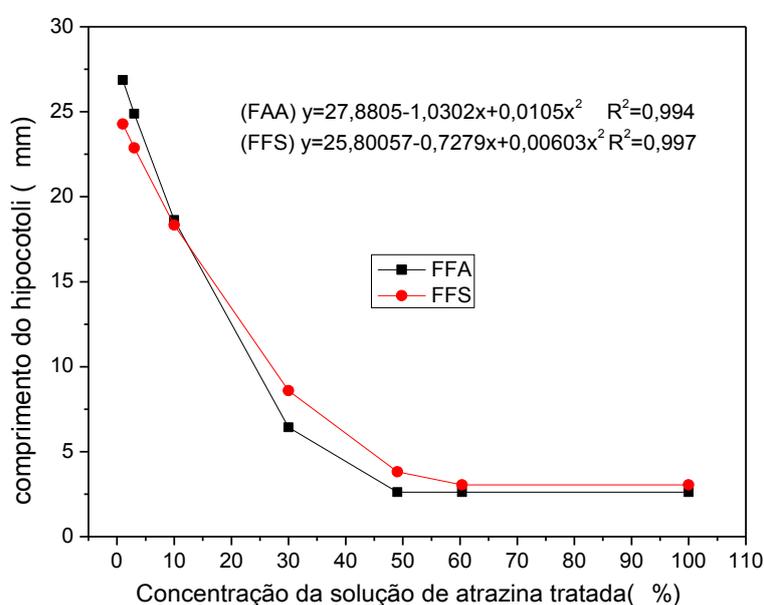


Figura 2- Comportamento do crescimento da radícula nos processos foto-Fenton artificial (FFA) e foto-Fenton solar (FFS), expostas as concentrações de (1%, 3%, 10%, 30% e 100%) da solução de ATZ tratada.

Nos processos FFA e FFS (Figura 2), a concentração do efluente tratado provocou uma diminuição significativa no comprimento da radícula, quando as sementes da *Lactuca sativa* L. foram expostas a concentração de 49,05% no FFA

atingiu valor mínimo de crescimento de 2,61mm e no FFS quando expostas na concentração de 60,35 % o valor mínimo de crescimento atingido foi de 3,04 mm.

A inibição do crescimento da radícula no FFA e FFS pode ser atribuída aos fotoprodutos gerados na degradação da ATZ. Segundo Chan e Chu (2006) e Xu *et al.* (2013), na fotodegradação da ATZ, podem ser gerados os seguintes intermediários: 2-Cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina; 2-Hidroxi-4-amino-6-isopropilamino-s-triazina; 2-cloro-4,6-diamino-s-triazina; 2-cloro-4-amino-6-nitro-s-triazina; 2-Cloro-4-etilamino-6-amino-s-triazina; 2,4-Di-hidroxi-6-cloro-s-triazina; 2,4-Di-hidroxi-6-cloro-s-triazina; 2-hidroxi-4,6-dinitro-s-triazina; 2,4-dihidroxi-6-cloro-s-triazina; 2-cloro-4-amino-6-isopropilamino-s-triazina; 2-hidroxi-4-isopropilamino-6-etilamino-s-triazina.

3.1.2 Estudo da Interação do Tempo x Diluição

A partir dos resultados obtidos na análise de variância (Tabela 1) e conhecida as médias da interação (tempo x diluição) dos processos FFA, FEN, FFS e FOT foi aplicado o teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade, conforme apresentado na Tabela 5.

Para as soluções mais diluídas (1% e 3%) independente do tempo de reação não houve diferença significativa quanto ao comprimento da radícula, diferentemente do que ocorreu nas concentrações maiores (10%, 30% e 100%), nos processos FFA, FEN, FFS e FOT.

Com relação ao tempo de tratamento da solução de ATZ, o efeito inibitório do crescimento da radícula, ocorreu nos primeiros minutos de reação (2,5 min), nas soluções mais concentradas (30% e 100%) e este fato atribuído à formação dos compostos intermediários fitotóxicos, que podem ter sido formados neste intervalo de tempo. Segundo Chan e Chu (2007), os processos de fotodegradação da ATZ, apresentam uma velocidade de reação inicial rápida, seguida por uma fase de estagnação num tempo de reação prolongado.

Tabela 5- Comprimento da radícula (mm) de *Lactuca sativa L.* em resposta a cada um dos tempos de reação (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min.) em diferentes concentrações (1%, 3%, 10%, 30% e 100%) da solução de ATZ tratada

Tempo (min)	Concentração da solução de atrazina tratada (%)				
	1	3	10	30	100
0	23,31 aA	23,24 aA	25,23 bA	26,10 aA	21,70 aA
2,5	25,15 aB	25,20 aB	44,91 aA	11,35 abBC	6,69 abC
5	24,36 aA	24,68 aA	19,39 bAB	14,36 abAB	7,02 abB
10	23,42 aA	24,40 aA	19,77 bAB	11,69 abAB	6,27 abB
20	27,03 aA	24,50 aAB	20,75 bAB	11,44 abBC	6,01 bC
40	26,69 aA	25,64 aA	22,25 bAB	11,57 abBC	6,98 abC
60	27,15 aA	26,23 aA	21,87 bAB	11,86 abBC	6,60 abC
120	27,21 aA	23,07 aAB	16,49 bABC	10,42 bBC	6,54 abC

Médias seguidas da mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade; CV₁=65,53%; CV₂=64,36%; CV₁=coeficiente de variação do tempo; CV₂=Coeficiente de variação da concentração do efluente

Para melhor visualizar os efeitos dos tratamentos utilizou-se um gráfico de superfície de resposta (Figura 3) na interação tempo (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min) x diluição (1%, 3%, 10%, 30% e 100%).

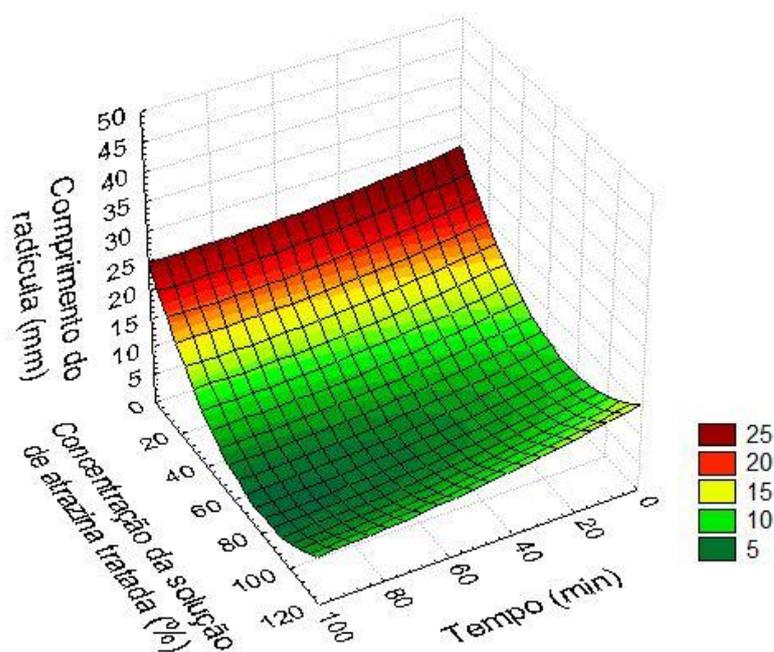


Figura 3 - Superfície de Respostas do comportamento do crescimento da radícula da interação (tempo x concentração) nos processos foto-Fenton artificial (FFA), Fenton (FEN), foto-Fenton solar (FFS) e Fotólise solar (FOT).

