

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ – UNIOESTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS – CAMPUS CASCAVEL
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

**DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA UTILIZANDO OS PROCESSOS FOTO-
FENTON SOLAR E FENTON**

CAMILA FITTIPALDI CORRÊA

Cascavel – Paraná – Brasil

Julho – 2017

CAMILA FITTIPALDI CORRÊA

**DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA UTILIZANDO OS PROCESSOS FOTO-
FENTON SOLAR E FENTON**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientadora: Dr^a. Maria Hermínia Ferreira Tavares

Coorientadora: Dr^a. Edneia Santos de Oliveira Lourenço

Coorientador: Dr. Ralpho Rinaldo dos Reis

Cascavel – Paraná – Brasil

Julho – 2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

C841d

Corrêa, Camila Fittipaldi

Degradação do herbicida Atrazina utilizando os processos foto-Fenton solar e Fenton. / Camila Fittipaldi Corrêa. Cascavel, 2017.
56 f.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Hermínia Ferreira Tavares
Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Edneia Santos de Oliveira Lourenço
Coorientador: Prof. Dr. Ralpo Rinaldo dos Reis

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná,
Campus de Cascavel, 2017
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola

1. Saneamento ambiental. 2. Pesticidas. I. Tavares, Maria Hermínia
Ferreira. II. Lourenço, Edneia Santos de Oliveira. III. Reis, Ralpo Rinaldo
dos. IV. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. IV. Título.

CDD 20.ed. 628
CIP-NBR 12899

Ficha catalográfica elaborada por Helena Soterio Beijo – CRB 9^ª/965

CAMILA FITTIPALDI CORRÊA

Degradação do Herbicida Atrazina Utilizando os Processos Foto-Fenton Solar e Fenton


Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestra em Engenharia Agrícola, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, linha de pesquisa Saneamento Ambiental, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:


Orientador(a) - Maria Herminia Ferreira Tavares

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)


Priscila Ferri

União Dinâmica de Faculdades Cataratas


Divair Christ

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Cascavel (UNIOESTE)

Cascavel, 17 de julho de 2017

BIOGRAFIA

Camila Fittipaldi Corrêa, nascida em 24 de fevereiro de 1990, na cidade de Foz do Iguaçu - PR. Concluiu, em 2012, o curso de Engenharia Ambiental pela Faculdade Dinâmica das Cataratas (UDC), campus de Foz do Iguaçu – PR. Concluiu, em 2015, a especialização em Gestão Ambiental em Municípios pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Medianeira – PR. No ano de 2015, ingressou no programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, nível Mestrado, pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE).

CITAÇÕES

“A água cristalina que corre nos rios e regatos não é simplesmente água, mas também representa o sangue de nossos antepassados. O murmúrio da água é a voz de meus ancestrais. Os rios são nossos irmãos, saciam nossa sede, alimentam nossas crianças. O homem branco deve dar aos rios a bondade que dedicaria a qualquer irmão”.

(Chefe indígena Seattle – 1854)

DEDICATÓRIA

“A Deus, pela vida e pela oportunidade de mais uma conquista. Aos meus pais, Paulo e Sabrina, à minha irmã Amanda, à minha tia Sandra, por todo amor e apoio. À minha avó Manoela, exemplo, de luta, fé e amor”. dedico...

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, saúde, sabedoria e discernimento para supera cada obstáculo encontrado no caminho.

A todos da minha família pelo carinho, incentivo e compreensão durante toda minha vida.

À minha orientadora, Doutora Maria Hermínia Ferreira Tavares, pelas orientações ao longo do desenvolvimento da pesquisa, pela compreensão e confiança em mim.

À minha coorientadora, Doutora Edneia Santos de Oliveira Lourenço, por toda colaboração.

À Doutora Priscila Ferri Coldebella, pelos conhecimentos compartilhados e pelas palavras de incentivo.

Ao Doutor Divair Christ, pelos valiosos conselhos em relação ao planejamento e execução do programa Estatística.

À Doutora Sílvia Coelho, pelo incentivo e conhecimentos compartilhados.

À minha amiga Gabrielle Bortolini de Oliveira, que aceitou mais esse desafio e percorreu esse caminho durante um tempo ao meu lado e me apoiou mesmo nos momentos em que estava longe.

A todos do corpo docente do programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola que contribuíram na minha formação.

À Capes, por todo o apoio financeiro.

Muito obrigada!

DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA UTILIZANDO OS PROCESSOS FOTO-FENTON SOLAR E FENTON

O crescimento populacional vem influenciando o aumento do consumo dos produtos agrícolas e, portanto, há maior consumo de agroquímicos. A lavagem dos pulverizadores utilizados nas aplicações de agroquímicos ocasiona a geração de efluentes altamente tóxicos, os quais necessitam de tratamento. Assim esta pesquisa teve como objetivos investigar os efeitos dos parâmetros operacionais do processo Fenton e a eficiência dos processos foto-Fenton solar e Fenton na degradação do herbicida atrazina. A pesquisa foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa, foi proposto um delineamento composto central rotacional (DCCR) 2^2 contendo 3 pontos centrais e 4 axiais para o processo Fenton, com dois fatores: as concentrações de Fe^{2+} (2,95; 5; 10; 15; 17,05 mg L^{-1}) e de H_2O_2 (29,5; 50; 100; 150 e 170,5 mg L^{-1}), cujo fator resposta foi a degradação da atrazina. As condições ótimas encontradas foram de $\text{Fe}^{2+} = 17,05 \text{ mg L}^{-1}$ e de $\text{H}_2\text{O}_2 = 128 \text{ mg L}^{-1}$, e a máxima degradação encontrada foi de 91,00% nos testes de validação. Na segunda etapa, foram realizados testes cinéticos utilizando as melhores condições operacionais obtidas no DCCR. A cinética foi investigada e alcançou reduções de 91,76 e 99,14%, respectivamente, nos processos Fenton e foto-Fenton solar, para os tempos reacionais de 30 e de 6 minutos. Foi também observado comportamento de pseudo-primeira ordem. Apesar da eficiente degradação da atrazina, os resultados indicaram que não foram atingidos os valores estabelecidos como máximo permitido de 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de atrazina pela resolução Conama 357/2005 (legislação brasileira vigente). Portanto, pode-se concluir que os processos são promissores na degradação da atrazina e poderão ser incorporados pelos agricultores como processos de polimento, como parte dos sistemas para o tratamento dos seus efluentes contaminados.

Palavras-Chave: DCCR; pesticidas; tratamento de efluentes.

ATRAZINE DEGRADATION BY PHOTO-FENTON SOLAR AND FENTON PROCESSES

The population development has affected the consumption increase in agricultural products, which leads to higher agrochemicals consumption. Thus, sprayers washing used in crops during agrochemicals applications has generated highly toxic effluents, consequently there is a great treatment need. Therefore, this research aims at investigating the effects of Fenton process parameters and the efficiency of photo-Fenton and Fenton processes on atrazine herbicide degradation. During this trial two steps were carried out. In the first step, a 2^2 central *composite* rotational design (CCRD) containing 3 central and 4 axial points for the Fenton process was proposed, with two factors: concentrations of Fe^{2+} (2.95, 5, 10, 15, 17.05 mg L^{-1}) and H_2O_2 (29.5, 50, 100, 150 and 170.5 mg L^{-1}), whose response factor was atrazine degradation. The obtained optimum conditions were $\text{Fe}^{2+} = 17.05 \text{ mg L}^{-1}$ and $\text{H}_2\text{O}_2 = 128 \text{ mg L}^{-1}$, and the maximum degradation was 91.00% in the validation tests. In the second step, kinetic tests were carried out using the best optimum operation conditions obtained at CCRD. The kinetics was investigated, and it reached reductions of 91.76 and 99.14%, respectively, in the Fenton and solar photo-Fenton processes, for a reaction times of 30 and 6 minutes. The behavior of pseudo-first order was observed. Although of the efficient degradation of atrazine, the results have indicated that the established values such as 2.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ of maximum allowed atrazine were not reached by CONAMA 357/2005 (the current Brazilian legislation). Finally, it can be concluded that the processes are promising in atrazine degradation and should be incorporated by farmers as part of the systems for the treatment of their contaminated effluents.

Keywords: CCDR; pesticides; effluent treatment.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	2
2.1 Objetivo geral.....	2
2.2 Objetivos específicos	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 Evolução da Agricultura	3
3.2 Agroquímicos.....	3
3.2.1 Herbicida atrazina e sua persistência na água e no solo	5
3.2.2 Efeitos toxicológicos dos agroquímicos nos humanos e nos animais.....	7
3.2.3 Efluente gerado na lavagem dos pulverizadores.....	7
3.3 Legislação Ambiental.....	9
3.4 Processos oxidativos avançados (POAs).....	9
3.4.1 Processo Fenton (H_2O_2/Fe^{2+})	12
3.4.2 Processo foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$)	12
3.5 Fatores que interferem nas reações Fenton e foto-Fenton.....	14
3.5.1 Influência do pH inicial	14
3.5.2 Concentração de peróxido de hidrogênio.....	15
3.5.3 Concentração de íons ferrosos	15
3.5.4 Radiação ultravioleta	16
3.5.5 Delineamento composto central rotacional (DCCR)	16
3.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	17
4 ARTIGOS	24
4.1 Artigo 1. Determinação das condições operacionais do processo Fenton na degradação do herbicida atrazina.....	24
4.1.1 Introdução.....	25
4.1.2 Material e métodos	26

4.1.2.1 Local de estudo.....	26
4.1.2.2 Preparo do efluente sintético do herbicida atrazina	26
4.1.2.3 Preparo do reator.....	27
4.1.2.5 Análise estatística	28
4.1.2.6 Determinações analíticas no processo de degradação por Fenton	29
4.1.2.6.1 pH.....	29
4.1.2.6.2 Análise da degradação do herbicida Atrazina	29
4.1.2.6.3 H ₂ O ₂	30
4.1.2.6.4 Ferro total	30
4.1.2.6.5 Coleta e preparo das amostras para análise.....	31
4.1.3 Resultados e discussão	31
4.1.3.1 Determinação do consumo de H ₂ O ₂ e ferro total.....	37
4.1.4 Conclusões	37
4.1.5 Referências bibliográficas	37
4.2 Artigo 2. Estudo da cinética de degradação da atrazina utilizando os processos Fenton e foto-Fenton solar.....	41
4.2.1 Introdução.....	42
4.2.2 Material e métodos	44
4.2.2.1 Local de estudo.....	44
4.2.2.2 Preparo do efluente	44
4.2.2.3 Estudo cinético da degradação da atrazina utilizando Fenton e foto-Fenton solar ...	44
4.2.2.3.1 pH.....	47
4.2.2.3.2 Análise da atrazina	47
4.2.2.3.3 Ferro total	47
4.2.2.3.4 Peróxido de hidrogênio	47
4.2.3 Resultados e discussões	48
4.2.3.1 Consumos de H ₂ O ₂ e ferro total.....	50
4.2.4 Conclusões	50
4.2.5 Referências bibliográficas	51
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Parâmetros físico-químicos da atrazina	6
Tabela 2 Potencial redox de alguns agentes oxidantes	11
Tabela 3 Vantagens e desvantagens do processo foto-Fenton.....	13

Artigo 1

Tabela 1 Níveis dos fatores no processo Fenton	28
Tabela 2 Resultados da eficiência da degradação de Atrazina em (%).....	31
Tabela 3 Resumo da ANOVA ao nível de confiança de 95% ($p < 5\%$)	34
Tabela 4 Resultados da validação da melhor condição operacional	36

Artigo 2

Tabela 1 Cinética de degradação da atrazina	49
---	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Fórmula estrutural da atrazina	5
Figura 2 Fluxograma da classificação dos POAs	10
Figura 3 Dois fatores (a) $k = 2$ e $\alpha = 1$, 414, e três fatores (b) $k = 3$ e $\alpha = 1$, 682.	17

Artigo 1

Figura 1 Fórmula estrutural da atrazina	25
Figura 2 Sistema para montagem dos reatores para o tratamento de Fenton.....	27
Figura 3 Curva de calibração da atrazina.....	30
Figura 4 Gráfico de efeito dos fatores na degradação de atrazina via processo de Fenton..	32
Figura 5 Gráfico de Pareto do planejamento experimental na degradação da atrazina.....	33
Figura 6 Superfície de resposta em relação à degradação da atrazina em função dos fatores Fe^{2+} e H_2O_2	34
Figura 7 Valores previstos (y) em função dos valores observados (x) para a degradação de atrazina através do processo Fenton	35
Figura 8 Perfis para valores previstos e desejabilidade para degradação da atrazina.	35

Artigo 2

Figura 1 Sistema para montagem dos reatores para o tratamento de Fenton.....	46
Figura 2 Sistema para montagem dos reatores para o tratamento de foto-Fenton solar	46
Figura 3 Representação gráfica do decaimento da concentração de atrazina sob as seguintes condições: $H_2O_2 = 128 \text{ mg L}^{-1}$; $Fe^{2+} = 17,05 \text{ mg L}^{-1}$; $pH = 3,0$	48

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ATZ – Atrazina

CDET – 4-acetoamido-2-cloro-6-etilamino-s-triazina

CDIT – 4-acetoamido-2-cloro-6-isopropilalamino-s-triazina

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CO₂ – Dióxido de carbono

DEA – Deetilatrazina

DEDIA – Deetilisopropilatrazina

DIA – Deisopropilatrazina

F – Fenton

Fe²⁺ – Íon ferroso

Fe³⁺ – Íon férrico

FF – foto-Fenton

FFA – foto-Fenton artificial

FFS – foto-Fenton solar

HÁ – Hidroxiatrazina

H_c – Constante de Henry

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio

mgL⁻¹ – Miligramas por litro

min – Minuto

NaOH – Hidróxido de Sódio

K₂S₂O₈ – Persulfato de potássio

K_{oc} – Coeficiente de partição ao carbono orgânico

K_{ow} – Coeficiente de partição octanol-água

O₃ – Ozônio

•OH – Radical hidroxila

OMC – Organização Mundial do Comércio

pH – Potencial hidrogeniônico

POA – Processos oxidativos avançados

POR – Parâmetros operacionais do reator

ppb – Partes por bilhão

ppm – Partes por milhão

S – Solubilidade em água

t^{1/2} – Tempo de meia-vida

TiO₂ – Dióxido de titânio

UV – Radiação ultravioleta

Vp – Pressão de vapor

ZnO – Óxido de zinco

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional influencia diretamente na demanda por produtos agrícolas, pois aumenta tanto as áreas destinadas à produção como a necessidade de se obter uma colheita satisfatória em termos de quantidade e qualidade. Para que isso seja possível, são aplicadas elevadas quantidades de produtos agroquímicos. Conseqüentemente, o Brasil é considerado um dos maiores consumidores de herbicidas do mundo. A atrazina está entre eles, e possui classificação toxicológica III – medianamente tóxica (ANVISA, 2016), empregada principalmente no controle de ervas daninhas em plantações de culturas de cana-de-açúcar e milho.

Utilizam-se pulverizadores para a aplicação da atrazina, para os quais, após o uso, torna-se necessária a realização da tríplice lavagem. Todavia, todos os componentes do pulverizador, tais como tanque, bomba, mangueiras e bicos, devem ser bem limpos. A limpeza deve ser realizada fora de áreas com risco de contaminação ambiental, ou seja, longe dos corpos d'água. Sabe-se que não há fiscalização efetiva que assegure a destinação adequada de efluentes, que possuem características poluentes complexas (COUTINHO; CORDEIRO, 2004).

Efluentes das sobras das pulverizações, juntamente com os da lavagem, quando descartados diretamente no meio ambiente, representam riscos de contaminação, com efeitos ecotoxicológicos, pois afetam a qualidade e o poder de depuração dos recursos hídricos e apresentam riscos à saúde dos seres humanos, o que faz com que o estudo de novos sistemas de tratamento seja extremamente importante.

Novos processos vêm sendo estudados para que sejam empregados na degradação de poluentes: entre eles destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs). São processos de oxidação que geram radicais altamente oxidantes em quantidades suficientes, capazes de provocar a mineralização da matéria orgânica presente em água em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos. A partir de um levantamento bibliográfico, é possível encontrar inúmeras pesquisas que utilizam os POAs no tratamento de efluentes, tais como: degradação do herbicida atrazina (CHAN; CHU, 2003); efluente farmacêutico (TEKIN et al., 2006); atrazina (VERA et al., 2007); inseticidas organofosforados (ACERO et al., 2008); herbicidas 2,4-D e atrazina (JIMÉNEZ et al., 2011); inseticida abamectina (MATOS et al., 2014); fenol em água (SUZUKI et al., 2015) e herbicida 2,4-D em água (CONTE et al., 2016).

Dentre os POAs destacam-se o foto-Fenton solar e Fenton, os quais consistem basicamente na formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), com elevado potencial de oxidação. São aplicados como ferramentas para o tratamento de efluentes contaminados por herbicidas.

Assim, surge a necessidade do desenvolvimento de tratamentos eficientes, com custo baixo e fácil aplicação, que possam ser incorporados como parte dos sistemas para o tratamento dos efluentes da atrazina.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo desta pesquisa foi investigar os efeitos dos parâmetros operacionais do processo Fenton e avaliar a eficiência dos processos foto-Fenton solar e Fenton em escala laboratorial na degradação do herbicida atrazina em água.

2.2 Objetivos específicos

- Investigar o efeito de diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons ferrosos (Fe^{2+}) no tratamento;
- Estudar a cinética de degradação dos processos Fenton e foto-Fenton solar na degradação do herbicida atrazina.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Evolução da Agricultura

Desde 1950, década em que ocorreu a Revolução Verde, o processo de produção agrícola vem sofrendo drásticas mudanças, com a inclusão de novas tecnologias, visando ao controle de doenças e ao aumento de produtividade (MMA, 2016).

O Brasil vem se destacando fortemente na produção agrícola nos últimos anos, já que desempenha papel importante no desenvolvimento da economia do País, sustenta a cadeia produtiva que vai do campo à agroindústria (MARQUES et al., 2006; FELEMA et al., 2013) e é considerado como um dos principais produtores e exportadores de produtos agropecuários no mercado internacional (MAPA, 2014).

O Brasil é o segundo maior exportador de produtos agrícolas e agroalimentares e fica atrás apenas dos Estados Unidos. De acordo com a Organização Mundial do Comércio (OMC), em 2013, as exportações agrícolas do Brasil totalizaram US\$ 89,5 bilhões (FAO, 2015).

A estrutura da produção agropecuária brasileira é concentrada nas culturas de milho, cana-de-açúcar, soja, arroz, café, visto que a produtividade está associada à área plantada como principal determinante do crescimento na produção de grãos (MAPA, 2014).