Os maiores comprimentos das radículas (Figura 3) ocorreram nas menores concentrações da ATZ, porém na mesma concentração, com o aumento do tempo de reação, houve uma inibição significativa no comprimento da radícula.

3.1.3 Avaliação do Índice de Germinação (IG) e Germinação absoluta (GA)

A partir dos resultados obtidos do índice de germinação (IG) e germinação absoluta (GA) das radículas pela análise de variância (ANOVA) foi aplicado o teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade dos fatores significativos (tempo e diluição) em cada um dos POAs.

Na Tabela 6 é apresentado o teste de média do índice de germinação (IG) e da germinação absoluta (GA) quando as sementes da *Lactuca sativa L.* foram expostas a solução de ATZ bruta e tratada pelo processo FFA, nas concentrações (1%, 3%, 10%, 30% e 100%) e nos tempos pré-estabelecidos (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min)

Tabela 6 - Porcentagem de germinação absoluta (GA) e o valor médio do índice de germinação (IG) de sementes da *Lactuca sativa L.* obtidos em tempos diferentes (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min) de tratamento da ATZ em cinco concentrações (1%, 3%, 10%, 30% e 100%) e da ATZ bruta (20 mgL⁻¹) em triplicata pelo processo FFA

FFA	Concentração da solução de atrazina tratada (%)									
	1		3		10		30		100	
Tempo (min.)	GA	IG	GA	IG	GA	IG	GA	IG	GA	IG
0	95 aA	88 aA	78 aA	73aA	78 abA	79 abA	95 aA	99aA	98aA	85aA
2,5	80aA	81aA	83 aA	89aA	92abA	87 abA	70aA	1 bB	10cB	00bB
5	95 aA	102 aA	98 aA	89aAB	93 abA	57bcBC	87aBA	35bCD	62bB	15bD
10	90aAB	82aA	97aAB	99aA	98 aA	70abA	70 aB	1bB	00cC	00bB
20	97bB	107 aA	88 aAB	88aAB	67bB	71abB	00 bC	00bc	00cC	00bC
40	80aA	93aA	97 aA	110aA	97abA	100aA	75 aA	15bB	10cB	00bB
60	97aA	97aA	90 aA	91aA	87 abA	85abA	85 aA	8bB	00cB	00bB
120	85aA	96aA	82aA	78aA	72abA	26cB	00 bB	00bB	00cB	00bB
Fcalc F ₁	23,42	11,19								
Fcalc F ₂	141,76	155,69								

Médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha e não diferem estatisticamente entre Si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade; F₁=fator tempo F₂=fator diluição

De acordo com os resultados (Tabela 6), nota-se a interferência da concentração da solução de ATZ tratada pelo processo FFA, pois a germinação absoluta (GA), em soluções mais diluídas (1% e 3%) não apresentou diferença

significativa, enquanto o maior efeito inibitório ocorreu na solução 100% chegando a inibição total nos primeiros 10 min de irradiação, indicando a formação de intermediários responsáveis pelo aumento da toxicidade. Observa-se que houve variação no percentual de germinação, chegando à inibição total, na concentração de 30% no tempo de 20 min, voltando a aumentar no intervalo de 40 a 60 min, e ao final de 120 min a inibição total. Este fato pode indicar que há um processo dinâmico de formação e destruição de compostos intermediários, aumentando ou diminuindo a toxicidade (GARCIA *et al.*, 2009).

Os resultados obtidos no índice de germinação (IG) indicam que este fator foi dependente da concentração da solução e do tempo de irradiação, pois somente na solução mais diluída (1%), não houve diferença significativa, enquanto, nas demais soluções houve diferenças significativas aumentando o efeito inibitório com o tempo de irradiação, ficando as maiores reduções para as concentrações (30% e 100%). Resultados semelhantes foram encontrados na pesquisa de Palácio *et al.* (2009), na avaliação da toxicidade do efluente têxtil tratado por eletrocoagulação, em que os resultados do IG e GA foram superiores aos 5 min de eletrólise e com o aumento do tempo, a germinação das sementes diminuíram consideravelmente, chegando a inibição total ao longo de 90 min de eletrólise, não obstante na pesquisa de Palácio *et al.* (2012), no tratamento de efluente têxtil pelo processo FFA a germinação foi maior em soluções diluídas, enquanto que na solução sem diluição (100%), não houve germinação independente do tempo de irradiação.

A Tabela 7 apresenta o teste de média do índice de germinação (IG) e da germinação absoluta (GA) obtida quando, as sementes da *Lactuca sativa L.* foram expostas a solução de ATZ bruta e tratada pelo processo FFA, nas concentrações (1%, 3%, 10%, 30% e 100%) e nos tempos pré-estabelecidos (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min).

Os resultados (Tabela 7) mostraram que independente do tempo de reação, nas soluções mais diluídas (1%, 3%, 10% e 30%), não houve diferença significativa na GA, somente na solução da ATZ tratada sem diluição (100%), ocorreu esta diferença chegando a inibição total do GA nos primeiros 5 minutos de reação. Enquanto para o IG, a concentração da solução, não teve efeito direto, sendo assim nas soluções mais diluídas, houve diferença significativa. O efeito maior da inibição do IG ocorreu na solução mais concentrada (100%) chegando à inibição total no tempo de 5 minutos de reação.

Tabela 7- Porcentagem de germinação absoluta (GA) e o valor médio do índice de germinação (IG) de sementes da *Lactuca sativa* L. obtidos em tempos diferentes (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min) de tratamento da ATZ em cinco concentrações (1%, 3%, 10%, 30% e 100%) e da ATZ bruta (20 mgL⁻¹) em triplicata pelo processo FEN

FEN	Concentração da solução de atrazina tratada (%)									
	1		3		10		30		100	
Tempo (min)	GA	IG	GA	IG	GA	IG	GA	IG	GA	IG
0	95 a A	88 abAB	78 aA	73 bB	78 aA	79 aAB	95 aA	99 aA	98 aA	85aAB
2,5	93 aA	93 abA	97 aA	92abA	98 aA	74 abA	88 aA	44 bB	25cdb	2 bC
5	80 aA	80bB	98 aA	106aA	88 aA	57abBC	83 aA	44bc	00dB	00bD
10	90 aA	90abA	97 aA	94abA	93 aA	58abB	90 aA	53bB	50 bcB	4bc
20	95 aA	113aA	93 aA	102aAB	90 aA	81aB	98 aA	49bc	77abA	10bD
40	93 aA	105abA	97 aA	104aA	97 aA	61abB	92 aA	49bB	52bcB	3bC
60	92 aA	88abAB	93 aA	97abA	100 aA	72abB	98 aA	48bc	77 abA	7bD
120	95a A	102abA	98aA	92abA	82aA	48bB	93aA	43bB	25cdB	8bC
Fcalc F ₁	5,52	10,40								
Fcalc F ₂	57,73	226,63								

Médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha e não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tuk ey, a 5% de probabilidade; F₁=fator tempo F₂=fator diluição.

Para as soluções mais diluídas (1% e 3%) nos tempos de 20 e 40 min, ocorreu o efeito contrário, havendo aumento do índice de germinação. Esse aumento pode ter ocorrido em função do comprimento da radícula na ATZ tratada ter sido menor que na ATZ bruta, considerando que IG é um parâmetro que agrega ao percentual de germinação o percentual do crescimento da radícula (SOBRERO; RONCO, 2004).

Os resultados do teste de média do índice de germinação (IG) e da germinação absoluta (GA), obtidos quando, as sementes da *Lactuca sativa* L. foram expostas a solução de ATZ bruta e tratada pelo processo FFS, nas concentrações (1%, 3%, 10%, 30% e 100%) e nos tempos pré-estabelecidos (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min), são apresentados na Tabela 8.

Os resultados (Tabela 8) mostraram que nas soluções mais diluídas (1%, 3% e 10%), independente do tempo de reação não houve diferença significativa na germinação absoluta (GA) das sementes da *Lactuca sativa* L, havendo diferença somente nas soluções mais concentradas de 30%, chegando à inibição total nos primeiros 5 min de reação na de 100%.

Tabela 8 - Porcentagem de germinação absoluta (GA) e o valor médio do índice degerminação (IG) de sementes da *Lactuca sativa* L. obtidos em tempos diferentes (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min) de tratamento da ATZ em cinco concentrações (1%, 3%, 10%, 30% e 100%) e da ATZ bruta (20 mg L⁻¹) em triplicata pelo processo FFS

FFS	Concentração da solução de atrazina tratada (%)									
	1		3		10		30		100	
Tempo (min.)	GA	IG	GA	IG	GA	IG	GA	IG	GA	IG
0	0	95 a A	88abAB	78aA	73aB	78aA	79aAB	95aA	99aA	98 aA
2,5	2,5	92 aA	88abA	95aA	90aA	95aA	74 aA	97aA	27bB	68aA
5	95 aA	82abA	97aA	90aA	88aA	59aB	90aA	21bc	00cB	00bC
10	92 aA	76bAB	97aA	90aA	90aA	60aB	90aA	21bc	00cB	00bc
20	95 aA	90abA	95aA	91aAB	97aA	74aA	8abA	21bB	35bB	3bB
40	92 aA	87abA	90aA	814aA	98aA	69aA	55bB	9bB	00cC	00bB
60	92 aA	102aA	95aA	96aA	93aA	72aB	87abA	22bc	00cB	00bC
120	95a A	92abA	100aA	83aA	85aA	60bB	92aA	22bC	00cB	00bC
Fcalc F ₁	5,74	22,16								
Fcalc F ₂	123,56	307,08								

Médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha e não diferem estatisticamente entre si entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade; F₁=fator tempo F₂=fator diluição.

O tempo de irradiação influenciou na toxicidade, juntamente com a concentração da solução, de ATZ tratada. Depois de decorridos 20 min de irradiação, observa-se que houve diferença significativa na solução de (30%), enquanto na solução 100%, ocorreu a inibição total do GA nos primeiros 5 min de reação, aumentando no tempo de 20 min e voltando a inibição total no tempo de 40 min até o final da reação. Estas oscilações ocorridas podem ser atribuídas ao fenômeno de geração e o consumo dos produtos fitotóxicos intermediários neste intervalo de tempo (GARCIA *et al.*, 2009). Em relação ao IG a concentração não foi um fator que afetou diretamente, considerando que na solução mais diluída (1%), houve diferença significativa com o maior valor de IG de 102 em 60 min de irradiação, somente na concentração de (3%), não houve diferença significativa, enquanto nas demais concentrações (10% 30% e 100%), houve diferença sendo que as maiores inibições ocorreram na concentração de 100 % (Tabela 8). Esta diferença do IG em relação ao GA pode ser atribuída ao comprimento da radícula considerando que a determinação do IG depende deste fator além do GA.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados do teste de média do índice de germinação (IG) e da germinação absoluta (GA), obtidos quando, as sementes da *Lactuca sativa* L. foram expostas a solução de ATZ bruta e tratada pelo processo

FOT, nas concentrações (1%, 3%, 10%, 30% e 100%) e nos tempos pré-estabelecidos (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min).

Tabela 9 - Porcentagem de germinação absoluta (GA) e o valor médio do índice de germinação (IG) de sementes da *Lactuca sativa* L. obtidos em tempos diferentes (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min) de tratamento da ATZ em cinco concentrações (1%, 3%, 10%, 30% e 100%) e da ATZ bruta (20 mgL⁻¹) em triplicata pelo processo FOT

FOT	Concentração da solução de atrazina tratada (%)									
	1		3		10		30		100	
Tempo (min)	GA	IG	GA	IG	GA	IG	GA	IG	GA	IG
0	95	88	78	73	78	79	95	99	98	85
2,5	97	101	88	93	97	104	95	97	90	87
5	90	87	98	101	62	73	57	65	95	102
10	95	95	85	82	97	112	100	103	93	86
20	85	92	98	86	93	90	52	56	97	74
40	98	101	73	75	100	119	88	88	60	62
60	80	101	85	97	93	96	82	87	92	88
120	63	74	95	96	92	93	90	88	82	71
Fcalc F ₁	0,85*	1,00*								
Fcalc F ₂	0,44*	1,27*								

*ns não-significativo

A solução de ATZ tratada pela FOT (Tabela 9) apresentou um comportamento diferente dos demais processos, onde a concentração da solução teve uma mínima influência no IG e na GA, com valores limitados do IG igual a 56% e GA de 52%. Decorridos 20 min de irradiação na concentração de 30% e no tempo de 40 min nas concentrações de 10% e 30% o GA e IG foram superiores ao bruto. Segundo Sobrero e Ronco (2004), em teste de toxicidade as concentrações mais diluídas podem favorecer a geração de micronutrientes essenciais para a ativação da germinação das sementes.

A ausência dos reagentes de Fenton na FOT pode ter favorecido o processo, não ocorrendo a inibição do GA e IG, pois a presença de peróxido residual pode inibir a germinação das sementes, outro fator que pode ter contribuído é que a irradiação solar, sendo a única forma oxidante na FOT, em 120 min de irradiação pode não ter favorecido a quebra de molécula não gerando intermediários fitotóxicos, o que justifica a superioridade da FOT frente aos outros processos.