Um levantamento realizado em março de 2016 revela que a estimativa de produção alcançou 209 milhões de toneladas na safra 2015/16, cujo aumento corresponde a 1,3 milhão de toneladas comparada à safra 2014/2015. O estado do Paraná plantou mais de 9,8 milhões de hectares de grãos, sendo que a plantação de milho segunda safra sofreu aumento de 12,5%, atingindo 2.153,6 mil hectares. De acordo com levantamento realizado em dezembro, a produção de cana-de-açúcar para a safra 2015/16 foi de 658,7 milhões de toneladas e o crescimento foi de 3,8% em relação à safra anterior (CONAB, 2016; CONAB, 2015).

Deve-se ressaltar que a produção agrícola moderna na maioria dos países depende do uso de agroquímicos (JARDIM et al., 2009), visando evitar a perda da produção e garantir maior qualidade e intensificar a produtividade.

3.2 Agroquímicos

O Decreto Federal 4074/2002 define como agroquímicos e afins “produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da

fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento” (BRASIL, 2002).

As principais características dos agroquímicos, determinantes de sua dinâmica na água, no solo e no ar, são (IEH, 2004):

- solubilidade em água (S): refere-se à quantidade que uma substância química tem de se dissolver espontaneamente em água;
- pressão de vapor (Vp): é a pressão parcial de um produto químico em fase gasosa. Ou seja, essa medida apresenta a tendência de evaporação do líquido, quanto maior ela for mais volátil ele será;
- constante de Henry (Hc): descreve a tendência de uma substância química passar da fase aquosa para a gasosa, incluindo a volatilização em solos, água e na atmosfera;
- adsorção em solos/coeficiente de partição ao carbono orgânico (Koc): fornece a tendência de um agroquímico aderir a matéria orgânica presente no solo, ou seja, adsorver no carbono orgânico;
- coeficiente de partição octanol-água (Kow): é a tendência de um produto químico orgânico entre fases orgânicas e aquosas. Substâncias com baixos valores de Kow são consideradas hidrofílicas, dissolvem mais facilmente em água e, assim, têm baixa tendência de adsorção em solos. Já as substâncias com maiores valores de Kow são hidrofóbicas e apresentam maior solubilidade em gordura, lipídeos, solos com maior porcentagem de matéria orgânica;
- tempo de meia-vida ($t_{1/2}$): tempo necessário para que a metade da concentração inicial do agroquímico seja degradado.

Os agroquímicos são substâncias cujos objetivos são prevenir, destruir, repelir ou mitigar qualquer praga, além de poderem ser utilizados como reguladores de planta, desfolhante ou dessecante. Entre os mais comuns encontram-se os herbicidas (OTURAN et al., 2009).

No Paraná, 60% dos agroquímicos empregados são herbicidas. As regiões que mais consomem são 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).

3.2.1 Herbicida atrazina e sua persistência na água e no solo

O herbicida atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina) é utilizado nas culturas de milho, cana-de-açúcar, sorgo, algodão, feijão e abacaxi. No Brasil, é utilizado principalmente no controle de ervas daninhas em plantações de culturas de cana-de-açúcar e milho. Apresenta elevado potencial de lixiviação, lenta reação de hidrólise, baixa pressão de vapor, peso molecular de $215,69 \text{ g mol}^{-1}$ (SANTANA, et al., 2003; VELISEK et al., 2012), com classificação toxicológica III – considerada medianamente tóxica (ANVISA, 2016).

É um produto seletivo, pertencente à família das s-triazinas: em sua estrutura química, contém um anel aromático hexamérico e simétrico, formado por três átomos de carbono e três de nitrogênio em posições alternadas. Atua sobre as espécies susceptíveis pela ligação com a proteína quinona no fotossistema II para inibir o transporte de elétrons na fotossíntese (CAMARGO et al., 2011). Na Figura 1 é apresentada a estrutura química da atrazina.

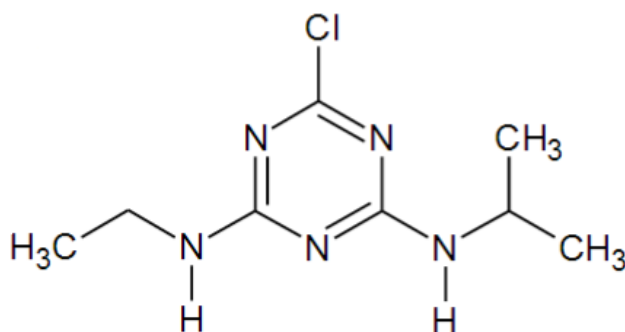


Figura 1 Fórmula estrutural da atrazina (CARMO et al., 2013).

Segundo Hang et al. (2010), um dos grandes problemas relacionados à atrazina é o fato de que, apesar de ser estudada há mais de 50 anos, ainda é difícil chegar a uma compreensão completa de seu comportamento e estabelecer as características determinantes e os períodos com maior vulnerabilidade do meio ambiente ao herbicida.

O uso intenso da atrazina pelos países e sua mobilidade nos solos têm colaborado para que esse herbicida seja comumente detectado em níveis acima do limite permitido em águas de superfície e subterrâneas (ÁVILA et al., 2009). Os limites máximos permitidos para a atrazina em águas para consumo humano são de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ nos Estados Unidos e $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ na Europa (US EPA, 1985; EUROPEAN COMMISSION, 2008).

Já no Brasil, a Resolução Conama 357/2005 estabelece como limite máximo permitido $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de atrazina para águas de consumo humano (BRASIL, 2005). Todavia, uma pequena quantidade da atrazina pode contaminar um grande aquífero. Por exemplo,

dez quilos de atrazina dispersados de maneira uniforme através de um aquífero são suficientes para contaminar 10 milhões de litros de água a um nível de 100 ppb, ou seja, muito além da concentração máxima limite de 2 ppb (UETA et al., 2001).

No Brasil, Armas et al. (2007), em seu estudo sobre a ocorrência de atrazina em águas superficiais e em sedimentos do Rio Corumbataí localizado no estado de São Paulo, observaram concentrações de atrazina com variação de 0,6 a 2,7 µg/L. Na Espanha, Hidelbrandt et al. (2008), em sua pesquisa nas águas do Rio Duero, detectaram em águas superficiais 0,63 µg/L e o resultado para águas subterrâneas foi de 2,46 µg/L. Nos EUA, Hladick et al. (2008) analisaram as águas de uma estação de tratamento e detectaram 77 µg/L de atrazina.

No Brasil, a atrazina é um dos ingredientes ativos mais comercializados. Observa-se que a cada ano a comercialização desse produto aumenta, porém, entre 2009 – 2012, a faixa de venda foi de 10.133,80 a 27.139,56 ton. (IBAMA, 2012). Na Tabela 1, é possível observar as principais características da atrazina.

Tabela 1 Parâmetros físico-químicos da atrazina

Parâmetros	Atrazina
Massa molar	215,69 g mol ⁻¹
Solubilidade em água (20°C)	33 mg L ⁻¹
Pressão de vapor (20°C)	0,04 (mPa)
Constante de Henry (Hc)	2,69 x 10 ⁻⁹ atm m ³ mol ⁻¹
Constante isoelétrica (pKa)	1,68 – 1,71
Coefficiente de partição octonal/água (K _{ow})	2,20 – 2,70
Toxicidade	LD50 oral ratos= 1869 - 3080mg kg ⁻¹

Fonte: Pacáková et al., (1996); Loos; Niesser (1999); Javaroni et al.,(1999).

A adsorção é responsável pela ligação dos agroquímicos no solo, influenciando nos processos de transporte por lixiviação, escoamento superficial e volatilização. É fator preponderante na disponibilidade desses compostos químicos, uma vez que a maior ou menor adsorção define seus efeitos ecotoxicológicos, toxicológicos e a capacidade de biodegradação (CORREIA et al., 2007).

A degradação da atrazina por ação química ou biológica resulta em alguns outros subprodutos observados em estudos realizados por Acero et al. (2000). Isso comprova que, na degradação da atrazina via processos que envolvem (•OH), há a formação de uma série de subprodutos, e os principais são: Hidróxiatrazina (HA), Deisopropilatrazina (DIA), Deetilatrastina (DEA), Deetilisopropilatrazina (DEDIA), 4-acetoamido-2-cloro-6-etilamino-s-triazina (CDET), 4-acetoamido-2-cloro-6-isopropilalaminos-triazina (CDIT), entre outros.

3.2.2 Efeitos toxicológicos dos agroquímicos nos humanos e nos animais

Mckinlay et al. (2008) avaliaram os riscos dos agroquímicos desreguladores endócrinos, pois vários deles são considerados suspeitos de ocasionar efeitos em doses muito abaixo das que são encontradas por avaliações de riscos.

Muitas espécies de animais, tais como aves e peixes, já foram afetadas e sofrem com disfunção da tireoide; diminuição da fertilidade de aves, peixes, crustáceos e mamíferos; diminuição do sucesso da incubação em aves, peixes e tartarugas; graves deformidades de nascimento em aves, peixes e tartarugas; anormalidades metabólicas em aves, peixes e mamíferos; anormalidades de comportamento em aves; desmasculinização e feminilização de peixes, aves e mamíferos machos; desfeminização e masculinização de peixes e aves fêmeas; e o perigo para os sistemas imunológicos de aves e mamíferos. Os desreguladores endócrinos podem colocar em perigo a sobrevivência de espécies inteiras e, possivelmente, a longo prazo, da própria espécie humana (SANTAMARTA, 2001).

Os agroquímicos causam efeitos adversos, sendo os principais deles dores de cabeça, efeitos neurológicos ou psicológicos, dificuldades na respiração, irritação de pele e mucosas, doenças de pele, efeitos sobre o sistema imunológico, câncer e efeitos reprodutivos. A manifestação destes efeitos depende do tipo de agroquímico, da dose e duração de exposição. Foram pesquisadas as consequências que a exposição a agroquímicos pode causar sobre o ciclo ovariano, os efeitos toxicológicos e as configurações epidemiológicas (BRETVELD et al., 2006).

Além dos efeitos sobre o sistema reprodutor feminino, ocorrem também efeitos sobre a reprodução masculina tais como, má formação do sistema reprodutor, inversão de sexo, problemas com os espermatozoides em quantidade e qualidade. Também existe a incidência de cânceres (testicular, de próstata, endométrio, ovário, tireoide, mama (ambos sexos) (PILLIÈRE, 2005).

Na década de 1980, a atrazina foi considerada como possível carcinógeno humano. Posteriormente, foi considerada como desregulador endócrino, cujos efeitos tóxicos foram extensivamente estudados nos humanos e nos animais (CIMINO-REALE et al., 2008). Além da persistência, devido principalmente a sua estabilidade química, baixa solubilidade em água e elevada lipofilicidade, é facilmente bioacumulada (GHISELLI; JARDIM, 2007).

3.2.3 Efluente gerado na lavagem dos pulverizadores

O crescimento populacional acentuado e o aumento da produção agrícola têm proporcionado maior poluição do meio ambiente, sobretudo em se considerando grandes volumes de resíduos domésticos, industriais e agrícolas, os quais, quando tratados e

dispostos de maneira inadequada, apresentam elevado potencial poluente (DURIGAN et al., 2012).

Algumas das razões para que o tratamento de efluentes seja colocado como última alternativa são: custos de tratamento elevado, compostos que geralmente estão presentes como misturas. Tal fato, na maioria das vezes, dificulta a caracterização dos resíduos e os tratamentos são constituídos por substâncias recalcitrantes, de difícil degradação, e tóxicas, as quais inviabilizam os tratamentos biológicos. Além dessas dificuldades, muitas vezes os efluentes são gerados por processos que não têm repetibilidade, dependendo do que esteja sendo produzido (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

De acordo com a ANDAV (2000), o volume da calda para a aplicação deve ser calculado adequadamente para que se evitem grandes sobras no final da jornada de trabalho. Se houver sobras da calda, mesmo em pequeno volume no tanque do pulverizador, deve-se realizar a diluição em água e aplicar nas bordaduras da área tratada ou nos carregadores. Se o produto em questão for um herbicida, o repasse em áreas tratadas poderá causar fitotoxicidade e deve ser evitado.

Recomenda-se a realização da tríplice lavagem nos pulverizadores, o que corresponde a três lavagens sequenciais no tanque e demais equipamentos utilizados, após o uso, para se evitar que o herbicida resseque e fique aderido às paredes dos pulverizadores. A limpeza deve ser realizada fora de áreas, pois há risco de contaminação ambiental das áreas de nascentes e mananciais. Ainda não existe fiscalização efetiva que assegure a destinação adequada desses efluentes (COUTINHO; CORDEIRO, 2004).

Comumente, a lavagem dos pulverizadores gera grandes volumes de água contaminada, resíduo esse que não apresenta aplicação relevante. Os fornecedores de produtos agrícolas recomendam o tratamento do efluente, mas grande parte é descartado diretamente no meio ambiente sem tratamento adequado, o que resulta na biocumulação desses poluentes no meio ambiente (OTURAN et al., 2009).

Pesquisas realizadas por Hattab e Ghaly (2012) revelam que, após a aplicação, os resíduos dos herbicidas removidos na lavagem com água resultam em um efluente com elevado residual tóxico, que se torna um problema no que tange à eliminação desses para inúmeros agricultores. As águas residuais são descartadas de várias maneiras: descarte na lavoura; em fossas plásticas, de concreto ou diretamente no solo; aterros e leito de evaporação. Essas práticas de eliminação não são seguras e, com o escoamento superficial atingirá os corpos d'água, porém com a infiltração deste tipo de efluente no solo, poderá chegar às águas subterrâneas.

De acordo com o Decreto 3179/1999, a descarga dos efluentes resultantes da lavagem dos pulverizadores no meio ambiente é crime ambiental inafiançável, pois não pode ser lançado sem tratamento de descontaminação adequado (BRASIL, 1999).

3.3 Legislação Ambiental

A Constituição da República Federativa do Brasil, no Art. 225 do capítulo VI, define que “todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações” (BRASIL, 1988).

A Resolução CONAMA 430/2011 em seu Art. 3º dispõe que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis. De acordo com Art. 27º, as fontes potencial ou efetivamente poluidoras dos recursos hídricos deverão buscar práticas de gestão de efluentes com vistas ao uso eficiente da água, à aplicação de técnicas para redução da geração e à melhoria da qualidade de efluentes gerados e, sempre que possível e adequado, deve-se proceder a reutilização (BRASIL, 2011).

A Resolução CONAMA 357/2005, complementada pela Resolução 430/2011, estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes de Classe 2. Estabelece como valor máximo para pH 6,0 - 9,0 e ferro solúvel 15 mg L⁻¹ para o lançamento de resíduos em corpos d'água (BRASIL, 2005).

A crescente conscientização dos riscos à saúde humana e a necessidade de conservar os recursos naturais vêm motivando esforços para que se minimizem os problemas causados pela contaminação. Como exemplos podem ser citadas, a imposição de legislações mais restritivas, que visam reduzir a quantidade e toxicidade das emissões, reciclagem e reuso de resíduos, a adaptação e otimização de processos de produção e substituição de matérias-primas tóxicas. Assim, tornam-se importantes a utilização de métodos de tratamento de efluentes e a recuperação de ambientes já contaminados, que satisfaçam às restrições estabelecidas (NOGUEIRA et al., 2007).

3.4 Processos oxidativos avançados (POAs)

Tem-se estudado a utilização de novos processos como ferramenta para o tratamento de efluentes, como alternativa para a degradação de contaminantes. Em 1998, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) lançou um *Handbook*, com destaque para trabalhos importantes produzidos utilizando os POAs (BAUTITZ, 2010).

Os POAs têm sido amplamente estudados devido ao elevado potencial como alternativas ou complementos a processos convencionais empregados no tratamento de efluentes. Neles, os radicais hidroxila gerados se apresentam altamente reativos, pouco

seletivos e podem atuar na oxidação química de uma grande variedade de substâncias (MELO et al., 2009).

Os POAs englobam vários processos, classificados como sistemas homogêneos e heterogêneos. São classificados de acordo com a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida, que podem estar ou não sob radiação. Nos sistemas homogêneos, como não ocorre degradação em presença de catalisadores na forma sólida, a degradação dos poluentes orgânicos pode ocorrer por fotólise direta com ultravioleta (UV), por geração de ($\bullet\text{OH}$) e sistemas heterogêneos, com a presença de catalisadores semicondutores por radiação solar ou artificial (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Os sistemas de POAs são apresentados na Figura 2, sendo divididos em processos homogêneos e heterogêneos.

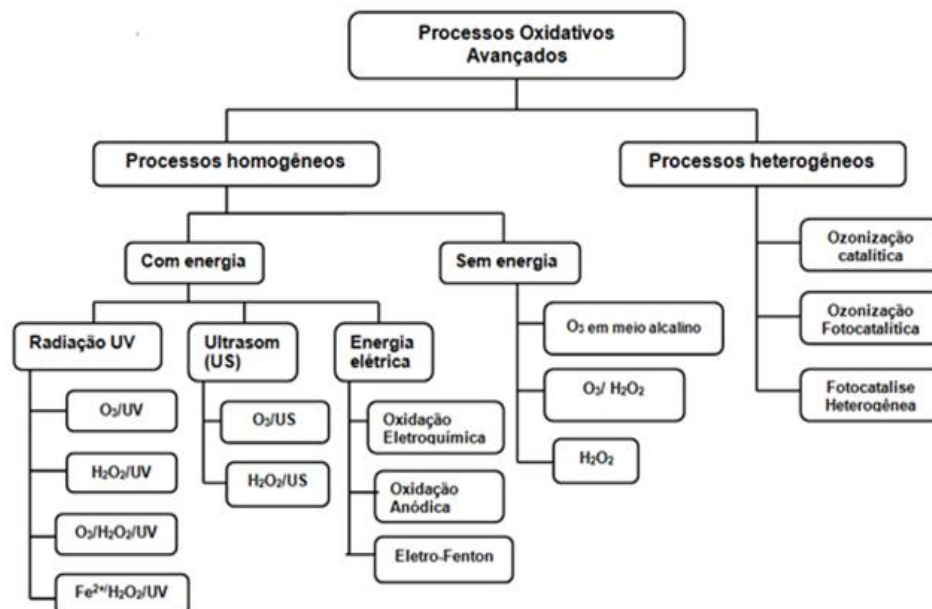


Figura 2 Fluxograma da classificação dos POAs (POYATOS et al., 2010).

Os processos baseiam-se na formação de ($\bullet\text{OH}$), agente altamente oxidante e reativo ($E=2,8$ V), capaz de decompor ampla variedade de compostos. Na maioria das vezes, consiste na união de substâncias químicas sob radiação UV, o que propicia maior facilidade na produção das hidroxilas, responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos, produzindo ácidos orgânicos de cadeia curta, íons inorgânicos e como produto final dióxido de carbono (CO_2). Inúmeras substâncias químicas podem ser empregadas com esse objetivo, como dióxido de titânio (TiO_2), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), íon ferroso (Fe^{2+}), íon férrico (Fe^{3+}), ozônio (O_3), persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) e óxido de zinco (ZnO). (GROMBONI et al., 2007; MALATO et al., 2009).

Na Tabela 2 são mostrados os potenciais redox de agentes oxidantes.

Tabela 2 Potencial redox de alguns agentes oxidantes

Espécie	E° (V, 25°C)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Fonte: Domènech et al.,(2001).

Na maior parte das vezes, a geração do (\bullet OH) em solução é um processo caro, assim, torna-se economicamente mais viável usar os POAs para tratar apenas os resíduos que apresentam resistência aos processos convencionais. É conveniente adicionar um POA a um pré-tratamento das águas residuárias, primeiro, para destruir os resíduos que se oxidam com facilidade (BAIRD, 2002).

As principais vantagens dos POAs no tratamento de efluentes são (DOMÈNECH et al., 2001; DEZOTTI, 2008):

- ✓ Não realizam apenas a troca de fase do contaminante, transformam quimicamente;
- ✓ Comumente se consegue a mineralização completa (destruição) do contaminante e oxidação total de espécies inorgânicas;
- ✓ O radical hidroxila é responsável por iniciar as reações em cadeia;
- ✓ Frequentemente, não geram lodo que requer um processo de tratamento ou disposição;
- ✓ Degradam contaminantes refratários que frequentemente resistem a outros métodos de tratamento, como o biológico;
- ✓ Tratam contaminantes em baixas concentrações (por exemplo, ppb);
- ✓ Atuam como iniciadores dos processos de purificação;
- ✓ Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- ✓ Na maioria das vezes, melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- ✓ Em alguns casos, consomem menos energia que outros métodos;
- ✓ Realizam a eliminação dos efeitos sobre a saúde humana, provocada por desinfetantes e oxidantes, como o cloro.

Entre os POAs, destacam-se os processos: Fenton e foto-Fenton solar.

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

Em 1894, a reação de Fenton ficou conhecida quando Henry J. Fenton observou a oxidação do ácido tartárico na presença de H_2O_2 e Fe^{2+} (FENTON, 1894). Porém, somente 40 anos depois foi proposto o mecanismo de geração de ($\cdot\text{OH}$) que sucede por decomposição do H_2O_2 (HABER; WEISS, 1934), catalisada pelo Fe^{2+} em meio ácido, conforme a Equação 1.



Catalkaya e Kargi (2009) aplicaram a reação de Fenton em água contaminada pelo herbicida simazina. Foram necessários 15 minutos de tratamento para a remoção de 32% do carbono orgânico total (COT) e valor próximo a 100% de degradação do pesticida, empregando 15 mg L^{-1} de Fe^{2+} , 50 mg L^{-1} de H_2O_2 , 3 mg L^{-1} de simazina e pH 3,5.

Chan e Chu (2003) realizaram um estudo cinético de degradação da atrazina a partir da variação das concentrações iniciais de Fe^{2+} e H_2O_2 e obtiveram remoção de 15 a 98% da atrazina.

Mitsika et al. (2013) pesquisaram a degradação do inseticida acetamiprida em amostras da água pelo emprego da reação de Fenton, utilizando pH 2,9, $7,76 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} e $19,78 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 . E foram necessárias aproximadamente 6 horas de reação para mineralizar 50% do acetamiprida.

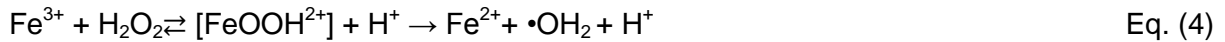
3.4.2 Processo foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$)

O processo que utiliza os reagentes Fe^{2+} e H_2O_2 combinados à radiação ultravioleta ou visível, capaz de realizar a degradação de poluentes orgânicos e mineralização de diversas substâncias tóxicas, é chamado foto-Fenton, e pode levar à maior eficiência na degradação.

O processo foto-Fenton é uma importante fonte de geração de ($\cdot\text{OH}$) altamente reativa, produzida pela reação de geração simultânea fotoinduzida de Fe^{2+} , mais a matéria orgânica e o H_2O_2 dissolvidos em água sob radiação (MOSTOFA; SAKUGAWA, 2016), pois proporcionam a aceleração na produção de ($\cdot\text{OH}$) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004), como pode ser observado na Equação 2.



De acordo com Hassemer (2006), ocorre o mecanismo, ciclo óxido-redutor de catálise, regenera-se Fe^{2+} por reação com o H_2O_2 em excesso, como é mostrado nas Equações 3 e 4.



Nestas condições, a eficiência do reagente na produção de radicais livres procede da fotorredução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , da fotólise de quelatos de Fe^{3+} com ligantes orgânicos intermediários (L^-), e da fotólise do H_2O_2 . O mecanismo pode ser observado nas Equações 5 a 7 (HASSEMER, 2006).



O processo foto-Fenton é capaz de promover mineralizações superiores até 90% em diferentes compostos orgânicos em menor período de tempo quando comparado a outros POAs (KAJITVICHYANUKUL et al., 2008). Na Tabela 3 são mostradas vantagens e desvantagens do processo.

Tabela 3 Vantagens e desvantagens do processo foto-Fenton

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Mineralização do poluente e não somente transferência de fase; ➤ Sistema homogêneo (FF); podem ser usados com processos de pré e pós-tratamento; ➤ Pode empregar energia solar como fonte de radiação; ➤ Pode ser empregado para a geração de radicais adicionais em relação ao sistema de Fenton; ➤ Geralmente consomem menos energia, ocasionando menor custo. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Controle rigoroso do pH; ➤ Necessidade de acidificação com baixos valores de pH, (geralmente abaixo de pH 4); ➤ Necessidade de adição de Fe^{2+} ao efluente e posterior remoção; ➤ Subprodutos ou intermediários que podem ser mais tóxicos que o próprio agroquímico.

Fonte: Sarria et al., (2002); Gálvez; Rodriguez (2003); Teixeira; Jardim (2004).

Matos et al. (2012) utilizaram o processo foto-Fenton solar no tratamento de água contaminada com Abamectina. Foram necessários 60 minutos de radiação UV para degradar 70% de uma solução de 9 mg L⁻¹ de Abamectina e a mineralização de 60% da mesma solução foi observada após 180 minutos de tratamento.

Farré et al. (2007) pesquisaram a biodegradabilidade de alguns herbicidas, entre eles a atrazina, pelos processos de TiO₂/O₃ e foto-Fenton/O₃, em 10 e 12 minutos de reação, respectivamente, nos quais a atrazina foi totalmente degradada.

Klamerth et al. (2009) estudaram a degradação de alguns contaminantes emergentes em efluentes de uma estação de tratamento de esgoto municipal, entre eles a atrazina pelo processo foto-Fenton solar, e após 200 minutos foi possível degradar 88% da atrazina.

Gozzi et al. (2012) investigaram a degradação de Clorimuron pelos processos Fenton, foto-Fenton artificial e ozonização. Dentre os processos estudados, o foto-Fenton artificial apresentou o melhor resultado, no que tange à mineralização e à degradação do herbicida conseguindo degradações superiores a 85% após 90 minutos de reação. Considerando-se que o foto-Fenton pode ser um processo importante no tratamento de águas residuais contaminadas por este herbicida.

3.5 Fatores que interferem nas reações Fenton e foto-Fenton

No processo, vários fatores influenciam na velocidade de degradação, por exemplo, a estrutura química do contaminante, pH, concentração de ferro, de H₂O₂ e a carga orgânica presente no efluente. É muito atrativo por ser de fácil aplicação e elevada eficiência de degradação, principalmente quando submetido à radiação. Possui como limitação a estreita faixa de pH 2,5 - 3,0, onde ocorre eficiência de degradação, a qual pode ser contornada pelo uso de complexos de ferro que estabilizam o ferro em uma faixa mais ampla de pH (NOGUEIRA et al., 2007).

3.5.1 Influência do pH inicial

O pH da reação tem papel fundamental, pois afeta a velocidade de degradação dos compostos orgânicos. Valores de pH acima de 3,5 reduzem drasticamente a interação com o H₂O₂ e a produção de (·OH) e prejudicam a eficiência do processo de fotodegradação (NOGUEIRA et al., 2007). O processo também depende das concentrações iniciais de Fe²⁺ e H₂O₂ (GOZZI et al., 2012).

É possível realizar a degradação de contaminantes emergentes presentes em águas residuais por foto-Fenton convencional em pH 3 e Fe^{2+} em solução, usando baixas concentrações de 5 mg L^{-1} de Fe^{2+} e 50 mg L^{-1} de H_2O_2 , alcançando 95% de degradação dos contaminantes (KLAMERTH et al., 2013).

Barreiro et al. (2007) avaliaram a decomposição oxidativa de atrazina, cujo pH foi 3. O processo durou 8 dias e ocorreu decomposição de 21% de ATZ, formando 10,5% de produtos intermediários, 5,1% DEA, 3,4% DIA e 2,1% ATZ-OH.

3.5.2 Concentração de peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é de fácil manuseio, não apresenta ameaça ambiental duradoura (considerado ambientalmente benigno) e facilmente se decompõe em água e oxigênio. Não ocorre a formação de clorados como em outras técnicas oxidantes, e não existe limitação de fase por se tratar de um processo homogêneo (DOMÈNECH et al., 2001; PIGNATELLO et al., 2006).

Ao final do processo o H_2O_2 é completamente consumido e os Fe^{3+} podem ser precipitados pela elevação do pH antes do descarte (TROVÓ et al., 2005).

3.5.3 Concentração de íons ferrosos

Quanto maior a concentração de Fe^{2+} , maior a taxa de remoção da substância, a qual aumenta proporcionalmente até atingir um valor onde a adição de mais Fe^{2+} não altera a velocidade de reação (SANZ et al., 2003). Para Pignatello et al. (2006), uma vantagem é um reagente relativamente barato e seguro.

A concentração de Fe^{2+} deve ser determinada com muito cuidado, pois esse catalisador, em excesso, reduz a quantidade de fotoenergia que será transferida devido ao meio opaco oferecido pelas partículas do ferro, além de ocasionar a formação de subprodutos contaminantes à solução. O valor ótimo vai depender do tipo e da concentração do poluente, assim como da taxa de geração de radicais livres (MANENTI, 2011).

Os Fe^{3+} formados em função da oxidação dos Fe^{2+} são responsáveis pela formação de radicais oxidantes adicionais. Eles promovem maior eficiência de degradação dos compostos orgânicos em função da fotólise do ferro e evidenciam que o uso de menor quantidade de Fe^{2+} é eficiente quando submetido à radiação UV (GROMBONI et al., 2007).

3.5.4 Radiação ultravioleta

A radiação UV natural emitida pelo sol é considerada uma fonte térmica e é constantemente empregada na desinfecção de águas residuais (efluentes têxteis, agroquímicos, fármacos, entre outros). No processo foto-Fenton, é possível sua utilização, pois aumenta a eficiência dos processos oxidativos avançados.

A radiação UV apresenta comprimentos de onda que vão de 100 a 400 nm, e é dividida em três faixas: A, B e C (PURIM; LEITE, 2010), UVA (320 a 400 nm), UVB (280 a 320 nm) e UVC (100 a 280 nm) (FLOR et al., 2007). Para Galvez; Rodriguez (2003), entre os processos oxidativos, uma das vantagens em utilizar o processo foto-Fenton é a melhor sensibilidade à luz (até um comprimento de onda de 600 nm, correspondente a 35% da radiação solar).

3.5.5 Delineamento composto central rotacional (DCCR)

O DCCR é um delineamento fatorial completo com cinco níveis ou mais, o qual é utilizado em uma abordagem matemática na otimização dos fatores de diferentes processos. Este delineamento permite a redução dos custos, a quantidade de experimentos e o tempo de realização dos mesmos (KIRAN et al., 2016). Segundo Teófilo; Ferreira (2006), nesta metodologia, são investigadas as influências de todos os fatores envolvidos no processo em estudo e os efeitos individuais de cada fator e a interação dos fatores em limites inferiores ou superiores, na resposta ou respostas em estudo, analisadas de forma simultânea.

A realização do CCD funciona com base em $2^k + 2k + n$, onde k é o número de fatores, 2^k é o número dos pontos fatoriais nos cantos do cubo, $2k$ é o número dos pontos axiais no eixo de cada fator a uma distância de $\pm \alpha$ ($\alpha = 2^{k/4} = 1.68179$ para $k = 3$) do centro do cubo e n representa o número da replicação dos pontos centrais no centro do cubo. No CDD ocorre a replicação do ponto central, isso acontece para encontrar o erro experimental. Deste modo, não se faz necessária a replicação de todo o projeto (BOX; HUNTER, 1957).

Na Figura 3, estão apresentados os pontos experimentais com dois fatores (a) e três fatores, incluindo o ponto central (b) no sistema de coordenadas definidas pelos eixos x_i . Com o planejamento experimental, é possível controlar o experimento e assim reduzir o erro decorrente do processo experimental.

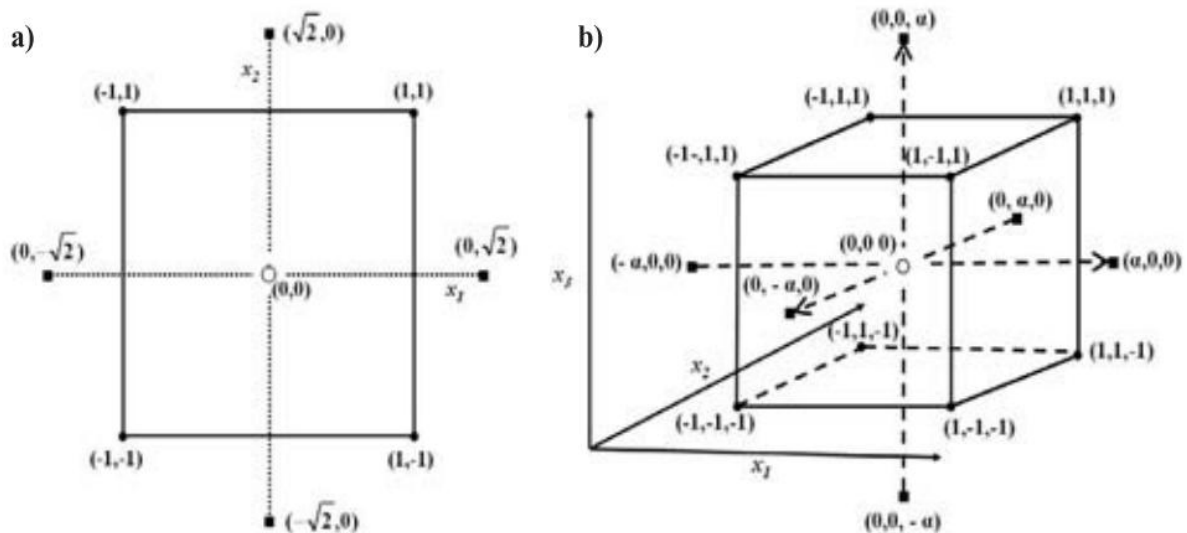


Figura 3 dois fatores (a) $k = 2$ e $\alpha = 1$, 414, e três fatores (b) $k = 3$ e $\alpha = 1$, 682. (•) planejamento fatorial, (▪) pontos axiais e (□) ponto central (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

3.6 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.

ACERO, Juan L.; REAL, Francisco J.; BENITEZ, F.Javier; GONZÁLEZ, Antonio. Oxidation of chlorfenvinphos in ultrapure and natural waters by ozonation and photochemical processes. **Water Research**, v. 42, p. 3198–3206, 2008.

ANDAV – Associação Nacional dos distribuidores de defensivos agrícolas e veterinários. **Destinação final de embalagens vazias de agrotóxicos**. 2000. Disponível em: <www.andav.com.br/repositorio/36.pdf>. Acesso em: 28 de mar. de 2016.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografias de agrotóxicos autorizadas**. 2016. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos/Monografias>>. Acesso em: 17 de abr. de 2016.

ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M.; SANTOS, M. A. P. F.; CAMARGO, P. B.; ABAKERLI, R. B. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do Rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1119-1127, 2007.

ÁVILA, L. G. LEITE, S. B.; DICK, D. P.; POHLMANN, A. R. Formulações de atrazina em xerogéis: síntese e caracterização. **Química Nova**, v. 32, n.7, p. 1727–1733, 2009.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Bookman, 2ª edição, p. 512, 2002.

BAUTITZ, I. R. **Degradação de Fármacos por processo foto-Fenton e ferro metálico**. 2010. 170 f. Programa de Pós-graduação em Química. Tese (Engenharia Química), Universidade Estadual Paulista, 2010.

BARREIRO, J. C.; CAPELATO, M. D.; MARTIN-NETO, L.; HANS, C. B. H. Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H₂O₂/ferrihydrite system. **Water Research**, v. 41, p. 55-62, 2007.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S. Multi-Factor Experimental Designs for Exploring Response Surfaces. **The Annals of Mathematical Statistics**, v. 28, n. 1, p. 195–241, 1957.

BRASIL. Constituição da República Federativa do Brasil. **Capítulo VI. Art. 225. 1988.**

BRASIL. **Decreto nº 3.179, de 21 de setembro de 1999.**

BRASIL. **Decreto nº 4074, de 4 de janeiro de 2002.**

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005.** Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente: CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.**

BRETVELD, R. W.; THOMAS C. M. G.; SCHEEPERS, P. T.J.; ZIELHUIS, G. A.; ROELEVELD, N. Pesticide exposure: the hormonal function of the female reproductive system disrupted. **Reproductive Biology and Endocrinology**, v. 4, nº 30, 2006.

CAMARGO, D.; BISPO, K. L.; SENE, L. Associação de *Rhizobium* sp. a duas leguminosas na tolerância à atrazina. **Revista Ceres**, v. 58, n.4, p. 425-431, 2011.

CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Advanced oxidation and mineralization of simazine using Fenton's reagent. **Journal of Hazardous Materials**, v.168, p.688-694, 2009.

CARMO, D. A.; CARMO, A. P. B.; PIRES, J. M. B.; OLIVEIRA, J. L. M. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. **Ambiente-Água**, v. 8, n. 1, p. 133-143, 2013.

CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, v. 51, p. 305–311, 2003.