3.2 RESULTADOS OBTIDOS NO ALONGAMENTO DO HIPOCÓTILO DAS PLÂNTULAS

Os resultados da média do alongamento do hipocótilo em cada um dos POAs: foto-Fenton artificial (FFA), Fenton (FEN), foto-Fenton solar e (FFS) e fotólise solar (FOT) do experimento de parcelas subdivididas avaliados pela análise de variância (2-way ANOVA) são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Teste da análise de variância (2-way ANOVA) para os valores do crescimento do hipocótilo em cada um dos POAs ao nível de significância de 99% ($p < 0,01$)

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Fcalc.	p valor
POAs	3	2256,44	752,15	180,47**	$p < 0,01$
Resíduo-POA	8	33,34	4,17		
Parcelas		2289,79			
Tempo	7	1063,63	151,95	34,67 **	$p < 0,01$
POAs x Tempo	21	1000,07	47,62	10,87 **	$p < 0,01$
Resíduo-tempo	56	245,43	4,38		
Sub- parcelas	95	4598,92			
Diluição	4	6380,77	1595,19	527,97 **	$p < 0,01$
POA x Diluição	12	1091,81	90,98	30,11 **	$p < 0,01$
Tempo x Diluição	28	1414,93	50,53	16,73 **	$p < 0,01$
POAs x Tempo x Diluição	84	1902,33	22,65	7,50 **	$p < 0,01$
Resíduo-diluição	256	773,48	3,02		
Total	479	16162,24			

**significativo a 1% ($p < 0,01$); * significativo a 5% ($p < 0,05$); ns não significativo ($p \geq 0,05$).

A avaliação dos dados obtidos na ANOVA (Tabela 10) apontaram diferenças significativas no crescimento da parte aérea ($p < 0,01$) na interação entre (POA x tempo x diluição) indicando que dentro dos processos existem diferenças significativas quanto ao comportamento do crescimento da parte aérea das plântulas, em relação à diluição e ao tempo de reação.

3.2.1 Estudo da Interação (POAs x Tempo x Diluição)

Em cada um dos POAs separadamente foi utilizado o teste de Tukey a 5% de probabilidade para a comparação das médias do alongamento do hipocótilo (mm). Os resultados do teste de média do alongamento dos hipocótilos (mm) das plântulas da *Lactuca sativa* L., quando expostas a solução de ATZ tratada pelo processo foto- Fenton artificial (FFA) são apresentados na Tabela 11.

Os resultados (Tabela 11) mostram que o alongamento do hipocótilo foi afetado pelo aumento da concentração da ATZ tratada e pelo tempo de reação, pois nos primeiros 2,5 min de reação na concentração de 100% apresentou diferença significativa.

Tabela 11 - Comprimento dos hipocótilos (mm) das plântulas da *Lactuca sativa* L. em cada um dos tempos (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min) nas diferentes concentrações de ATZ (1%, 3%, 10%, 30% e 100%), tratadas pelo (FFA)

FFA Tempo de Irradiação (min)	Concentração da solução de atrazina tratada (%)				
	1%	3%	10%	30%	100 %
0	17,68 A	16,95 A	15,92A	17,57 A	15,36A
2,5.	16,04 A	15,97 A	15,54 A	1,97 A	0,96 B
5	16,59 B	12,37 C	13,34BC	33,67 A	6,39 D
10	12,86 A	12,84 A	10,06 A	0,88 B	0,00 B
20	18,21 A	16,63 A	12,19B	4,06 C	4,01 C
40	15,31 A	17,83 A	14,82A	7,93 B	1,80C
60	17,36 A	16,21 A	15,00A	6,43 B	0,00 C
120	18,61 A	17,66 A	9,92B	0,00 C	0,00 C

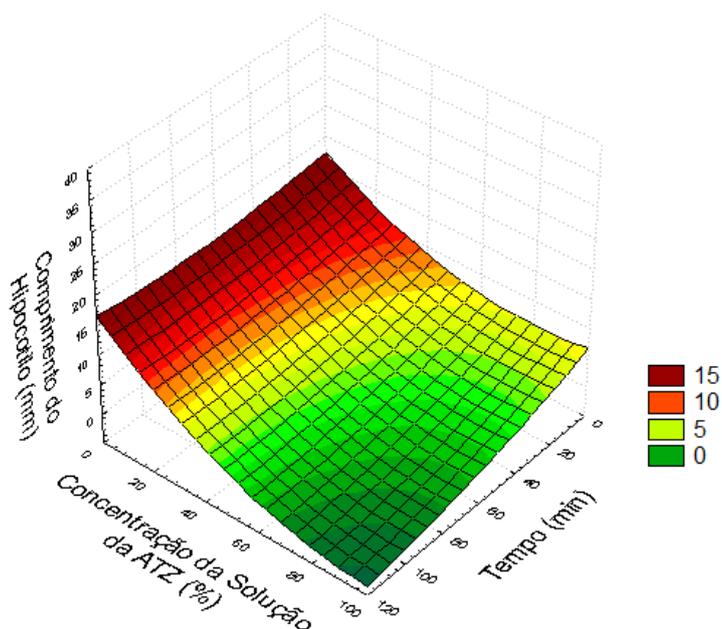
Médias seguidas pela mesma letra na linha não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade

Nas soluções mais diluídas (1% e 3%), com o aumento do tempo de reação houve um aumento significativo no alongamento do hipocótilo indicando a formação do ion nitrato (NO_3^-) fornecendo nutrientes a sementes e favorecendo assim o crescimento do hipocótilo das plântulas. Segundo Santana; Bonânzea e Takashima (2003), na degradação da ATZ são formados vários intermediários, sendo o principal o ácido cianúrico e a formação íons nitrato (NO_3^-) e amônio (NH_4^+), os quais provêm, dos dois átomos de nitrogênio remanescente dos grupos substituintes alquilamino durante as reações de degradação.

As soluções mais concentradas exerceram efeito inibitório no hipocótilo, apresentando diferença significativa no seu alongamento, sendo que o tempo de irradiação influenciou negativamente, ocorrendo inibição total no tempo de 60 min e na concentração de 30%, enquanto a ATZ tratada sem diluição (100%), a inibição do alongamento total iniciou no tempo de 10 min com oscilações indicando o processo de formação e destruição dos compostos fitotóxicos durante a degradação da ATZ.

Para melhor observar os efeitos dos tratamentos utilizou-se a superfície de respostas (Figura 4) em resposta a cada um dos tempos (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min) nas diferentes concentrações da ATZ tratada (1%, 3%, 10%, 30% e 100%).

pelo processo foto-Fenton artificial (FFA) tendo como fator de resposta o comprimento do hipocótilo das plântulas da *Lactuca sativa* L.



$$z=17,4284 - 0,0506x - 0,2897y + 0,0004x^2 - 0,0008xy + 0,0018y^2$$

Figura 4 - Superfície de Respostas do comprimento do hipocótilo (mm), no processo foto-Fenton artificial (FFA) na interação tripla (FFA x tempo x diluição).