CIMINO-REALE, G.; FERRARIO, D.; CASATI, B.; BRUSTIO, R.; DIODOVICH, C.; COLLOTA, A.; VAHTER, M.; GRIBALDO, L. Combined *in utero* and juvenile exposure of mice to arsenate and atrazine in drinking water modulates gene expression and clonogenicity of myeloid progenitors. **Toxicology Letters**, v.180, p. 59-66, 2008.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da Safra Brasileira Grãos**. Safra 2015/16, v. 7, p. 1-158, 2016. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_04_07_10_39_11_boletim_graos_abril_2016.pdf>. Acesso em: 10 de abr. de 2016.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da Safra Brasileira Cana-de-açúcar**. Safra 2015/16, v. 2, n. 3, p. 1-65, 2015. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_02_23_17_34_53_boletim_cana_portugues_-_3o_lev_-_15-16.pdf>. Acesso em: 10 de abr. de 2016.

CONTE, L.O.; SCHENONE, A. V.; ALFANO, O. M. Photo-Fenton degradation of the herbicide 2,4-D in aqueous medium at pH conditions close to neutrality. **Journal of Environmental Management**. v. 170, p. 60-69, 2016.

CORREIA, F. V.; MERCANTE, F. M.; FABRÍCIO, A. C.; CAMPOS, T. M. P. JR, E. V.; LANGENBACH, T. Adsorção de Atrazina em Solo Tropical do plantio direto e convencional. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 17, p. 37-46, 2007.

COUTINHO, P. O.; CORDEIRO, C. A. M. Descontaminação de Pulverizadores Agrícolas. **Tecnologia de Aplicação de Defensivos Agrícolas**, 2004. Disponível em: <<https://www.yumpu.com/pt/document/view/12631669/descontaminacao-de-pulverizadores-agricolas>>. Acesso em: 20 de mar. de 2016.

CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, v. 51, p. 305-311, 2003.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. L. **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. In: Eliminación de Contaminantes Heterogênea, cap. 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.

DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p.1381-1387, 2012.

EUROPEAN COMMISSION. **Priority Substances and Certain Other Pollutants according to Annex II of Directive 2008/105/EC**.

FAO - Food and Agriculture Organization. OECD-FAO **Agricultural Outlook 2015-2024**, 2015. Disponível em <<http://www.fao.org/3/a-i4738e.pdf> >. Acesso em: 23 de jan. de 2016.

FARRÉ, M. J.; FRANCH, M. I.; AYLLÓN, J. A.; PERAL, J.; DOMÈNECH, X. Biodegradability of treated aqueous solutions of bio recalcitrant pesticides by means of photocatalytic ozonation. **Desalination**, v. 211, p. 22-33, 2007.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. **Journal of Chemical Society**, v. 65, p. 899-910, 1894.

FELEMA, J.; RAIHER, A. P.; FERREIRA, C. R. Agropecuária brasileira: desempenho regional e determinantes de produtividade. **Revista Economia e Sociologia Rural**, v. 51, n. 3, p. 555-574, 2013.

FLOR, J.; DAVOLOS, M. R.; CORREA, M. A. Protetores solares. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 153-158, 2007.

GALVÉZ, J. B.; RODRIGUEZ, S. M. Solar Detoxification. Plataforma Solar de Almeria, Spain. **United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization**. 246 p. 2003.

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

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes Endócrinos no Ambiente. **Química Nova**, v. 30, n.3, p. 695-706, 2007.

GROMBONI. C. F.; FERREIRA. A. G.; KAMOGAWA. M. Y.; NOGUEIRA, A. R. de A. Avaliação da reação foto-Fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida. **Química Nova**, v. 30, n. 2, 2007.

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 134, p. 332-351, 1934.

HASSEMER, M. E. N. **Oxidação Fotoquímica - UV/H₂O₂ para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. 2006.162 f. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Tese (Doutorando em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

HATTAB, M. T.; GHALY, A. E. Disposal and Treatment Methods for Pesticide Containing Wastewaters: Critical Review and Comparative Analysis. **Journal of Environmental Protection**, v. 3, n. 5, p. 431-453, 2012.

HANG, S.; ANDRIULO, A.; SASAL, C.; NASSETTA, M. M.; PORTELA, S.; CAÑAS, A. I. Integral Study of Atrazine Behaviour in Field Lysimeters in Argentinean Humid Pampas Soils. **Chilean journal of agricultural research**, v. 70, n.1, p.104-112, 2010.

HIDEBRANDT, A.; GUILLAMÓN, M.; LACORT, S.; TAULER, R.; BARCELÓ, D. Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). **Water Research**, v.42, p.3315-3326, 2008.

HLADIK, M. L.; BOUWER, E. J.; ROBERTS, A. L. Neutral degradates of chloroacetamide herbicides: Occurrence in drinking water and removal during conventional water treatment. **Water Research**, v. 42, p. 4905-4914, 2008.

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Boletim de Comercialização de Agrotóxicos e Afins**. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/boletim%20de%20comercializacao_2000_2012.pdf>. Acesso em: 26 de abr. de 2016.

IEH - Institute for Environment and Health. **A Screening Method for Ranking Chemicals by their Fate and Behaviour in the Environment and Potential Toxic Effects in Humans Following Non-occupational Exposure**. 2004. Disponível em: <<http://bura.brunel.ac.uk/handle/2438/9925>>. Acesso em: 28 de mar. 2016.

IPARDES - Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. **Paraná estabiliza perda de mata nativa e avança em gestão ambiental**. 2011. Disponível em: <http://www.ipardes.gov.br/index.php?pg_conteudo=1&cod_noticia=249>. Acesso em: 05 de mar. de 2016.

JARDIM, I. C. S. F.; ANDRADE, J. A.; QUIROZ, C. N. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global - Um enfoque às maçãs. **Química Nova**, v. 32, n.4, p. 996-1012, 2009.

JAVARONI, R. C.; LANDGRAD, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 22, n. 1, 1999.

JIMÉNEZ, M.; OLLER, I.; MALDONADO, M.; MALATO, S.; RAMÍREZ, A. H.; ZAPATA, A.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J.M. Solar photo-Fenton degradation of herbicides partially dissolved in water. **Catalysis Today**, v. 161, p. 214-220, 2011.

KAJITVICHYANUKUL, P.; LU, M.-C. JAMROENSAN, ADITSUDA. Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photo-Fenton process. **Journal of Environmental Management**, v. 86, p. 545-553, 2008.

KIRAN, B. et al. Statistical optimization using Central Composite Design for biomass and lipid productivity of microalga: a step towards enhanced biodiesel production. **Ecological Engineering**, v. 92, p. 73-81, 2016.

KLAMERTH, N.; MALATO, S.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison. **Water Research**, v. 47, p. 833-840, 2013.

LOOS, R.; NIESSNER, R. Analysis of atrazine, terbutylazine and their N-dealkylated chloro and hydroxy metabolites by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry and capillary electrophoresis-ultraviolet detection. **Journal of Chromatography**, v. 835, p. 217-229, 1999.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ, P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1-59, 2009.

MMA - Ministério do Meio Ambiente. **Agrotóxicos**, 2016. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>>. Acesso em: 10 de abr. de 2016.

MANENTI, D. R. **Tratamento de Efluente Têxtil utilizando o processo foto-Fenton**. 2011.136 f. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2011.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano agrícola e pecuário 2014/2015**, 2014. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/PAP%202014-2015.pdf>. Acesso em: 10 de abr. de 2016.

MARQUES, N. A.; VIEIRA, W. C.; LÍRIO, V. S.; SILVEIRA, S. F. R. Efeito da ampliação das exportações agropecuárias e agroindustriais na balança comercial e (re)distribuição da renda: uma análise de equilíbrio geral. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 44, n. 3, p. 413-435, 2006.

MATOS, T. A. de F.; DIAS, A. L. N.; REIS, A. P.; SILVA, M. R. A.; KONDO, M. M. Degradation of abamectin using the photo-Fenton process. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2012, p.1-7, 2012.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p.188-197, 2009.

MITSIKA, E. E.; CHIRSTOPHORIDIS, C.; FYTIANOS, K. Fenton and Fenton-like oxidation of pesticide acetamiprid in water samples: Kinetic study of the degradation and optimization using response surface methodology. **Chemosphere**, v. 93, p. 1818-1825, 2013.

MCKINLAY, R., PLANT, J. A., BELL, J. N. B., VOULVOULIS, N. Endocrine disrupting pesticides: Implications for risk assessment. **Environment International**, v. 34, p. 168-183, 2008.

MOSTOFA, K. M. G.; SAKUGAWA, H. Simultaneous photoinduced generation of Fe^{2+} and H_2O in rivers: An indicator for photo-Fenton reaction. **Journal of Environmental Sciences**, v.47, p.34-38, 2016.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; D'VILLA, R.; OLIVEIRA, M. C. DE.; Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

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 and Management**, v.19, p. 235-255, 2009.

PACÁKOVÁ, V.; ŠTULÍK, K.; JISKRA, J. High-performance separations in the determination of triazine herbicides and their residues. **Journal of Chromatography**, v. 754, n. 1-2, p. 17-31, 1996.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical reviews in environmental science and technology**, v.36, n.1, p.85, 2006.

PILLIERE, F. Perturbateurs endocriniens et risques professionnels. **EMC-Toxicologie Pathologie**, v. 2, p. 43-53, 2005.

POYATOS J. M.; MUÑO M. M.; ALMECIJA M. C.; TORRES J. C.; HONTORIA E. e OSORIO F. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 205, p. 187-204, 2010.

PURIM, K. S. M.; LEITE, N. Fotoproteção e Exercício Físico. **Revista Brasileira de Medicina do Esporte**, v.16, n.3, p.224-229, 2010.

SANTAMARTA, J. A ameaça dos disruptores endócrinos. **Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**, v.2, n.3, p. 18-27, 2001.

SANZ, J.; DE LUIS, A. M.; ORTUELA, M.; VERONA, F. Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. **Environmental Chemistry**, v. 1, p. 45-50. 2003.

SANTANA, H. BONANCÊA, E.; TAKASHIMA, K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: Efeito de diferentes parâmetros experimentais. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 807-811, 2003.

SARRIA, V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PÉRINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. Recent developments in the coupling of photo assisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. **Catalysis Today**, v.76, n.2-4, p.301-315, 2002.

SUZUKI, H.; ARAKI, S.; YAMAMOTO, H. Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 7, p. 54-60, 2015.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos. **Caderno Temático**, Unicamp, São Paulo, v. 3. UNICAMP – Instituto de Química. Campinas, 2004.

TEKIN, H.; BILKAY, O.; ATABERK, S.S.; BALTA, T. H.; SANIN, F. D.; DILEK, F. B.; YETIS, U. Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 258-265, 2006.

TROVÓ, A. G.; VILLA, R. D.; NOGUEIRA, R. F. P. 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**, 2001. Disponível em: <http://plantiodireto.com.br/?body=cont_int&id=81>. Acesso em: 10 abr. 2016.

US EPA - Environmental Protection Agency. Draft final list of recommendation for chemicals in the National Survey for Pesticides in Groundwater. **Chem. Regul. Rep**, v. 9, p. 1033, 1985.

VELISEK, J.; STARA, A.; MACHOVA, J.; SVOBODOVA, Z. Effects of long-term exposure to simazine in real concentrations on common carp (*Cyprinus carpio* L.). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, n. 02, p. 79-86, 2012.

VERA, Y., M.; CARVALHO, R. J.; TOREM, L. M.; CALFA, B. A. Atrazine degradation by *in situ* electrochemically generated ozone. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n.3, p. 691-697, 2009.

4 ARTIGOS

4.1 Artigo 1. Determinação das condições operacionais do processo Fenton na degradação do herbicida atrazina

RESUMO

A aplicação de elevadas quantidades de agroquímicos objetiva evitar a perda da produção, garantir maior qualidade e intensificar a produtividade. O Brasil é um dos maiores consumidores de agroquímicos. Herbicidas tais como a atrazina, 2-Cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-s-triazina está entre os mais aplicados, logo são constantemente encontrados em águas superficiais e subterrâneas, pois oferecem riscos ao meio ambiente e à saúde do ser humano, por conseguinte, há uma grande necessidade de se tratar o meio hídrico. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar os efeitos dos parâmetros operacionais do processo Fenton na degradação do herbicida atrazina. Foi proposto um delineamento composto central rotacional (DCCR) 2^2 contendo 3 pontos centrais e 4 axiais para o processo Fenton, com dois fatores: a concentração de Fe^{2+} (2,95; 5; 10; 15; 17,05 mg L^{-1}) e a do H_2O_2 (29,5; 50; 100; 150 e 170,5 mg L^{-1}). Tais fatores foram otimizados baseados nos valores da degradação da atrazina, com tempo de tratamento de 30 minutos, cujos valores foram determinados pelas leituras realizadas em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Para a determinação das condições ótimas operacionais do reator, os resultados no planejamento experimental foram obtidos por análise de variância (ANOVA), pelo efeito dos fatores (H_2O_2 e Fe^{2+}) e suas possíveis ações combinadas, seguindo a metodologia de superfície de resposta. Assim, as condições ótimas de operação do reator para o processo foram: concentração de $\text{Fe}^{2+} = 17,05 \text{ mg L}^{-1}$ e de $\text{H}_2\text{O}_2 = 128 \text{ mg L}^{-1}$. Nestas condições, o processo mostrou-se promissor e alcançou reduções de 91,00% de degradação de atrazina aos 30 minutos de tratamento, apresentando-se como uma alternativa eficiente e capaz de ser empregado como um processo de polimento.

Palavras-chave: DCCR; cromatografia líquida; processos oxidativos

ABSTRACT

Determination of operational conditions of Fenton process on herbicide atrazine degradation

Agrochemicals application in high amounts aims at avoiding production loss, guaranteeing higher quality and yield increase. Brazil is one of the largest consumers of agrochemicals. Herbicides such as atrazine, 2-Chloride-4-(ethylamine)-6-(isopropylamine)-s-triazine are among the most consumed ones, thus, they are being constantly found in surface water and groundwater, offering risks to the environment and human health, so there is a great requirement on treating hydric environment. In this context, this trial aimed at investigating the effects of operational parameters of the Fenton process on atrazine degradation. It was proposed a 2^2 central composite rotational design (CCRD), containing 3 central and 4 axial points for the Fenton process, with two factors: concentrations of Fe^{2+} (2.95; 5; 10; 15; 17.05 mg L^{-1}) and H_2O_2 (29.5, 50, 100, 150 and 170.5 mg L^{-1}). These factors were optimized based on atrazine degradation values, whose treatment of time was 30 minutes, and the values were determined by the readings obtained by High Performance Liquid Chromatography. In order to determine the optimal operating conditions of the reactor, the results obtained in the experimental design were analyzed by variance analysis averages (ANOVA), by factors effect (H_2O_2 and Fe^{2+}) and their possible combined actions, following the methodology of

response surfaces. Thus, the optimum operating conditions of the reactor were Fe^{2+} concentration = 17.05 mg L^{-1} and $\text{H}_2\text{O}_2 = 128 \text{ mg L}^{-1}$. Under these conditions, the process proved to be promising, reaching reductions of 91.00% of atrazine degradation at 30 minutes of treatment, presenting itself as an efficient alternative, which can be used as a polishing process.

Keywords: CCRD; liquid chromatography; oxidative processes.

4.1.1 Introdução

O Brasil está entre os principais consumidores de agroquímicos, com destaque principalmente pela sua grande extensão de terras agricultáveis e por aplicações realizadas em grande parte sem critérios técnicos. Tornou-se o maior consumidor de agroquímicos desde 2008, porém, como consequência do consumo, tem ocorrido o aumento de contaminações do meio ambiente e problemas na saúde do ser humano (PEDLOWSKI et al., 2012; BONSOI et al., 2014).

Os herbicidas continuam sendo a maneira mais eficiente e econômica para controlar as ervas daninhas (SINGH e SINGH, 2016). Resíduos de herbicidas são frequentemente encontrados em águas superficiais e subterrâneas, através da infiltração e do escoamento superficial. Entre os herbicidas mais encontrados em corpos d'água contaminados está a atrazina (RADOVIC et al., 2015; SCHREINER et al., 2016).

A atrazina 2-Cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-s-triazina de fórmula molecular ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$) possui classificação toxicológica III e é medianamente tóxica (THUESON et al., 2015; ANVISA, 2016).

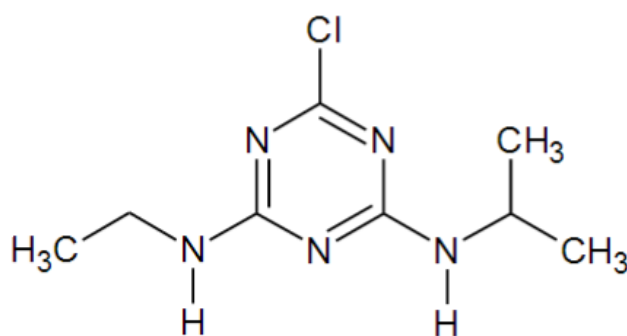


Figura 1 Fórmula estrutural da atrazina (CARMO et al., 2013).

A atrazina é aplicada no controle de ervas daninhas de folhas largas e gramíneas em diversas culturas. Apresenta taxas de biodegradação variada, acumulação potencial e persistência em solos e em águas superficiais e subterrâneas, cujo uso vem sendo restrito nos Estados Unidos e proibido em diversos países da Europa (HANSEN et al., 2013; FAN e SONG, 2014 e ZHAO et al., 2017). Pesquisas comprovam sua toxicidade, já que pode provocar sérios danos neurológicos, imunológicos, atrasos no desenvolvimento e diversas alterações bioquímicas nos seres humanos (ROSS e tal., 2009). Portanto, é de extrema

importância a pesquisa sobre a degradação da atrazina e dos herbicidas em geral, presentes nos efluentes residuais.

Entre os processos pesquisados no tratamento das águas residuais, encontram-se os processos de oxidação avançada (POAs), os quais têm se destacado nas pesquisas como tecnologia de tratamento das águas residuais. São métodos eficientes e conseguem realizar a redução dos impactos ambientais, com sucesso na remoção e degradação de poluentes recalcitrantes. Tal estratégia é eficaz do ponto de vista técnico, econômico e ambiental. A eficiência dos processos torna-se dependente da geração de radicais livres reativos e, entre eles, destaca-se o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (ARAÚJO et al., 2016).

Os (POAs) apresentam como vantagem, a não geração de lodo, o qual requer um processo de tratamento ou disposição. Eles também podem ser combinados a processos pré-tratamento e pós-tratamento (DOMÈNECH et al., 2001). Os radicais livres reativos presentes possuem grande potencial de degradação, e em muitos casos são capazes de alcançar à mineralização total do contaminante. Como desvantagem, possuem faixa de pH estreita e requerem mão-de-obra especializada (ZHOU et al., 2017).