O comportamento do alongamento do hipocótilo (Figura 4) foi influenciado pela concentração da ATZ tratada e pelo tempo de irradiação artificial, a inibição iniciou a partir da concentração de 38% (Figura 4).

O resultado do teste de média do comprimento dos hipocótilos (mm) das plântulas da *Lactuca sativa* L. quando expostas a solução de ATZ tratada pelo processo Fenton (FEN) são apresentados na Tabela 12.

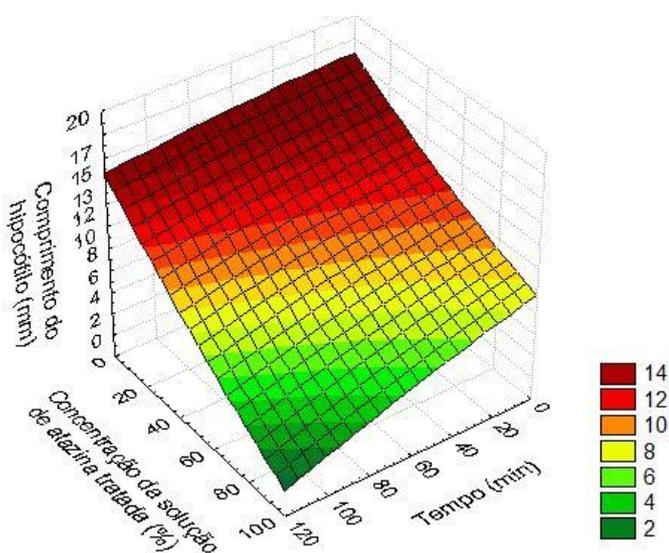
A concentração da solução de ATZ apresentou-se como uma variável que exerceu influência direta no alongamento do hipocótilo. A partir dos primeiros minutos de reação (2,5 min), houve diferença significativa no comprimento do hipocótilo nas soluções mais concentradas (100%). O comprimento diminuiu linearmente com o aumento da concentração, com maior inibição para a ATZ tratada sem diluição ao final dos 120 min de reação (Tabela 11).

Tabela 12- Comprimento dos hypocótilos (mm) das plântulas da *Lactuca sativa L.* em cada um dos tempos (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min) nas diferentes concentrações de ATZ (1%, 3%, 10%, 30% e 100%) tratadas pelo processo Fenton (FEN)

FEN	Concentração da solução de atrazina tratada (%)					
	Tempo de Irradiação (min)	1%	3%	10%	30%	100 %
	0	17,68 A	16,95 A	15,92A	17,57 A	15,36A
	2,5.	15,17 A	14,51 A	15,65 A	13,55 A	4,62 B
	5	14,44 AB	16,92 A	13,11 AB	12,64 B	4,05 C
	10	16,22 A	15,97 A	13,91 A	13,32 A	4,61 B
	20	17,29 A	16,32 AB	16,33 AB	12,44 B	6,43 C
	40	16,26 A	16,33 A	15,74A	11,65 B	4,78 C
	60	16,17 A	17,02 A	16,00 A	10,35 B	4,92 C
	120	16,24 A	13,46 AB	10,80 B	9,58 B	1,19 C

Médias seguidas pela mesma letra na linha não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade

Para melhor visualizar os efeitos dos tratamentos utilizou-se a superfície de resposta (Figura 5) em cada um dos tempos (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min) nas diferentes concentrações da solução de ATZ tratada (1%, 3%, 10%, 30% e 100%) pelo processo Fenton (FEN) tendo como fator de resposta o crescimento do hypocótilo das plântulas da *Lactuca sativa L.*



$$z=16,6671- 0,0054x - 0,1184y - 9,3465e-5x^2-0,0004xy + 0,0003y^2$$

Figura 5 - Superfície de Respostas do comprimento do hypocótilo (mm) no processo Fenton na interação tripla (FEN x tempo x diluição).

O alongamento do hipocótilo (Figuras 5) teve maior inibição em soluções mais concentradas, juntamente com o tempo indicando que, quanto maior o tempo de reação, maior a influência negativa no alongamento do hipocótilo, ocorrendo as maiores inibições nos intervalos das concentrações (30% a 100%) e a maior inibição, em 120 min de irradiação, com o comprimento mínimo de 2 mm.

Na Tabela 13 são apresentados os resultados do teste de média do comprimento dos hipocótilos (mm) das plântulas da *Lactuca sativa* L. quando expostas a solução de ATZ tratada pelo processo foto-Fenton solar (FFS).

Tabela 13- Comprimento dos hipocótilos (mm) das plântulas da *Lactuca sativa* L. em cada um dos tempos(0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min) nas diferentes concentrações de ATZ (1%, 3%, 10%, 30% e 100%) tratadas pelo processo Fenton(FFS)

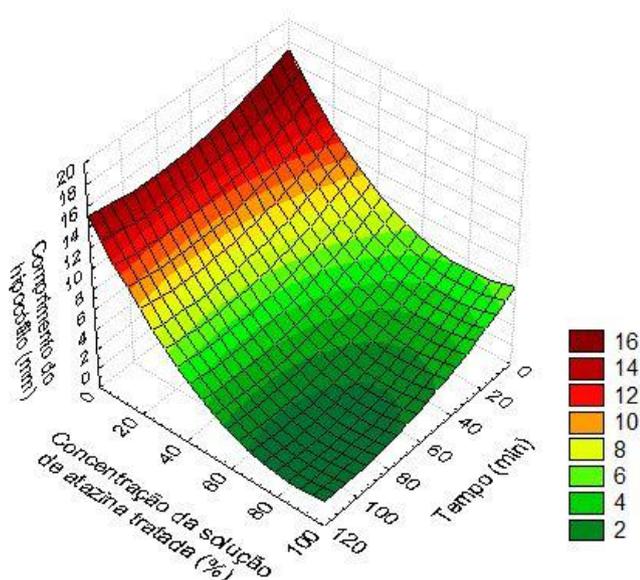
FFS Tempo de Irradiação (min)	Concentração da solução de atrazina tratada (%)				
	1%	3%	10%	30%	100 %
0	17,68 A	16,95 A	15,92 A	17,57 A	15,36A
2,5.	15,14 A	15,32 A	13,78A	7,85 B	4,62 B
5	13,90 A	15,93 A	13,43 A	6,76 B	1,30C
10	12,96 A	15,93 A	13,43 A	6,76B	1,63 C
20	15,16 A	16,66 A	14,96 A	6,61 B	3,51 B
40	14,96 A	15,56 A	14,39 A	4,12B	1,22 B
60	15,28 A	14,27 A	15,03 A	5,43 B	1,64 B
120	12,19 A	12,32 A	14,36 A	6,25 B	1,81 C

Médias seguidas pela mesma letra na linha não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Independente do tempo de reação, nas soluções mais diluídas (1%, 3% e 10%) (Tabela 13) não houve diferença significativa no comprimento do hipocótilo, enquanto as soluções mais concentradas (30% e 100%) nos primeiros minutos de reação (2,5 min) houve diferença significativa no alongamento do hipocótilo, reduzindo o comprimento. O menor comprimento foi de 1,22 mm no tempo de 40 min para a ATZ tratada sem diluição, que pode ser explicado pela formação dos intermediários (CHEN *et al.*,2009) os quais são considerados de maior toxidez em relação a solução de ATZ bruta.

Para melhor visualizar os efeitos dos tratamentos utilizou-se a superfície de respostas (Figura 6) em cada um dos tempos (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min) nas diferentes concentrações da solução de ATZ tratada (1%, 3%, 10%, 30% e 100%), pelo processo Fenton (FEN) , tendo como fator de resposta o crescimento do hipocótilo das plântulas da *Lactuca sativa* L.

O comprimento do hipocótilo (Figuras 6) mostra que a concentração teve maior influência no crescimento do hipocótilo, juntamente com o tempo indicando que quanto maior o tempo de irradiação maior a influência negativa no alongamento de 10% a 100%. O efeito inibitório se acentua no tempo de 120 min, onde ocorreu a maior inibição com o comprimento mínimo de 2 mm, devido ao maior tempo de irradiação favorecendo a quebra da molécula gerando os fotoprodutos de maior toxicidade em relação a ATZ (CHEN *et al* ;2009).



$$z=17,2695 - 0,0745x - 0,3117y + 0,0005x^2 - 0,0003xy + 0,002y^2$$

Figura 6 - Superfície de Respostas do comprimento do hipocótilo (mm) no processo foto-Fenton solar (FFS) da interação tripla (FFS x tempo x diluição).

Na Tabela 14 é apresentado o teste de média do comprimento do hipocótilo (mm) das plântulas da *Lactuca sativa* L. quando tratada pelo processo Fotólise Solar (FOT).

Tabela 14- Comprimento dos hipocótilos (mm) das plântulas da *Lactuca sativa L.* em cada um dos tempos (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min) nas diferentes concentrações de ATZ (1%, 3%, 10%, 30% e 100%) tratada pelo FOT

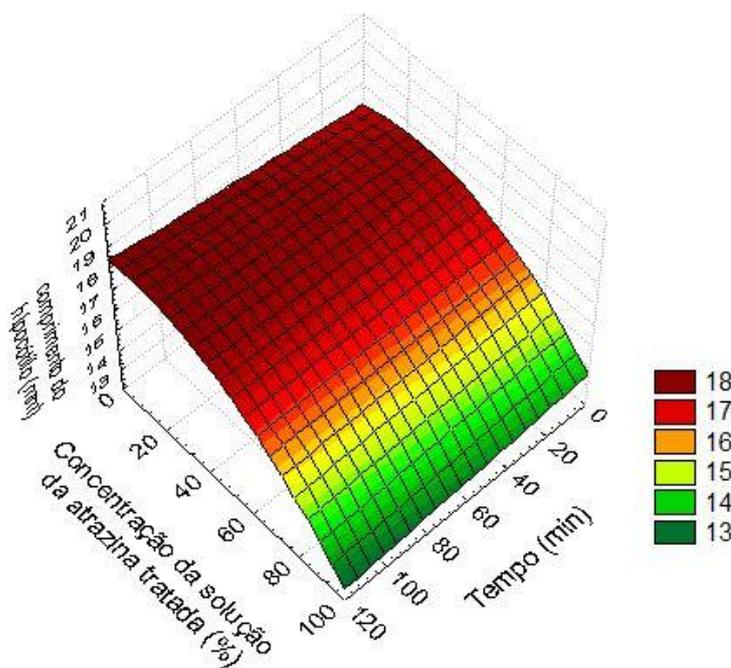
FOT Tempo de Irradiação (min)	Concentração da solução de atrazina tratada (%)				
	1%	3%	10%	30%	100 %
0	17,68 A	16,95 A	15,92 A	17,57 A	15,36 A
2,5.	17,68 A	17,50 A	17,04 AB	17,52 A	13,32 B
5	14,65 AB	16,62 AB	17,78 A	17,79 A	13,71 B
10	16,22 A	15,97 A	13,91 A	13,32 A	4,61 B
20	17,29 A	16,32 AB	16,33 AB	12,44 B	6,43 C
40	16,26 A	16,33 A	15,74A	11,65 B	4,78 C
60	16,17 A	17,02 A	16,00 A	10,35 B	4,92 C
120	16,24 A	13,46 AB	10,80 B	9,58 B	1,19 C

Médias seguidas pela mesma letra na linha não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey, 5% de probabilidade.

Na FOT (Tabela 14) o tempo de irradiação aplicado a solução de ATZ, foi a variável que teve maior efeito no comprimento do hipocótilo. No tempo de 40 min e na concentração de 1%, o comprimento do hipocótilo é estatisticamente igual aos valores dos comprimentos nas concentrações de 3%, 10% e 30%, incluindo a solução sem diluição (100%).

Os efeitos dos tratamentos podem ser visualizados por meio da superfície de respostas (Figura 7) em cada um dos tempos (0; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60 e 120 min.) nas diferentes concentrações da ATZ (1%, 3%, 10%, 30% e 100%) tratada pelo processo Fotólise solar (FOT) tendo como fator de resposta o crescimento do hipocótilo das plântulas da *Lactuca sativa L.*

Na FOT o tempo teve efeito significativo no alongamento do hipocótilo das plântulas. Observa-se que a partir da concentração de 80% (Figura 7) inicia o processo de inibição com uma pequena diminuição do alongamento atingindo o comprimento mínimo de 13 mm no tempo de 120 min.



$$z=17,0513+ 0,0108x + 0,0369y+ 2,6837e-6x^2-0,0002xy - 0,0007y^2$$

Figura 7- Superfície de Respostas do comprimento do hipocótilo (mm) no processo fotólise (FOT) da interação tripla (FOT x tempo x diluição).

A solução de ATZ tratada pela FOT não inibiu significativamente o comprimento do hipocótilo. Durante os 120 min de irradiação ocorreu uma redução de 27,7% no comprimento do hipocótilo quando comparado à solução da ATZ bruta, pois somente a ação da luz não favorece a degradação da ATZ, não formando compostos intermediários (TEIXEIRA; CANELA, 2007) de alta toxicidade. Segundo Chen *et al.* (2009), somente a fotólise não consegue mineralizar e degradar a ATZ devido a estabilidade do anel s-triazine.