O processo de Fenton destaca-se entre os (POAs), pois é um método promissor no tratamento de águas residuais. Na reação de Fenton, utiliza-se como oxidante o peróxido de hidrogênio e como catalisador o ferro (GU et al., 2012), em meio ácido. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi investigar os efeitos dos parâmetros operacionais do processo Fenton na degradação do herbicida atrazina.

4.1.2 Material e métodos

4.1.2.1 Local de estudo

Os estudos da degradação do herbicida atrazina foram realizados no Laboratório de Saneamento Ambiental (LASAM) da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), localizado no Campus de Cascavel – PR.

4.1.2.2 Preparo do efluente sintético do herbicida atrazina

O efluente sintético do herbicida atrazina foi preparado com a adição de 20 ppm de atrazina (LOURENÇO, 2014; SOUZA, 2011) Primóleo® (Syngenta Proteção do Cultivos Ltda.), composto por 6-chloro-N2-ethyl-N4-isopropyl-1,3,5-triazine-2-4-diamine, 400 g L⁻¹ de concentração de atrazina e 660 g L⁻¹ de compostos inertes I, considerando-se a composição da atrazina comercial, dissolvidos em água destilada. O efluente ficou sob agitação em um

agitador magnético por 24 horas em temperatura ambiente, afim de assegurar a solubilidade (MARTINAZZO et al., 2011) em local escuro para que não ficasse exposto à luminosidade e pudesse ocorrer a sua degradação.

4.1.2.3 Preparo do reator

O tratamento do efluente sintético da atrazina ocorreu a partir da montagem de um reator fotoquímico em escala laboratorial, constituído por um agitador magnético (Corning, PC-420), responsável pela homogeneização do efluente e um béquer de borossilicato com um volume final de material de 1000 mL (efluente + H_2O_2 + Fe^{2+}).

Para cada ensaio, foram adicionados 1000 mL do efluente sintético ao béquer, com o pH mantido em 3 (SALTMIRAS; LEMLEY, 2002; DURIGAN, et al., 2012) pelas soluções padrões de H_2SO_4 (3 mol L^{-1} / Synth) e de NaOH (3 mol L^{-1} /Cinética). Posteriormente, adicionou-se o valor da concentração de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec), agitando-se a solução por 1 minuto e, em seguida, foi adicionada a concentração de H_2O_2 (Synth 35% P.A). Os valores das concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 foram estabelecidos conforme descrito no planejamento experimental. Em seguida, o béquer foi colocado sob um agitador magnético e levado ao interior de uma câmara de madeira para que o processo ocorresse sem influência da iluminação. O tempo de reação adotado foi de 30 minutos. Na Figura 2, está apresentada a montagem dos reatores, nos quais foi realizado o tratamento do efluente sintético.

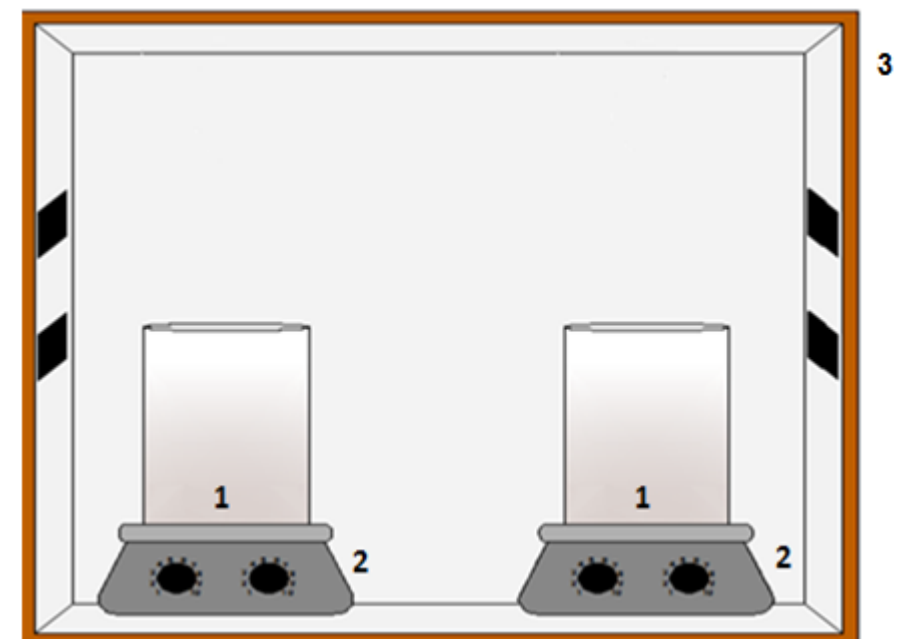


Figura 2 Sistema para montagem dos reatores para o tratamento de Fenton.

Legenda: 1 – Béquer de borossilicato; 2 – Agitador magnético; 3 – Câmara de madeira.

4.1.2.4 Planejamento experimental

Um planejamento experimental foi realizado para determinar as condições ótimas na degradação da atrazina do processo Fenton, com a finalidade de avaliar o efeito das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} na eficiência total do sistema.

Os níveis dos fatores foram adotados com base em informações em literatura de efluentes contaminados por herbicidas (JIMÉNEZ et al., 2011; DURIGAN, et al., 2012; DE LUCA et al., 2013; ARELLANO et al., 2013; LOURENÇO, 2014; DBIRA et al., 2014) e a relação da concentração de 1:10 (Fe^{2+}/H_2O_2) para o processo Fenton (TIBURTIUS; PEREALTA-ZAMORA, 2009; KLAMERTH et al., 2013). Os níveis dos fatores adotados no planejamento experimental são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Níveis dos fatores no processo Fenton

Fatores	Coeficiente	Níveis				
		-1,41	-1	0	1	1,41
Concentração de H_2O_2 (mgL^{-1})	X_1	29,5	50	100	150	170,5
Concentração de Fe^{2+} (mgL^{-1})	X_2	2,95	5	10	15	17,05

4.1.2.5 Análise estatística

Os resultados obtidos no planejamento experimental foram avaliados com a análise de variância (ANOVA) para a determinação das condições ótimas operacionais do reator. Foram realizados os testes relacionados ao efeito dos fatores (H_2O_2 e Fe^{2+}) e suas possíveis ações combinadas foram averiguadas, de acordo com a metodologia de superfície de resposta. Foram analisados, então, os modelos matemáticos representativos desta otimização e foi proposto o modelo com maior índice de determinação (R^2). Foi utilizado o programa Statística® versão 8.0 da marca Copyright© Statsoft para a obtenção dessas respostas.

Os resultados obtidos após o DCCR foram apresentados de acordo com a degradação da atrazina em água, determinada pelas leituras realizadas em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Assim, com base nos resultados de eficiência do processo de Fenton relativo à degradação da atrazina, influenciado pelas ações dos fatores (H_2O_2 e Fe^{2+}), foi proposto um modelo matemático quadrático, ajustado a partir dos dados experimentais, segundo a Equação 1: (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^2 b_i X_i + \sum_{i=1}^2 b_{ii} X_i^2 + \sum_{i,j=1}^2 b_{ij} X_i X_j \quad \text{Eq. (1)}$$

onde, b_0 , b_i , b_{ii} , b_{ij} são os coeficientes da regressão do modelo, e X_i e X_j são os fatores independentes, em valores codificados.

A representação gráfica do modelo gera uma superfície de resposta, a qual apresenta a região ótima de operação. A significância do modelo matemático foi avaliada pela Análise de Variância (ANOVA), a 95% de nível de confiança.

4.1.2.6 Determinações analíticas no processo de degradação por Fenton

4.1.2.6.1 pH

O pH das amostras foi determinado por um pHmetro digital (Tecnal, modelo Tec - 3mp).

4.1.2.6.2 Análise da degradação do herbicida Atrazina

Um cromatógrafo líquido de alta eficiência modelo Prominence (Shimadzu®) foi utilizado para análise de atrazina. E quando se utilizou um padrão analítico de atrazina (Sigma-Alorich, 99,9%), a curva de calibração foi obtida pela interpolação dos dados realizados a partir da solução estoque de 50 mg L^{-1} de atrazina em metanol (Tedia). A curva de calibração obtida por CLAE no intervalo de concentração de atrazina de 0,02 a 30 mg L^{-1} está apresentada na Figura 3. O limite de quantificação do método de análise foi $0,05 \text{ mg L}^{-1}$.

As condições do HPLC adotadas para análise de atrazina foram: coluna C-18 (4,6 mm x 150 mm x $5 \mu\text{m}$) (Kromasil), fase móvel acetonitrila/água (Tedia) (50:50, v/v), detecção cromatográfica UV a 230 nm, fluxo da fase móvel de 1 mL min^{-1} , temperatura do forno de $35 \text{ }^\circ\text{C}$, volume de injeção da amostra de $20 \mu\text{L}$ e tempo de análise de 6 minutos (ZHENG et al., 2010; SBIZARRO, 2016).

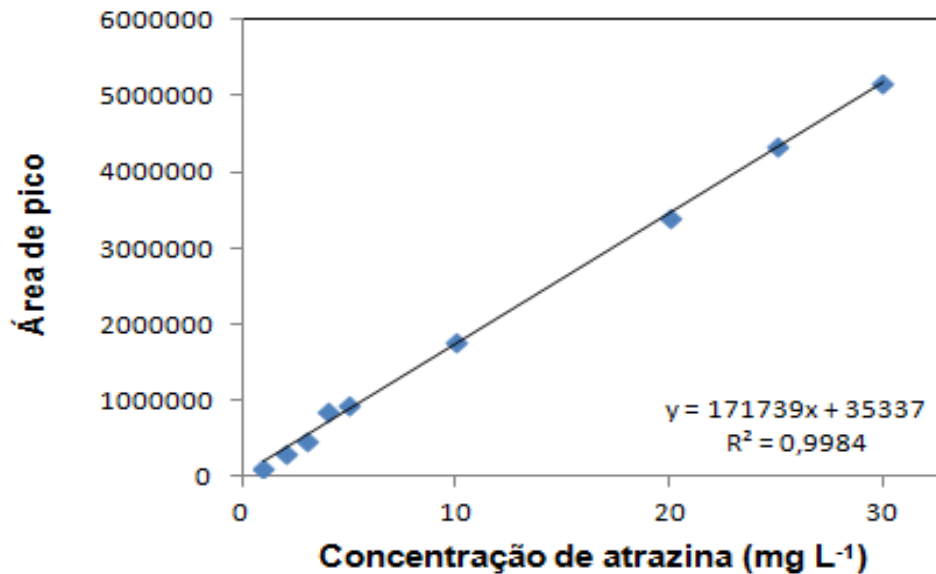


Figura 3 Curva de calibração da atrazina.

4.1.2.6.3 H₂O₂

As concentrações do H₂O₂ residual foram determinadas pelo método espectrofotométrico em absorvância, baseando-se na formação do cátion peroxovanádio após a reação com metavanadato de amônio (NH₄VO₃/ Sigma-Aldrich) em meio ácido (OLIVEIRA et al., 2001; NOGUEIRA et al., 2005).

A concentração do H₂O₂ residual na alíquota de cada processo foi determinada a partir de uma curva de calibração. Uma alíquota de 2 mL da amostra foi adicionada à cubeta de vidro com 2 mL de metavanadato de amônio. As leituras da absorvância foram realizadas a 450 nm (OLIVEIRA et al., 2001) em espectrofotômetro (HACH, DR/2010) imediatamente após a retirada das alíquotas do reator.

4.1.2.6.4 Ferro total

As determinações do ferro total foram realizadas com chama ar/acetileno, por espectrometria de absorção atômica (Shimadzu AA 3600), com atomização por chama. A concentração de ferro total das amostras foi determinada a partir de uma equação obtida na curva de calibração com padrão de ferro de 1000 mg L⁻¹ AA Stander. Foram utilizadas as seguintes condições: comprimento de onda de 248,3 nm, fenda espectral de 0,2 nm, corrente da lâmpada de cátodo oco de 12 mA, vazões de acetileno de 2,2 L.min⁻¹ e de ar 15,0 L.min⁻¹ (metodologia padrão do espectrofotômetro de absorção atômica).

4.1.2.6.5 Coleta e preparo das amostras para análise

Após a degradação pelo processo Fenton, 100 mL do efluente tratado foram coletados e em seguida adicionou-se bissulfito de sódio (PEREIRA, 2011), o qual tinha por objetivos realizar a neutralização do H_2O_2 e interromper a reação. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas a 500 rpm durante 3 minutos e filtradas em bomba a vácuo, utilizando-se membrana de celulose de 0,45 μm de porosidade e 47 mm de diâmetro (LOURENÇO, 2014). Por fim, as alíquotas para as análises foram congeladas. As análises foram realizadas em triplicatas, sendo utilizados os valores médios.

4.1.3 Resultados e discussão

São apresentados os resultados obtidos após a aplicação do delineamento composto central rotacional (DCCR), 2^2 contendo três pontos centrais e quatro pontos axiais, em função da degradação da atrazina no tempo de tratamento de 30 minutos (Tabela 2).

Tabela 2 Resultados da eficiência da degradação de atrazina em (%)

Ensaio	Valores codificados		Valores reais		Degradação da ATZ (%)
	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	
1	-1	-1	5	50	81,35
2	+1	-1	15	50	88,89
3	-1	+1	5	150	49,90
4	+1	+1	15	150	81,37
5	-1,41	0	2,95	100	57,92
6	+1,41	0	17,05	100	96,27
7	0	-1,41	10	29,5	85,43
8	0	+1,41	10	170,5	79,77
9	0	0	10	100	85,21
10	0	0	10	100	85,38
11	0	0	10	100	84,06

Os ensaios realizados proporcionaram entre 49,90 e 96,27% de degradação de atrazina. Os resultados sugerem que a melhor eficiência no processo é alcançada com valores em maiores concentrações de Fe²⁺, cujo ensaio (6) utilizando 17,05 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ apresentou 96,27% de degradação da atrazina. As menores degradações ocorreram nos ensaios 3 e 5, quando adicionadas as menores concentrações

de Fe^{2+} , diferente do resultado encontrado por Lourenço (2014) que obteve 99,72% de degradação quando empregou a menor concentração de Fe^{2+} .

Para o ensaio 2, resultado similar foi encontrado por Catalkaya e Kargi (2009) quando trabalharam com o processo de Fenton. Os autores objetivaram degradar o herbicida simazina, com 15 minutos de tratamento, o herbicida não foi mais detectado na solução, quando foram empregados 15 mg L^{-1} de Fe^{2+} e 50 mg L^{-1} de H_2O_2 .

Os resultados corroboram com os encontrados por Khandarkhaeva et al., (2017) os quais observaram que após 30 minutos de tratamento a atrazina não foi mais detectada. Em contrapartida, Chan e Chu (2005) alcançaram resultados satisfatórios entre 40 e 98% de degradação da atrazina.

Observa-se também que os pontos centrais (ensaio 9, 10 e 11) apresentaram valores semelhantes, evidenciando o baixo erro experimental. A partir dos resultados, é possível prever que o ferro é o fator limitante no processo de Fenton, pois torna-se responsável por catalisar a decomposição do H_2O_2 , responsável e necessário para geração dos $\cdot\text{OH}$, a concentração de ferro presente na reação está ligada à aceleração do processo. Os resultados obtidos no planejamento experimental foram analisados a partir do modelo das interações dos fatores, ao nível de significância ($p < 5\%$), conforme apresentado na Figura 4.

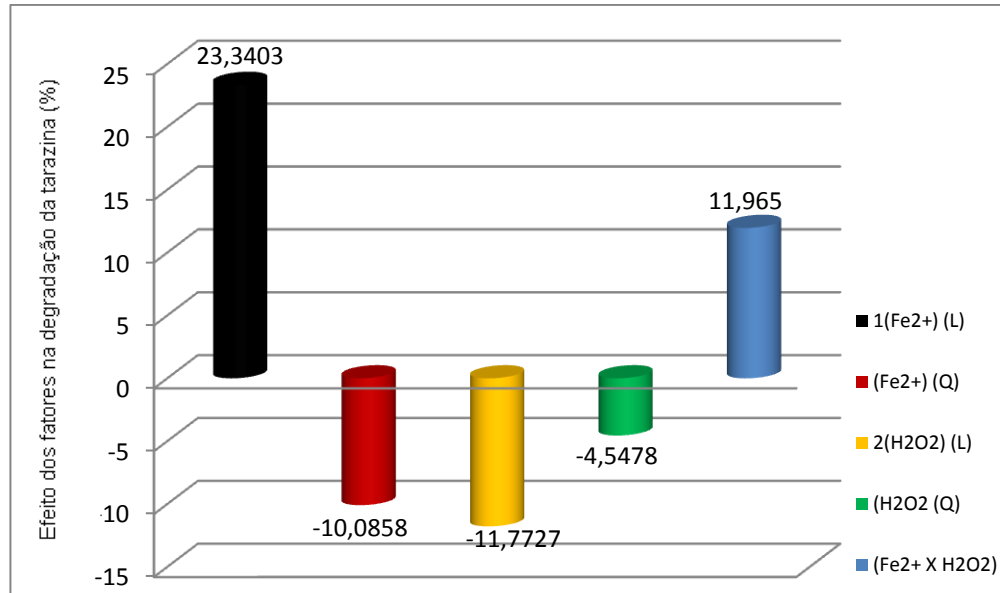


Figura 4 Gráfico de efeito dos fatores na degradação de atrazina via processo de Fenton.

Todos os fatores, em termos lineares e quadráticos, apresentaram efeito significativo ($p < 0,05$). A ação do Fe^{2+} apresenta efeito linear positivo quando se aumenta a concentração em 23,3403%.

A ação do H_2O_2 apresenta efeito inverso de -11,7727% que sugere o uso de menores concentrações para melhorar a eficiência na degradação da atrazina. A interação entre (Fe^{2+} x H_2O_2) foi significativa no processo e proporcionou efeito positivo na degradação.

Na Figura 5, é apresentado o diagrama de Pareto, em que se verifica o nível de significância dos fatores pelo teste t. Os efeitos quadráticos podem demonstrar um ponto de máximo ou de mínimo. Quando é negativo, temos um ponto de máximo, indicando nosso ponto ótimo.