4. CONCLUSÕES

Os intermediários formados na degradação da ATZ nos processos Fenton, foto-Fenton apresentaram maior efeito tóxico em relação a solução da ATZ tratada, a ação da irradiação artificial e solar potencializou os processos foto-Fenton artificial e solar, isto pôde ser comprovado pela diminuição significativa do índice de germinação (IG) nas concentrações de 100%.

As maiores concentrações tiveram maior efeito fitotóxico quando comparado a ATZ bruta, indicando que a degradação da ATZ pode ter gerado intermediários com maior toxicidade.

A inibição ocorrida no processo Fenton e foto-Fenton pode ser atribuída a dois fatores: aos possíveis intermediários formados e os reagentes de Fenton podendo ser constatado pelos efeitos positivos no índice de germinação (IG), e no alongamento do hipocótilo das plântulas da *Lactuca sativa L.* obtidos na FOT.

A inibição à germinação das sementes de alface teve maior dependência da concentração da amostra tratada do que o tempo de reação / irradiação.

Os resultados desta pesquisa indicam que a espécie *Lactuca sativa L.* pode se desenvolver em meio parcialmente tóxico, apresentando maior porcentagem de germinação absoluta em soluções mais diluídas.

A solução de ATZ tratada pelo processo FOT foi a que apresentou menor efeito negativo quanto a germinação, crescimento da radícula e do hipocótilo podendo ser atribuído pela ausência do peróxido residual e dos intermediários formados durante a degradação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACERO, J. L., STEMMLER, K.; VON-GUNTER, U. Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: A predictive tool for drinking water treatment. **Environmental Science Technology**, v.34, p.591-597, 2000.

APHA: **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. Baltimore, MD: United Book Press, 1998.

ASAHIDE, C.A et al. Utilização de sementes de alface na avaliação da toxicidade de sais de metais potencialmente tóxicos. In: **52º Congresso Brasileiro de Química**. Química Inovação: Caminho para a sustentabilidade. 14 a 18 de outubro de 2012. Recife-PE.

BOTELHO, C. M.; FONTES, M. M. P.; PALMIERI, M. J. ; LAVIOLA, B. G.; VIEIRA, L. F. A. Efeito do óleo de pinhão-mansão (*Jatropha curcas*) na germinação e crescimento radicular de *Lactuca sativa L.* In: **Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, 16; Encontro Latino Americano de Pós Graduação, 11**, 2011, São José dos Campos- SP. UNIVAP, 2011.

CARMO, Diego Almeida et al. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. **Revista Ambiente & Água- An Interdisciplinary Journal of Applied Science**,v. 8, n. 1, 2013.

CERDEIRA, Antonio L. et al. Lixiviação de Atrazina em solo em área de recarga do Aquífero Guarani. **Revista Brasileira de Herbicidas**,v. 4, n. 2, p. 92 - 101, 2010.

CHAN K.H; CHU, W. Model applications and mechanism study on the degradation of atrazine by Fenton's system. **Journal of Hazardous Materials**, n.118, p. 227–237, 2005.

CHEN,Cheng et al. Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: Products and pathways. **Journal of Hazardous Materials**,v.172, p.675– 684, 2009.

COSTA, Marcus de AF; BRITO, Natilene M.; ARAÚJO, Adriana B. Análise e Degradação de Atrazina por Fotocatálise Heterogênea Utilizando filme de TiO₂: Ag (0, 15% Ag). In: **II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica João Pessoa-PB**, 2007.

CRUZ, Jaqueline Matos et al. Phytotoxicity of Soil Contaminated with Petroleum Derivatives and Biodiesel. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 8, n. 1, p. 49-54, 2013.

CRUZ, N. et al. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water research**, v. 46, n. 6, p. 1947-1957, 2012.

COSTA, C. R et al. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31 - n. 7, 2008.

DURÁN, A. et al. Solar photo degradation of synthetic apple juice waste water: Process optimization and operational cost study. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.107,p 307–315 ,dez. 2012.

FERREIRA, Célia Regina Roncato Penteado Tavares; VEGRO,Celso Luis Rodrigues ; CAMARGO ,Maria de Lourdes Barros . Análises e Indicadores do Agronegócio. **Instituto de Economia Agrícola**. v. 6, n. 8, agosto, 2011.Disponível em:< <http://www.iea.sp.gov.br>>.Acesso em 03 jan. 2013

GARCIA, Juliana C. et al. Evolutive follow-up of the photocatalytic degradation of real textile effluents in TiO₂ and TiO₂/H₂O₂ systems and their toxic effects on *Lactuca sativa* seedlings. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 9, p. 1589-1597, 2009.

GINOS, Andreas; MANIOS, Thrassyvoulos; MANTZAVINOS, Dionissios. Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, n. 1, p. 135-142, nov. 2006.

HERMOSILLA, Daphne., CORTIJO, Manuel, HUANG, C.P. The role of iron on the degradation and 386 mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton 387 processes. **Chemical Engineering Journal** , v 155, n. 3, p. 637-646, 2009.

IBAMA. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil.Uma abordagem ambiental.**Disponível em:<http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/produtos_agrotóxicos_comercializados-Brasil_2009.pdf>.Acesso em:14 abr.2013.

KATSUMATA Hideyuki et al. Photo-Fenton degradation of alachlor in the presence of citrate solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology Chemistry**, v. 180, p. 38–45, 2006.

KUMMEROVÁ, Marie; KMENTOVÁ, Eva. Photoinduced toxicity of fluoranthene on germination and early development of plant seedling.**Chemosphere**, v. 56, n. 4, p. 387-393, 2004.

LAPERTOT, Milena et al. Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 186, n. 1, p. 34-40, 2007.

LUNA, Mark Daniel G. et al. Kinetics of acetaminophen degradation by Fenton oxidation in a fluidized-bed reactor. **Chemosphere**, v. 90, n. 4, p. 1444-1448, 2013
MACHADO, Antonio Eduardo da Hora et al.Solar photo-Fenton treatment of chip board production waste water.**Solar Energy**, n. 77, p. 583–589, 2004.

MANENTI, Diego Ricieri et al. Otimização do processo foto-Fenton utilizando irradiação artificial 397 na degradação do efluente têxtil sintético. **Engevista**, n. 12, p. 22-32, 2010.

MASELLI, Bianca S. A. et al. Fitotoxicidade de efluentes brutos e tratados provenientes da produção de medicamentos veterinários. **XII Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia**, 25 a 28 de setembro de 2012, Porto de Galinhas-PE.

MILLIOLI, Valéria S; SÉRVULO, Eliana Flávia; SOBRA, Luis Gonzaga S.Biorremediação de Solo Contaminado com Óleo Cru: Avaliação da Adição de Raminolípídeo quanto à Toxicidade e a eficiência de Biodegradação. In: **4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, 21 a 24 de outubro de 2007, Campinas-SP.

MÓDENES, A. N. et al. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. **Journal of Environmental Management**, v. 104, p. 1-8, 2012.

MONTEAGUDO, J. M. et al. Optimization of the mineralization of a mixture of phenolic pollutants under a ferrioxalate-induced solar photo-Fenton process. **Journal of hazardous materials**, v. 185, n. 1, p. 131-139, 2011.

MOREIRA, Josino Costa, et al. **Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso**. Ciência saúde coletiva, vol.17, n.6, p. 1557-1568, 2012.

NOGUEIRA, Raquel F. Pupo et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v.30, n.2, p. 400-408, jan.2007.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review. **Science of The Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141– 4166, set.2011.

PALÁCIO Soraya M. et al. Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 1, p. 330-337, 2009.

PALÁCIO, Soraya Moreno et al. Estudo da toxicidade de efluente têxtil tratado por foto-fenton artificial utilizando as espécies *Lactuca sativa* e *artemia salina*. **ENGEVISTA**, v. 14, n. 2, 2012.

PEREIRA, Samanta Vieira. **Degradação da Atrazina pelo processo UV/H₂O₂ e ozônio, identificação dos intermediários e avaliação estrogênica**. Rio de Janeiro, 2011.168 p.Tese de Doutorado em Engenharia Química- Universidade Federal do Rio de Janeiro-RJ,2011.

RIBEIRO de Oliveira, Luciene et al. Fitotoxicidade de extratos foliares de barbatimão [*Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville] em bioensaio com alface. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 10, n. 2, p. 220-225, 2012.

RIVAS , F. J.et al. Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n.3 p. 407-414,.2008.

SÁNCHEZ PÉREZ José Antonio et al. Economic evaluation of a combined photo-Fenton/MBR process using pesticides as model pollutant. **Factors Affecting Cost**, v 244, p.195-203, 2013.

SANTANA, Henrique ;BONÂNCEA,Carlos Eduardo; TAKASHIMA,Keiko. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 807-811. 2003.

SOBRERO Maria Cecília; RONCO Alícia. **Ensayo de toxicidad aguda con semillas de Lechuga (*Lactuca sativa* L)**. México: IMTA, cap. 4, 2004, p71-80.

TEIXEIRA Silvio César Godinho; CANELA Maria Cristina. Degradação do pesticida Padron por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. **Química Nova**. v.30 n.8,p.1830-1834, 2007.

TATIBANA, Letícia Tiemi et al. Avaliação da ação de extratos alcoólicos de chomelia obtusa na germinação e crescimento de plântulas de alface (*Lactuca sativa*

L.)...**Anais do Encontro Internacional de Produção Científica CESUMAR**, 27 a 30 de outubro de 2009. Maringa – PR.

TORRADES, F. et al. Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions. **Solar Energy**, v.77, p.573-581, 2004.

VALERIO, M. E.; GARCÍA, J. F.; PEINADO, F. M. Determination of phytotoxicity of soluble elements in soils, based on a bioassay with lettuce (*Lactuca sativa* L.). In: **Science of the Total Environment**, v.378, p. 63-66, 2007

VERA, Ysrael Marrero et al. Atrazine degradation by in situ electrochemically generated ozone. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n.3 ,p. 691-697.dez.2009

XU, Lei et al. Photocatalytic degradation of atrazine by $H_3PW_{12}O_{40}/Ag-TiO_2$: Kinetics, mechanism and degradation pathways. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, p.174-182, 2013.

ZAPATA, A. et al. Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, p. 448-454, 2009.

CONCLUSÕES GERAIS

Os resultados obtidos neste estudo mostraram que entre processos oxidativos avançados (Fenton, foto-Fenton artificial, fotólise artificial e UV/H₂O₂) utilizados no tratamento de água contaminada com ATZ, o processo foto-Fenton artificial (FFA) foi o mais eficiente reduzindo o COD em 51,64% em 60 min de irradiação.

Na cinética de degradação da ATZ os processos foto-Fenton artificial (FFA) e solar (FFS) apresentaram maior eficiência quanto à redução e mineralização da ATZ em água comparado aos processos Fenton (FEN) e fotólise solar (FOT) durante 120 min de reação.

Os resultados indicaram que o processo FEN é melhorado pela ação da irradiação, pois em 120 min de reação o carbono orgânico dissolvido (COD) reduziu em 45,67% e a ATZ reduziu em 98%, enquanto o FFA e FFS nas mesmas condições reduziu o COD em 69,12% e 61,43% respectivamente. Para a ATZ presente na água em apenas 40 min de irradiação reduziu a 99% no FFA e 97,25% no FFS.

Os valores inferiores obtidos quanto à remoção do COD (15,08%), e da concentração da ATZ (40%) na FOT artificial mostraram que somente a irradiação não favorece a formação de oxidantes, tornando um processo mais lento.

Durante o processo de degradação é possível que tenha ocorrido a formação de dos compostos intermediários comprovados por dois fatores: a presença do COD residual e aos efeitos fitotóxicos comprovados durante o teste de fitotoxicidade quando as sementes da *Lactuca sativa* L. foram expostas a ATZ tratada. Apesar dos tratamentos FFA e FFS terem sido os mais eficientes quanto a redução e mineralização da ATZ, estes obtiveram maior efeito fitotóxico, comprovado pela diminuição significativa do índice de germinação (IG) nas concentrações de 100%, nos primeiros minutos de irradiação no processo chegando a inibição total aos 120 minutos de irradiação.

Em todos os processos as maiores concentrações da ATZ tratada tiveram mais efeito fitotóxico inibindo o índice de germinação (IG), o crescimento da raiz e o alongamento do hipocótilo das plântulas, constatando que os efeitos fitotóxicos foram mais dependentes da concentração do que o tempo de reação.

Apesar da eficiência da redução da concentração da ATZ nos processos, não atingiram os valores máximos permissíveis de $2\mu\text{gL}^{-1}$ estabelecidos pela OMS (2004) e (CONAMA) 2011.

Os processos avaliados nesta pesquisa se apresentaram como uma alternativa para aplicação em escala industrial no tratamento de efluentes gerados pelas indústrias fabricantes de agrotóxicos ou em recicladoras de embalagens de agrotóxicos devido à redução significativa da ATZ em água.

É uma metodologia simples que elimina com eficiência o poluente do meio, por utilizar reagentes acessíveis e uma forma de energia limpa, podendo substituir os tratamentos convencionais em que utilizam somente os processos químicos, transferindo o contaminante de fase e não o destruindo, além do que no processo foto-Fenton artificial há a alternativa de substituir a irradiação artificial pela luz solar, reduzindo assim o custo, principalmente em países tropicais.

Independente do processo FFA, FEN, FFS e FOT sugere-se que seja aplicado mais estudos de otimização, a fim de alcançar maiores reduções da concentração da ATZ, podendo integrar processos de tratamentos complementares, como alternativa para os possíveis compostos intermediários formados durante o processo de degradação, podendo ser aplicado em diversas matrizes de efluentes de diferentes atividades industriais, de carga orgânica elevada tais como de curtume, cervejaria, têxtil, chorrume de aterro sanitário entre outros.