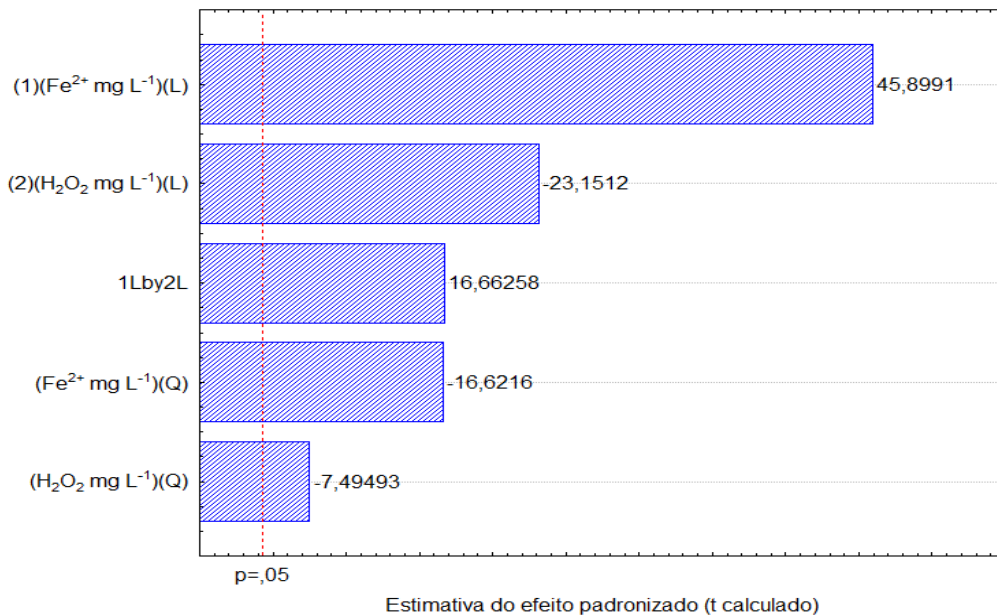


Figura 5 Gráfico de Pareto do planejamento experimental na degradação da atrazina.

Todos os fatores em termos lineares e quadráticos apresentaram efeito significativo ($p < 0,05$) indicando que os fatores têm influência significativa na degradação de atrazina ($R^2 = 0,90$). Tal constatação é dada pela observação dos valores que ultrapassaram a linha e indicam que os fatores têm influência significativa na degradação da atrazina. Os resultados confirmam os valores observados nos efeitos das interações apresentados na Figura 4.

Baseando-se nos resultados de eficiência do processo de Fenton, relativo à degradação da atrazina, influenciado pelas ações dos fatores (H_2O_2 e Fe^{2+}), foi proposto um modelo matemático, de acordo com a Equação 1. A partir dos dados experimentais, foi obtida a Equação 2:

$$\%ATZ = 84,90 + 11,67q_1 - 5,88q_2 - 5,04q_1^2 - 2,27q_2^2 + 5,98q_1q_2 \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde:

$\%ATZ$ = porcentagem da degradação da atrazina;

q_1 = valor codificado de Fe^{2+} (mg L^{-1});

q_2 = valor codificado de H_2O_2 (mg L^{-1}).

O teste de análise de variância do modelo previsto no processo Fenton foi realizado para validação do modelo proposto e para os valores da degradação de atrazina ao nível de confiança de 95% ($p < 5\%$), demonstrados na Tabela 3.

Tabela 3 Resumo da ANOVA ao nível de confiança de 95% ($p < 5\%$)

Parâmetros	Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Grau de Liberdade	Média dos Quadrados	F Cal.	F Tab.
Degradação da atrazina	Regressão	1652,24	5	330,45	8,74	1,00
	Resíduo	189,04	5	37,81		
	Total	1841,28	10			

A significância do modelo foi investigada por análise de variância (ANOVA). Aqui ocorre uma comparação dos valores experimentais com os valores calculados pelo modelo.

Assim, os resultados obtidos na análise de variância para a degradação de atrazina, para um intervalo de confiança de 95%, em que a relação entre F_{cal}/F_{tab} 8,74 demonstra que o modelo é significativo. Assim, o modelo estatístico DCCR adotado foi validado, sendo confirmado pelo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,90$). A partir da Equação 2, foi encontrado o gráfico de superfície de resposta demonstrado na Figura 6.

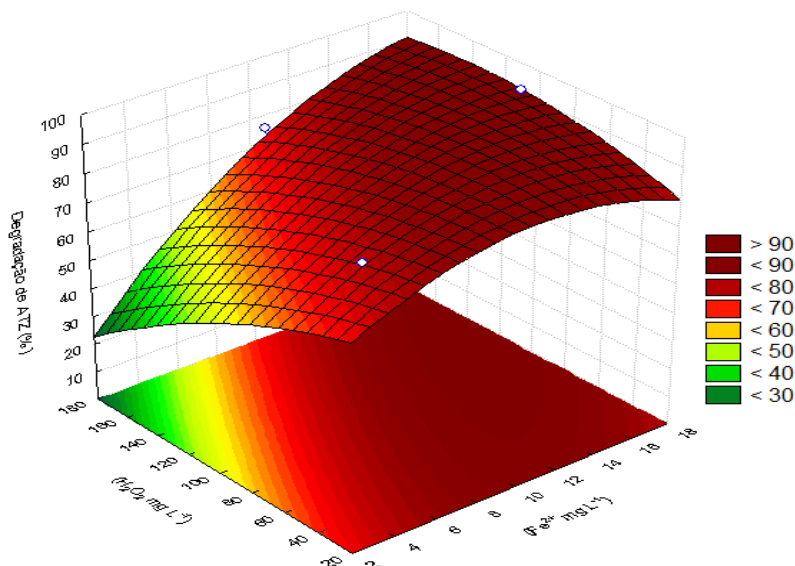


Figura 6 Superfície de resposta em relação à degradação da atrazina em função dos fatores Fe^{2+} e H_2O_2 .

As melhores eficiências de degradação de atrazina ocorreram quando se adicionam maiores concentrações de Fe^{2+} entre 10 e 17,05 $mg L^{-1}$, considerado como catalisador no processo Fenton e quanto maiores as concentrações de H_2O_2 , perde-se a eficiência de degradação. Esta discussão pode ser observada na Figura 8, a qual apresenta a relação

dos valores previstos e observados para a degradação da atrazina ($R^2= 0,90$), conforme apresentado na Figura 7.

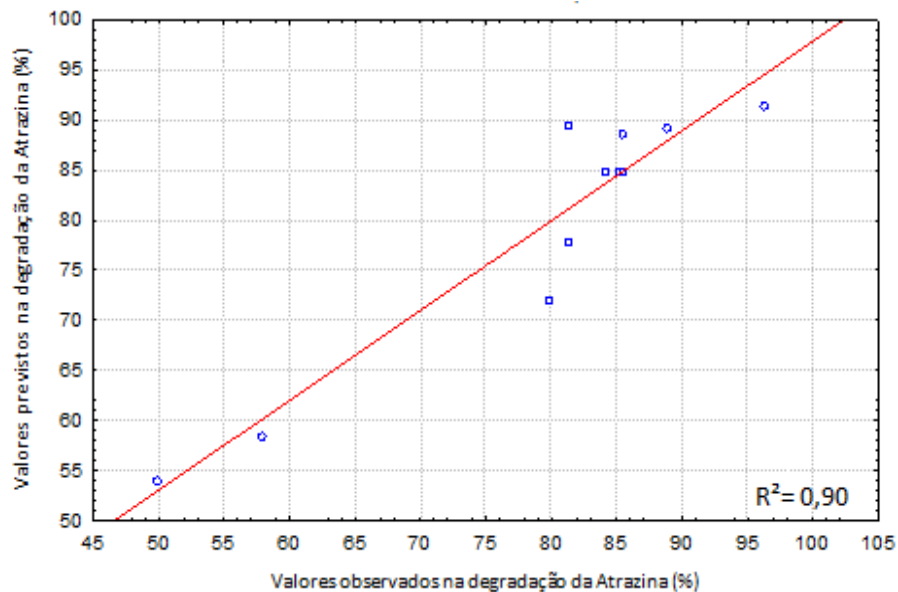


Figura 7 Valores previstos (y) em função dos valores observados (x) para a degradação de atrazina através do processo Fenton.

A análise dos valores previstos e observados na degradação da atrazina apresentados na Figura 7 permite que se observem os pontos experimentais, os quais apresentam bom ajuste e próximos da normalidade. Na Figura 8, podem-se observar os perfis para os valores e a desejabilidade previstos e realizados para a otimização do processo Fenton, corroborando com as informações observadas na Figura 6.

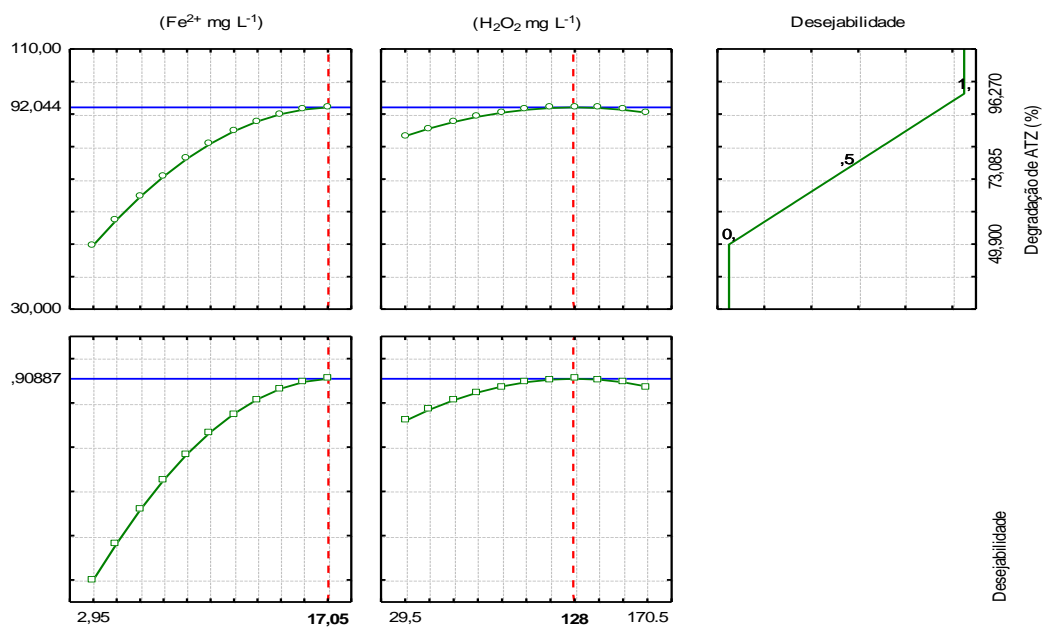


Figura 8 Perfis para valores previstos e desejabilidade para degradação da atrazina.

É possível verificar na Figura 8 que a desejabilidade prevista foi de 92,04%, em que foram otimizados o ponto axial 1,41 da concentração de Fe^{2+} e o valor entre o ponto central e o ponto axial 1,41 para a concentração de H_2O_2 , pois, a partir da interpolação, encontra-se o valor (0,56). Assim, as condições ótimas para a degradação da atrazina pelo processo de Fenton corresponderam a 17,05 mg L^{-1} para Fe^{2+} e 128 mg L^{-1} para H_2O_2 .

A otimização é extremamente importante, pois possibilita maior conhecimento do processo, permite previsões ao diminuir-se os erros associados ao modelo em estudo, identificar-se o ajuste que melhor atende de forma simultânea ao conjunto de fatores de resposta, de modo que cada um dos fatores esteja relativamente próximo ao valor ideal de eficiência para o processo.

É possível observar que, quando utilizadas concentrações superiores a 128 mg L^{-1} de H_2O_2 , perde-se a eficiência de degradação. Abdessalem et al. (2010) realizaram um estudo comparativo com um efluente contendo três herbicidas (clorotoluron, carbofuran e bentazona) e esclareceram que as elevadas concentrações de H_2O_2 (presente em excesso) ocasionam desaceleração na reação, devido ao aumento de reações competitivas.

O H_2O_2 pode favorecer na degradação quando sua concentração esta adequada, em excesso, pode ocasionar o sequestro dos radicais hidroxilas gerados pela reação, onde esse agrupamento do ($\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH}$) forma o radical hidroperoxil ($\text{HO}_2\cdot$). Assim, a degradação de moléculas orgânicas é prejudicada (RAMIREZ et al., 2005; NOGUEIRA et al., 2007), pois, o radical hidroxila apresenta potencial redox superior ao do radical hidroperoxil. Segundo Santos (2015), o H_2O_2 pode auxiliar na produção ou remoção de $\cdot\text{OH}$. Deste modo, a concentração do H_2O_2 deve ser cuidadosamente ajustada à reação.

Assim, para avaliar a condição ótima encontrada pelo modelo proposto ensaios em triplicatas para a degradação da atrazina foram realizados pelo processo de Fenton nas seguintes condições operacionais: 17,05 mg L^{-1} de Fe^{2+} , 128 mg L^{-1} de H_2O_2 e pH 3,0, com tempo de tratamento de 30 minutos, cujos resultados estão demonstrados na Tabela 4.

Tabela 4 Resultados da validação da melhor condição operacional

Ensaio	Degradação da ATZ (%)	Degradação prevista (%)	Degradação experimental (%)
1	91,3	92,04	91,00
2	88,16		
3	93,55		

No valor previsto na otimização do modelo esperava-se 92,04% de eficiência na degradação da atrazina e o resultado encontrado experimentalmente foi de 91,00%, com tempo de reação de 30 minutos pelo processo Fenton. Isso propicia um erro de 1,04% entre o valor previsto e valor experimental, confirmando a boa reprodutibilidade de degradação no processo bem como comprova a validação apresentada na Tabela 4.

4.1.3.1 Determinação do consumo de H₂O₂ e ferro total

Os consumos de H₂O₂ e de ferro total foram analisados ao final da degradação no tempo de tratamento de 30 minutos. Foi realizada a adição de 128 mg L⁻¹ de H₂O₂ ao tratamento de degradação da atrazina pelo processo de Fenton, o qual ao final do processo apresentou consumo de 15,77% em relação à concentração inicial. Ao final da reação, não houve consumo completo, sendo necessário ou maior tempo de tratamento e/ou maior concentração de poluentes de partida.

Foram adicionados 17,05 mg L⁻¹ de ferro ao tratamento, apresentando 14,98 mg L⁻¹ residual nas amostras tratadas, o que corresponde ao consumo de 12,16%. O resultado foi próximo ao encontrado por Lourenço (2014), o qual investigou o tratamento de água contaminada por atrazina, com consumo de 10% de ferro, para esclarecer que a concentração residual pode ser atribuída a insolubilização dos íons ferrosos. Friedrich et al. (2017) realizaram a precipitação dos íons férricos com o aumento de pH, com o objetivo de parar a reação. Posteriormente, as amostras foram filtradas com um cartucho 0,22 µm (Milipore Durapore), para a remoção dos ferros totais presentes no meio reacional.

4.1.4 Conclusões

Foi possível analisar a interação entre os fatores pesquisados e determinar as condições ótimas operacionais do reator com o delineamento composto central rotacional (DCCR), seguido de análise estatística, para alcançar a melhor eficiência do processo Fenton na degradação da atrazina. Portanto, o tratamento foi realizado nas seguintes condições: H₂O₂ = 128 mg L⁻¹, Fe²⁺ = 17,05 mg L⁻¹ em meio ácido com pH 3, resultando em 91,00% de degradação da atrazina. Tal resposta expressa a elevada eficiência do processo com 30 minutos de tratamento. E, conclui-se que o processo Fenton é eficiente quando utilizado na degradação da atrazina e pode ser considerado uma alternativa tecnicamente viável, e utilizado como um tratamento de polimento final.

4.1.5 Referências bibliográficas

ABDESSALEM, A. K.; BELLKHAL, N.; OTURAN, N.; DACHRAOUI, M.; OTURAN, M. Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes. **Desalination**, v. 250, p. 450-455, 2010.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, N.; GRANATO, A. C.; MALPASS, R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento

de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente-Água**, v.11, n. 2, p. 388-401, 2016.

ARELLANO, C. A. P.; GONZALES, A. J.; MARTINEZ, S. S.; SALGADO-TRÁNSITOC, I.; FRANCOCA, C. P. 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.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografias de agrotóxicos autorizadas**. 2016. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos/Monografias>>. Acesso em: 17 de abr. de 2016.

BORSOI, A.; SANTOS, P. R. R. dos; TAFFARELI, L. E.; GONÇALVES JÚNIOR, A. C. G. Agrotóxicos: histórico, atualidades e meio ambiente. **Acta Iguazu**, Cascavel, v.3, n.1, p. 86-100, 2014.

CARMO, D. A.; CARMO, A. P. B.; PIRES, J. M. B.; OLIVEIRA, J. L. M. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. **Ambiente-Água**, v. 8, n. 1, p. 133-143, 2013.

CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Advanced oxidation and mineralization of simazine using Fenton's reagent. **Journal of Hazardous Materials**, v.168, p.688-694, 2009.

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

DE LUCA, A.; DANTAS, R. F.; SIMÕES, A. S. M.; TOSCANO, I. A.S.; LOFRANO, G.; CRUZ, A.; ESPLUGAS, S. Atrazine Removal in Municipal Secondary Effluents by Fenton and Photo-Fenton Treatments. **Chemical Engineering Technology**. v. 36. p. 2155-2162, 2013.

DBIRA, S.; BEDOUUI, A.; BENSALAH, N. Investigations on the Degradation of Triazine Herbicides in Water by Photo-Fenton Process. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 5, p. 500-517, 2014.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. L. **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, cap. 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p.1381-1387, 2012.

FAN, X.; SONG, F. Bioremediation of atrazine: recent advances and promises. **Journal of Soils and Sediments**, v. 14, p. 1727-1737, 2014.

FRIEDRICH, L. C.; ZANTA, C. L. P. S.; MACHULEK JÚNIOR, A.; QUINA, F. H. Estudo mecanístico das reações Fenton e cupro-Fenton por análise voltamétrica *in situ*. **Química Nova**, v. 40, n. 7, p. 769-773, 2017.

GU, L., NIE, J.Y., Zhu, N.W., Wang, L., Yuan, H.P., SHOU, Z. Enhanced Fenton's degradation of real naphthalene dye intermediate wastewater containing 6-nitro-1-diazo-2-naphthol-4-sulfonic acid: a pilot scale study. **Chemical Engineering Journal**, v. 189-190, p. 108-116, 2012.

HANSEN, A.; TREVIÑO, Q.; MÁRQUEZ, H.; VILLADA, M.; GONZÁLEZ, R.; HERNÁNDEZ, A. Atrazina: un herbicida polémico. **Revista Internacional de Contaminacion Ambiental**, v. 29, p. 65-84, 2013.

IEH - Institute for Environment and Health. **A Screening Method for Ranking Chemicals by their Fate and Behaviour in the Environment and Potential Toxic Effects in Humans Following Non-occupational Exposure**. 2004. Disponível em: <<http://bura.brunel.ac.uk/handle/2438/9925>>. Acesso em: 28 de mar. 2016.

JIMÉNEZ, M.; OLLER, I.; MALDONADO, M.I.; MALATO, S.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; ZAPATA, A.; PERALTA-ZAMORA, J. M. Solar photo-Fenton degradation of herbicides partially dissolved in water. **Catalysis Today**, v. 161, n. 1, p. 214-220, 2011.

KLAMERTH, N.; MALATO, S.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison. **Water Research**, v. 47, p. 833-840, 2013.

KHANDARKHAEVA, M.; BATOEVA, A.; ASEEV, D; SIZYKH, M; TSYDENOVA, O. Oxidation of atrazine in aqueous media by solar-enhanced Fenton-like process involving persulfate and ferrous ion. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 137, p. 35-41, 2017.

LI, X.; ZHOU, M.; XU, L.; TANG, Z. Highly efficient advanced oxidation processes (AOPs) based on pre-magnetization Fe^0 for wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v.178, p. 49-55, 2017.

LOURENÇO, E. S. de O. **Processos Oxidativos Avançados no tratamento de água contaminada pelo herbicida atrazina**. 2014. 128 f. Programa de Pós-graduação em Agronomia. Tese (Doutorado em Agronomia), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2014.

MARTINAZZO, R.; HIRSCH, M. M.; LEITE, S. B. Sorção de atrazina e de mesotriona em latossolos e estimativa do potencial de contaminação. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p.1378-1384, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; D'VILLA, R.; OLIVEIRA, M. C. de. 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 H_2O_2 in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v.66, n.1, p.86-91, 2005.

OLIVEIRA, M. 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.

PEDLOWSKI, M. A.; CANELA, M. C.; TERRA, M. A. da C.; FARIA, R. M. R. de. Modes of pesticides utilization by Brazilian smallholders and their implications for human health and the environment. **Crop Protection**, v. 31, p. 113-118, 2012.

PEREIRA, S. V. **Degradação da Atrazina pelo processo UV/ H_2O_2 e ozônio, identificação dos intermediários e avaliação da atividade estrogênica**. 2011. 168 f. Programa de Pós-graduação em Química. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

RADOVIC, T.; GRUJIPE, S.; PETKOVIC, A.; DIMKIC, M.; LAUSEVIC M. Determination of pharmaceuticals and pesticides in river sediments and corresponding surface and ground water in the Danube River and tributaries in Serbia. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, p. 4092, 2015.

RAMIREZ, J. H.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L. M. Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent. **Catal. Today**, v. 107-108, p. 668-76, 2005.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor Editora, Campinas – SP, 3ª Ed., 2014.

ROSS, M. K.; JONES, T. L.; FILIPOV, N. M. Disposition of the Herbicide 2-Chloro-4-(ethylamino)-6-(isopropylamino)-s-triazine (Atrazine) and Its Major Metabolites in Mice: A Liquid Chromatography/Mass Spectrometry Analysis of Urine, Plasma, and Tissue Levels. **The American Society for Pharmacology and Experimental Therapeutics**, v. 37, n. 4, 2009.

SALTIMIRAS, D.A.; LEMLEY, A.T. Atrazine degradation by anodic Fenton treatment. **Water Research**, v. 36, p. 5113–5119, 2002.

SBIZZARO, M. **Adsorção de atrazina em biocarvões obtidos a partir de colmo de bambu**. 2016. 19 f. Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2016.

SCHREINER, V. C.; SZOCS, E.; BHOWMIK, A. K.; VIJVER, M. G.; SCHAFER, R. B. Pesticide mixtures in streams of several European countries and the USA. **Science of the Total Environment**, v. 573, p. 680-689, 2016.

SINGH, B.; SINGH, K. Microbial degradation of herbicides. **Critical Reviews in Microbiology**, v. 42, p. 245-261, 2016.

SOUZA, D. R. **Aplicabilidade de reações de Fenton e foto-Fenton no tratamento de glifosato comercial**. 2011. 107 f. Programa de Pós-graduação em Química. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, 2011.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de Benzeno, Tolueno e Xileno em águas contaminadas por gasolina utilizando-se processos foto-Fenton. **Química Nova**, v.32, n. 8, p. 2058-2063, 2009.

THUESON, L. E.; EMMONS, T. R.; BROWNING, D. L.; KREITINGER, J. M.; SHEPHERD, D. M.; WETZEL, S. A. *In vitro* Exposure to the herbicide atrazine inhibits T cell activation, proliferation, and cytokine production and significantly increases the frequency of Foxp3⁺regulatory T cells. **Toxicological Sciences**, v. 143. p. 418-429, 2015.

ZHAO, X.; ZHANG, C.; WANG, S.; SONG, C.; LI, X. Theoretical and experimental study on the degradation mechanism of atrazine in Fenton oxidation treatment. **Royal Society of Chemistry**, v. 7, p. 1581, 2017.

ZHENG, W.; GUO, M.; CHOW, T.; BENNETT, D. N.; RAJAGOPALAN, N. Sorption properties of green waste biochar for two triazine pesticides. **Journal Hazard Material**, v. 181, p. 121-126, 2010.

4.2 Artigo 2. Estudo da cinética de degradação da atrazina utilizando os processos Fenton e foto-Fenton solar

RESUMO

O crescimento populacional e a evolução da produção agrícola influenciam diretamente no aumento do consumo de agroquímicos. Os agroquímicos em geral são aplicados por pulverizadores, os quais após uso necessitam da limpeza de todos os componentes. Tal limpeza gera grandes quantidades de efluentes contaminados por substâncias altamente tóxicas, comumente descartadas de forma inadequada, sem qualquer tratamento e que causam inúmeros problemas ambientais e à saúde humana. Nesse sentido, novas tecnologias capazes de degradar compostos persistentes estão sendo investigadas. Assim, este trabalho teve por objetivo investigar a cinética dos processos foto-Fenton solar e Fenton na degradação do herbicida atrazina. Para a realização do estudo da cinética de fotodegradação da atrazina utilizando os processos Fenton e foto-Fenton solar, foram utilizadas as condições ótimas encontradas no experimento anterior com $\text{Fe}^{2+} = 17,05 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{O}_2 = 128 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 3$. Os processos mostraram-se promissores com reduções de 91,76 e 99,14%, respectivamente, nos processos Fenton e foto-Fenton solar, em que foi observado o comportamento de pseudo-primeira ordem, com constante cinética de $0,26 \text{ min}^{-1}$ para Fenton e $1,37 \text{ min}^{-1}$ para foto-Fenton solar. Ambos processos provocam elevado percentual de degradação nas amostras em tempo de $\frac{1}{2}$ vida bastante significativos. Porém, o tempo se mostrou mais significativo nas amostras tratadas por foto-Fenton solar, quando foram determinados 0,51 minutos contra 2,63 minutos de Fenton, apresentando tempo de $\frac{1}{2}$ vida maior de 2,12 minutos, e ainda não atingiu a eficiência de taxa de degradação apresentada por foto-Fenton solar. Concluiu-se que a interação de ferro, H_2O_2 e UV é mais atrativa para o tratamento de águas residuárias e para os resíduos gerados pela lavagem dos pulverizadores.

Palavras-Chave: pseudo-primeira ordem; processos oxidativos avançados; tempo de $\frac{1}{2}$ vida.

ABSTRACT

Study of Atrazine Degradation Kinetics using Fenton and Photo-Fenton Solar Processes

Population development and the evolution of agricultural production have directly influenced the increase in agrochemicals consumption. Agrochemicals are generally applied by sprayers, which after being used require cleaning of all components. Such cleaning generates large amounts of wastewater contaminated by highly toxic substances, commonly discarded improperly, without any treatment. So, several environmental and human health problems come as a result of such decision-making. Ergo, new technologies that are able of degrading persistent compounds are under investigation. Thus, this study aimed at investigating the efficiency of photo-Fenton and Fenton processes in atrazine herbicide degradation. For kinetics study of atrazine photodegradation by Fenton and solar photo-Fenton processes, optimum conditions were found and used in previous experiment with $\text{Fe}^{2+} = 17.05 \text{ mg L}^{-1}$ and $\text{H}_2\text{O}_2 = 128 \text{ mg L}^{-1}$ and $\text{pH} = 3$. The processes were promising with reductions of 91.76 and 99.14%, respectively, in the Fenton and solar photo-Fenton processes, where the pseudo-first order behavior was observed, with a kinetic constant of 0.26 min^{-1} for Fenton and 1.37 min^{-1} for solar photo-Fenton process. Both processes have

caused a high percentage of degradation in the samples in very significant time of $\frac{1}{2}$ life, but this time was more significant in samples treated by solar photo-Fenton, where it was determined 0.51 minute versus 2.63 minutes Fenton, featuring $\frac{1}{2}$ -life longer than 2.12 minutes. Although, it has not reached the efficiency of degradation rate presented by the solar photo-Fenton process. Finally, it was concluded that the interaction of iron, H_2O_2 and UV is more attractive to treat wastewater and wastes generated by the washing of sprayers.

Keywords: pseudo-first order; advanced oxidative processes; half-life time ($t_{\frac{1}{2}}$).

4.2.1 Introdução

A agricultura desenvolve uma das atividades mais importantes para a sobrevivência do ser humano: a produção de alimentos. Mas, a aplicação dos agroquímicos na agricultura vem ocasionando muitos problemas ambientais, por exemplo, a contaminação de corpos d'água destinados ao abastecimento público. E, por conseguinte, a contaminação do ser humano que, mesmo quando em contato com agroquímicos em concentrações relativamente pequenas, pode desenvolver sérios efeitos sobre a saúde humana. Assim, faz-se necessário o uso de tecnologias capazes de diminuir as concentrações de contaminantes para o enquadramento de potabilidade (COELHO et al., 2012).

A Portaria MS nº 2914/2011, a qual dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, em anexo VII, apresenta uma lista com 64 substâncias químicas que representam riscos à saúde humana, das quais 27 são agroquímicos (BRASIL, 2011). Entre eles destaca-se o herbicida atrazina (6-chloro-N2-ethyl-N4-isopropyl-1,3,5-triazine-2-4-diamine) (USEPA, 2016). No Brasil, a Resolução Conama 357/2005 estabelece como valor máximo permitido $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de atrazina para águas de consumo humano (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011).

O herbicida atrazina é aplicado em larga escala no Brasil em culturas de milho, cana-de-açúcar e sorgo, no controle de pragas e plantas daninhas. Entre suas principais características, a atrazina apresenta persistência e substâncias recalcitrantes, de modo que tratamentos convencionais não são capazes de degradá-la (MOYA, 2015), como processos físicos, químicos e biológicos empregados comumente em efluentes contaminados por defensivos agrícolas.

A ocorrência de novos contaminantes emergentes em águas de superfície (CLARIZIA et al., 2017) e subterrânea recentemente despertou maior atenção da comunidade científica. Moreira et al. (2012) estudaram a contaminação de águas superficiais e de chuva por agroquímicos, realizaram a coleta das águas em campo verde no estado do Mato Grosso e encontraram entre os agroquímicos a atrazina, cujos resultados foram: $18,96 \mu\text{g L}^{-1}$ em água de poço artesiano (potável), $75,43 \mu\text{g L}^{-1}$ água de chuva e $9,33 \mu\text{g L}^{-1}$ água superficial de rios. Para Graymore et al., (2001) a atrazina é frequentemente detectada em águas aquáticas e tem sido conhecida por afetar a reprodução da flora

aquática e a fauna. E pode atingir elevadas concentrações tais como $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ após as primeiras chuvas.

Os processos oxidativos avançados (POAS) têm se destacado como métodos alternativos promissores no tratamento de águas residuais e efluentes industriais. Tal tecnologia emprega principalmente o uso dos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), agente altamente oxidante e reativo ($E=2,8 \text{ V}$), capaz de decompor ampla variedade de compostos, responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos, produzindo ácidos orgânicos de cadeia curta, íons inorgânicos e como produto final dióxido de carbono (CO_2) (GROMBONI, 2007; MALATO et al., 2009). E é considerada uma técnica muito eficaz do ponto de vista técnico, econômico e especialmente ambiental para a degradação dos poluentes contidos em efluentes residuais (ARAÚJO et al., 2016).

Recentes estudos têm demonstrado que os POAS se apresentam como alternativa promissora e viável na degradação dos herbicidas (ABAAMRANE et al., 2012; SOUZA et al., 2013; CONTE et al., 2014; SCHENONE et al., 2015). Entre eles destacam-se os processos Fenton e foto-Fenton, pré-tratamentos e pós-tratamentos promissores e capazes de reforçar a biodegradabilidade de água contaminada por biorecalcitrantes químicos como o herbicida atrazina (BENZAQUÉN et al., 2015).

No processo Fenton, alguns fatores influenciam, de forma significativa, e os mais importantes são: pH de reação, concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos (GOZZI et al., 2012). Já o processo foto-Fenton tem sido vastamente estudado devido à possibilidade de se empregar uma fonte de energia renovável (ou seja, energia solar) e baixa concentração de catalisador (CLARIZIA et al., 2017), ou o uso de energia artificial. Em geral, a utilização do pH na faixa ácida de 3 torna os custos operacionais menores que o uso de pH neutro (MIRALLES-CUEVA et al., 2017).

Os processos podem ter reações cinéticas de degradação analisadas, em que as constantes de velocidade da reação (k) relacionam o decaimento da concentração e o tempo, a partir dos melhores resultados alcançados em cada processo. Enquanto o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) é o tempo necessário para que a metade da concentração inicial do poluente seja degradada (IEH, 2004), independente da sua concentração inicial no meio.

A cinética química é o estudo da velocidade da reação, em função das diferentes condições e o estudo dos mecanismos que desenvolvem uma reação. A partir do estudo cinético, pode-se determinar a taxa de degradação da substância poluente. Geralmente, os mecanismos que trabalham com reações de oxidação e envolvem os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) podem ser descritos pelo modelo cinético simples de pseudo-primeira ordem, não levando em consideração as mais diversas condições que envolvem a reação (ROQUETO, 2012).

Tamimi et al. (2008) estudaram a degradação do inseticida metomil pela reação Fenton e aplicaram a análise cinética para a obtenção dos seguintes resultados: $K= 0,0500 \text{ min}^{-1}$ e $t_{1/2} = 13,86 \text{ min}^{-1}$. Em contrapartida, Roqueto (2012) trabalhou com 20 mg L^{-1} de

fungicida tiofanato metílico em diferentes concentrações de ferro e H_2O_2 e encontrou uma cinética de pseudo-primeira ordem com constante cinética $K= 0,0695 \text{ min}^{-1}$; $0,0692 \text{ min}^{-1}$ e $0,0870 \text{ min}^{-1}$.

De acordo com o exposto, o objetivo deste trabalho foi investigar o tempo de reação e a eficiência dos processos foto-Fenton solar e Fenton na degradação do herbicida atrazina.

4.2.2 Material e métodos

4.2.2.1 Local de estudo

Os ensaios e as análises no efluente de estudo contaminado pelo herbicida atrazina foram realizados no Laboratório de Saneamento Ambiental (LASAM) da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), localizado no Campus de Cascavel – PR.

4.2.2.2 Preparo do efluente

O efluente contaminado pelo herbicida atrazina foi preparado com a adição de 20 ppm de atrazina (LOURENÇO, 2014; SOUZA, 2011) Primóleo® (Syngenta Proteção do Cultivos Ltda.), composto por 6-chloro-N2-ethyl-N4-isopropyl-1, 3,5-triazine-2-4-diamine, 400 g L^{-1} de concentração de atrazina e 660 g L^{-1} de compostos inertes I, considerando a composição da atrazina comercial, dissolvidos em água destilada. O efluente ficou sob agitação em um agitador magnético por 24 horas em temperatura ambiente, afim de se assegurar a solubilidade (MARTINAZZO et al., 2011).

4.2.2.3 Estudo cinético da degradação da atrazina utilizando Fenton e foto-Fenton solar

O tratamento do efluente contaminado com herbicida atrazina foi obtido a partir da montagem de um reator fotoquímico, constituído por um agitador magnético (Corning, PC-420), responsável pela homogeneização do efluente e um béquer de borossilicato com volume final de material de 1000 mL (efluente + H_2O_2 + Fe^{2+}). Para cada ensaio, foram adicionados 1000 mL do efluente ao béquer, com pH 3 (SALTMIRAS; LEMLEY, 2002; PÉREZ, et al., 2002; DURIGAN, et al., 2012) pelas soluções padrões de H_2SO_4 (3 mol L^{-1} , Synth) e de NaOH (3 mol L^{-1} , Cinética). Em seguida, foi acrescentado o valor da

concentração de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec), e homogeneizado por 1 minuto em agitador magnético para que, posteriormente, fosse adicionada a concentração de H_2O_2 (Synth 35% P. A).

Nos reatores cinéticos, as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 seguiram conforme as melhores condições operacionais obtidas no planejamento experimental do estudo anterior e foram realizados ensaios em triplicatas nas seguintes condições: 17,05 mg L^{-1} de Fe^{2+} , 128 mg L^{-1} de H_2O_2 , pH 3 e com tempo de tratamento de 30 minutos.

O estudo cinético da degradação da atrazina foi realizado com ensaios Fenton e foto-Fenton solar pela retirada das alíquotas em intervalos de tempos pré-estabelecidos (0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27 e 30 minutos).

Os dados experimentais foram analisados pelo modelo pseudo-primeira ordem, como mostra a Equação 1 (PECK et al., 2000).

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k * t \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde C é a concentração de atrazina no tempo t;

C_0 é a concentração inicial de atrazina (mg L^{-1});

k é constante de velocidade do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e

t é o tempo (minutos).

Foi determinado o tempo de $\frac{1}{2}$ vida (tempo necessário para que a metade da concentração do herbicida degrade independentemente da sua concentração inicial no meio) para o processo de tratamento conforme demonstrado na Equação 2 (SCHWARZENBACH et al., 1993).

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad \text{Eq. (2)}$$

Na Figura 1, está apresentada a montagem dos reatores onde foi realizado o tratamento do efluente contaminado pela atrazina.

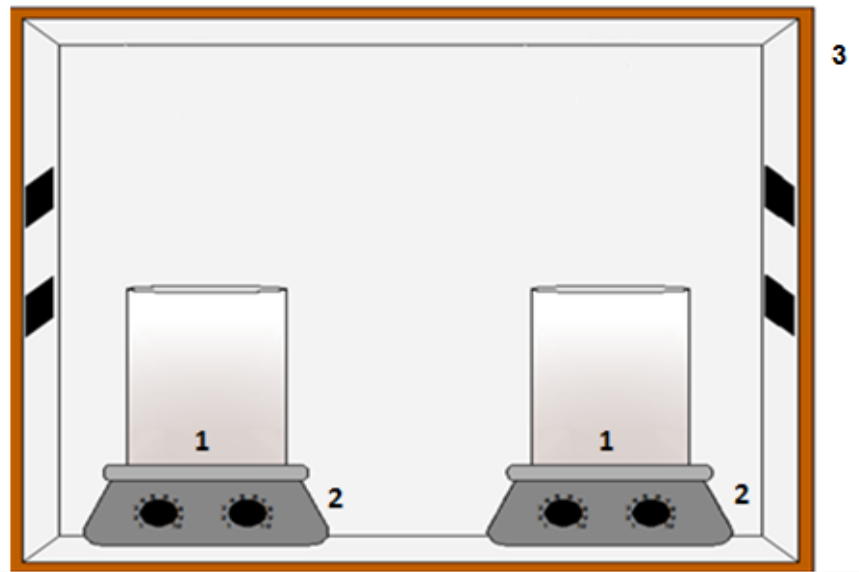


Figura 1. Sistema para montagem dos reatores para o tratamento de Fenton. Legenda: 1 – Béquer de borossilicato; 2 – Agitador magnético; 3 – Câmara de madeira.

O estudo referente à degradação da atrazina sob radiação solar foi baseado em um reator que operou no período das 15 h: 30 min às 16 h: 00 min do dia 26 de janeiro de 2017, na cidade de Cascavel - PR, segundo o Sistema Meteorológico do Paraná (SIMEPAR). A média de radiação solar neste horário foi de 670,63 W/m² e a temperatura média de 25,9°C. Na Figura 2, está apresentada a montagem do reator onde foi realizado o tratamento do efluente.

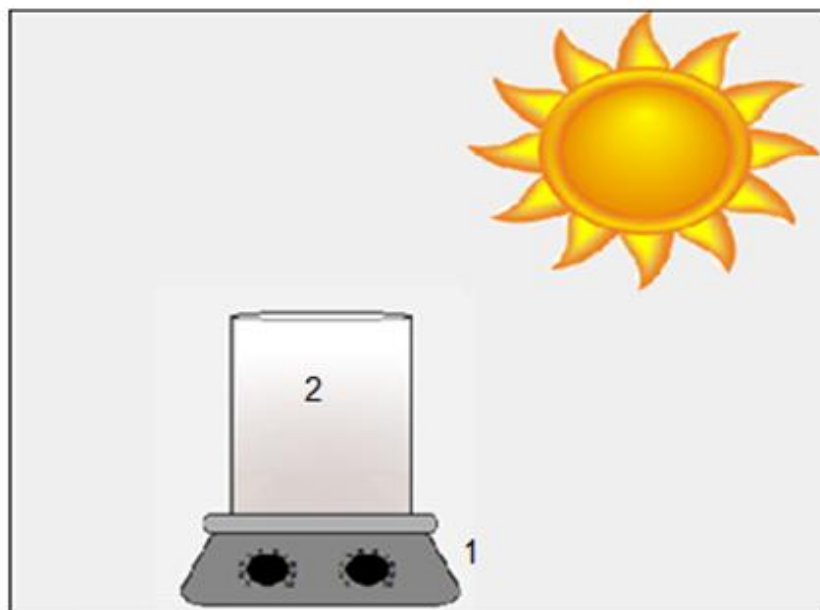


Figura 2 Sistema para montagem dos reatores para o tratamento de foto-Fenton solar. Legenda: 1 – Béquer de borossilicato; 2 – Agitador magnético.

4.2.2.3 Métodos analíticos

4.2.2.3.1 pH

O pH das amostras foi determinado por um peagâmetro digital (Tecnal, modelo Tec - 3mp).

4.2.2.3.2 Análise da atrazina

Foi construída a curva de calibração no Cromatógrafo líquido de alta eficiência modelo Prominence (Shimadzu®) para o padrão analítico da atrazina (Sigma-Alorich, 99,9%). A concentração da atrazina foi obtida a partir da solução estoque de 50 mg L⁻¹ de atrazina em metanol. O limite de quantificação do método de análise foi de 0,05 mg L⁻¹.

O método utilizado para a análise de atrazina foi o descrito por Zeng et al., (2010) e Sbizarro (2016) sob as seguintes condições: coluna C-18 (4,6 mm x 150 mm x 5 µm) (Kromasil), fase móvel acetonitrila/água (Tedia) (50:50, v/v), detecção cromatográfica UV à 230 nm, fluxo da fase móvel de 1 mL min⁻¹, temperatura do forno de 35 °C, volume de injeção da amostra de 20 µL e tempo de análise de 6 minutos.

4.2.2.3.3 Ferro total

As determinações do ferro total foram realizadas com chama ar/acetileno, por espectrometria de absorção atômica (Shimadzu AA 3600). A concentração de ferro total das amostras foi obtida a partir da interpolação dos dados obtidos na curva de calibração com padrão de ferro de 1000 mg L⁻¹ AA Stander e limite de detecção de 0,1 ppm. Foram utilizadas as seguintes condições: vazões de acetileno de 2,2 L.min⁻¹, de ar de 15,0 L.min⁻¹, comprimento de onda de 248,3 nm, fenda espectral de 0,2 nm e corrente da lâmpada de cátodo oco de 12 mA (metodologia padrão do espectrofotômetro de absorção atômica).

4.2.2.3.4 Peróxido de hidrogênio

As concentrações do H₂O₂ residual (Synth) foram determinadas pelo método espectrofotométrico em absorbância, de acordo com a metodologia que se baseia na formação do cátion peroxovanádio após a reação com metavanadato de amônio (Sigma-Aldrich) em meio ácido (OLIVEIRA et al., 2001; NOGUEIRA et al., 2005). A concentração do H₂O₂ residual nas alíquotas de cada processo foi obtida a partir de uma curva de calibração,

com comprimento de onda a 450 nm (OLIVEIRA et al., 2001) em espectrofotômetro (HACH, DR/2010) imediatamente após a retirada das alíquotas do reator.

4.2.3 Resultados e discussões

Plotou-se em cada experimento com o objetivo de avaliar a cinética de desaparecimento da atrazina, os dados C/C_0 versus tempo. Na Figura 3, estão apresentados os resultados obtidos na cinética de degradação da atrazina nos processos Fenton e foto-Fenton solar e o ajuste dos dados no modelo de pseudo-primeira ordem.

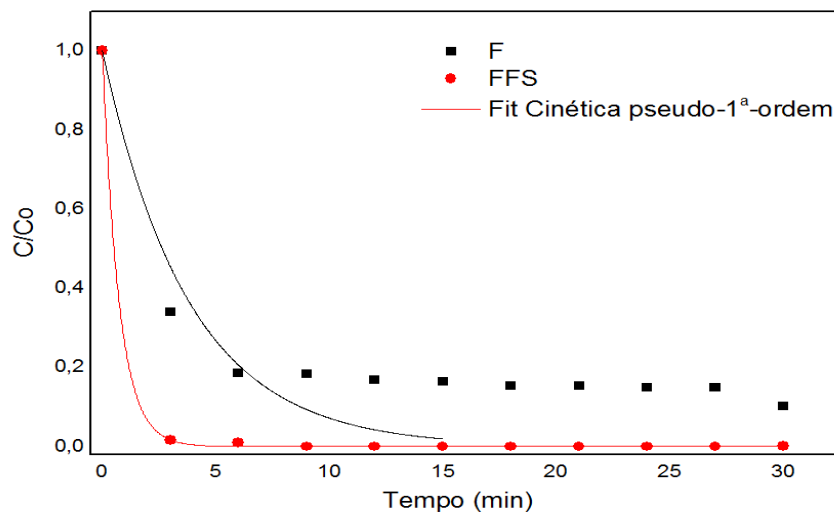


Figura 3. Representação gráfica do decaimento da concentração de atrazina sob as seguintes condições: $H_2O_2 = 128 \text{ mg L}^{-1}$; $Fe^{2+} = 17,05 \text{ mg L}^{-1}$; $pH = 3,0$.

De acordo com a análise dos resultados apresentados na Figura 3, onde é apresentado o decaimento da concentração, verifica-se que, já nos primeiros minutos das reações, o processo de maior eficiência quanto à degradação de atrazina foi o foto-Fenton solar com 99,14% aos 6 minutos de reação, não foi mais possível detectar a atrazina aos 9 minutos. Já para Fenton, foi observada uma degradação de 91,76% aos 30 minutos. De acordo com Benzaquén et al. (2015), os resultados indicam que os processos Fenton e foto-Fenton são tratamentos viáveis quando relacionados à biodegradabilidade da atrazina comercial em água.

Ainda se observa que a degradação ocorre em duas etapas: a primeira é a inicial nos primeiros 3 minutos e é extremamente rápida, todavia, na segunda etapa a partir deste ponto, torna-se mais lenta. Santos (2015) observou o mesmo comportamento quando estudou a degradação do inseticida diazinon. Vale destacar que a razão principal para este comportamento é justificada pelo fato dos íons Fe^{2+} desempenharem papel de catalisadores no início da decomposição do H_2O_2 para a geração dos $\bullet OH$. Estes íons reagem

primeiramente e rapidamente com o diazinon, posteriormente, os Fe^{2+} são oxidados a Fe^{3+} . Em seguida, os Fe^{3+} gerados reagem com o H_2O_2 para a produção de Fe^{2+} e esta etapa do processo é muito mais lenta do que a primeira. Para Hernández- Rodríguez et al. (2014), a conversão dos Fe^{2+} a Fe^{3+} é bem rápida, assim a segunda etapa torna-se limitante.

Entre os processos estudados, o foto-Fenton solar mostrou-se mais eficiente na degradação da atrazina, potencializado pela radiação UV. Segundo Santos (2015), a maior eficiência é ocasionada pela geração de um ciclo catalítico que consegue gerar maior produção dos $\bullet\text{OH}$.

Os resultados concordam com os valores encontrados por Benzaquén et al., (2015), que pesquisaram a reação de oxidação Fenton e encontraram 85% de degradação do herbicida atrazina. Klamerth et al. (2009) estudaram a degradação da atrazina pelo processo foto-Fenton solar, e após 200 minutos, foi possível degradar 88% da atrazina. Matos et al. (2012) estudaram a utilização da reação de Fenton e foto-Fenton artificial na degradação do inseticida abamectina em água e alcançaram resultados quanto à degradação de 40% e 70% em 60 minutos de reação.

Constata-se que além de acelerar a degradação de poluentes, o uso da energia solar traz outra vantagem importante: sua utilização como fonte de radiação ultravioleta reduz o custo do processo. Portanto, mostra-se economicamente atrativo, em se tratando de uma fonte limpa e natural quando comparada a processos que utilizam fontes artificiais, que geram gasto de energia, além de ser prejudicial ao operador por conta da radiação.

Através do gráfico C/C_0 versus tempo, foi possível encontrar o valor de k (min^{-1}) a partir de uma regressão linear dos dados experimentais. O valor corresponde à constante de velocidade da reação, considerando-se o modelo de reação de pseudo-primeira ordem, demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1 Cinética de degradação da atrazina

Tratamentos	Parâmetros			
	K (min^{-1})	R ²	% de degradação da atrazina	Tempo de ½ vida (min)
Fenton	0,26±0,051	0,8924	91,76	2,63 min
FFS	1,37±0,059	0,9999	99,14	0,51 min

Os ajustes dos dados experimentais no modelo proposto apresentaram bom coeficiente de determinação (R^2) e indicaram que a reação de degradação da atrazina segue o modelo de pseudo-primeira ordem. O processo Fenton apresentou constante de velocidade de $0,26 \text{ min}^{-1}$, enquanto o foto-Fenton solar apresentou $1,37 \text{ min}^{-1}$.

Quanto maior é o valor da constante de velocidade, menor é a degradação da atrazina. Portanto, para o processo de foto-Fenton solar, a atrazina decaiu pela metade em 0,51 minutos. Já no processo Fenton decaiu pela metade em 2,63 minutos, apresentando tempo de $\frac{1}{2}$ vida maior de 2,12 minutos. Assim, pode-se verificar que entre os POAs estudados o foto-Fenton solar proporcionou a melhor degradação da atrazina. Fica então evidenciado que a combinação de ferro, H_2O_2 e UV é mais atrativa para o tratamento de águas residuárias e para os resíduos gerados pela lavagem dos pulverizadores agrícolas.

4.2.3.1 Consumos de H_2O_2 e ferro total

Os consumos de H_2O_2 e ferro foram determinados ao final da cinética de degradação de cada processo no tempo de tratamento de 30 minutos. Foi utilizada a concentração inicial de 128 mg L^{-1} de H_2O_2 e $17,05 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro para a degradação da atrazina nos processos Fenton e foto-Fenton solar. Ao final dos processos, foram apresentados os seguintes consumos: 15,60 e 88% para H_2O_2 , respectivamente.

A concentração residual foi $15,49 \text{ mg L}^{-1}$ para o ferro, a qual corresponde ao consumo de 9,13% para o processo de Fenton. Já para o processo foto-Fenton solar, encontrou-se concentração residual de $14,96 \text{ mg L}^{-1}$, o que indicou consumo de 12,24% quando comparado à concentração adicionada inicialmente.

A Resolução CONAMA 430/2011 estabelece a concentração como valor máximo de ferro de 15 mg L^{-1} como padrão de lançamento de efluentes em corpos d'água (BRASIL, 2011). Assim, o resultado obtido no processo de Fenton apresentou concentração de $0,49 \text{ mg L}^{-1}$ superior ao limite máximo permitido pela legislação e o processo foto-Fenton solar apresentou concentração inferior. A concentração que excede o estabelecido pela lei pode ser precipitada pela elevação do pH antes do descarte (FRIEDRICH et al., 2017).

4.2.4 Conclusões

De acordo com os ensaios estudados, foi possível comprovar a eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton solar na degradação do herbicida atrazina. O resultado demonstrou a superioridade do processo de foto-Fenton solar quando comparado ao Fenton, pois o solar resultou em 99,14% de degradação aos 6 minutos de reação e o Fenton resultou em 91,76% aos 30 minutos. Tais valores são potenciais ou atrativos para utilização em tratamentos de efluentes.

O estudo das cinéticas na degradação da atrazina indicou que a mesma acontece através de uma reação de pseudo-primeira ordem, apresentando constante K de $0,26 \text{ min}^{-1}$ para o processo Fenton, enquanto para o processo foto-Fenton solar, K foi $1,37 \text{ min}^{-1}$.

Os resultados demonstram que quando o oxidante peróxido de hidrogênio e o catalisador ferro têm suas ações combinadas, realizadas sob controle de pH ácido e radiação UV, a eficiência é intensificada e apresenta elevada taxa de degradação em curto tempo de tratamento.

4.2.5 Referências bibliográficas

ABAAMRANTE, A.; QOURZAL, S.; BILLAH, S. M.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y. Modeling Experimental Design for Photo-Fenton Degradation of Methomyl. **Open Journal of Applied Sciences**, v. 2. p. 216-223, 2012.

ARAÚJO, K. S. de.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente-Água**, v.11. p.387-400, 2016.

BENZAQUÉN, T. B.; ISLA, M. A.; ALFANO, O. M. Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of atrazine: a kinetic study. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 90. p. 459-467, 2015.

BENZAQUÉN, T. B.; ISLA, M. A.; ALFANO, O. M. Combined chemical oxidation and biological processes for herbicide degradation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 91. p. 718-725, 2015.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução 357 de 17 de março de 2005**.

BRASIL. Portaria do Ministério da Saúde, n. 2.914, de 12 de dezembro de 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente: CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**.

COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H.; LEAL, W. P. 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.

CONTE, O. L.; QUERINI, P.; ALBOZZATI, E. D.; ALFANO, O.M. Photonic and quantum efficiencies for the homogeneous photo-Fenton degradation of herbicide 2,4-D using different iron complexes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.89. p.1967- 1974, 2014.

CLARIZIA, L.; RUSSO, D.; DI SOMMA, I.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209. p. 358-371, 2017.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v.35, n.7, p.1381-1387, 2012.

FRIEDRICH, L. C.; ZANTA, C. L. P. S.; MACHULEK JÚNIOR, A.; QUINA, F. H. Estudo mecanístico das reações Fenton e cupro-Fenton por análise voltamétrica in situ. **Química Nova**, v.40, n.7, p.769-773, 2017.

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

GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F.; ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. **Environment International**, v. 26, n. 7-9, p. 483-495, 2001.

GROMBONI, C. F.; FERREIRA, A. G.; KAMOGAWA, M. Y.; NOGUEIRA, A. R. A. Avaliação da reação foto-Fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida. **Química Nova**, v.30 n. 2, 2007.

HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, M. J.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, C.; DONÑ-RODRÍGUEZ, J.M.; GONZÁLEZ-DÍAZ, O.; ZERBANI, D.; PEÑA, J.P. Treatment of effuents from wool dyeing process by photo-Fenton at solar pilot plant. **Journal od Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 163- 171, 2014.

IEH - Institute for Environment and Health. **A Screening Method for Ranking Chemicals by their Fate and Behaviour in the Environment and Potential Toxic Effects in Humans Following Non-occupational Exposure**. 2004. Disponível em: <<http://bura.brunel.ac.uk/handle/2438/9925>>. Acesso em: 28 de mar. 2016.

LOURENÇO, E. S. de O. **Processos Oxidativos Avançados no tratamento de água contaminada pelo herbicida atrazina**. 2014. 128 f. Programa de Pós-graduação em Agronomia. Tese (Doutorado em Agronomia), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2014.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ, P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1-59, 2009.

MARTINAZZO, R.; HIRSCH, M. M.; LEITE, S. B. Sorção de atrazina e de mesotriona em latossolos e estimativa do potencial de contaminação. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p.1378-1384, 2011.

MATOS, T. A. F.; DIAS, A. L. N.; REIS, A. D. P.; SILVA, M. R. A.; KONDO, M. M. Degradation of Abamectin using the Photo-Fenton Process. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2012, 2012.

MIRALLES- CUEVAS, S.; OLLER, I .; AGUERA, A.; SÁNCHEZ PÉRES, J. A.; MALATO, S. Strategies for reducing cost by using solar phot-Fenton treatment combined with nanofiltration to remove microcontaminants in real municipal effluents: Toxicity and economic assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 318. p. 161-170, 2017.

MOREIRA, J.C; PERES, F.; SIMÕES, A. C.; PIGNATI, W. A.; DORES, E. C.; VIEIRA, S. N.; STRSSMANN, C.; MOTT, T. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciência e Saúde Coletiva**, v. 17, n. 6, p. 1557-1568, 2012.

MOYA, M. T. M. **Estudo dos catalisadores Tio₂ P25 kronos ativados por luz solar para degradação de atrazina por meio de fotocatalise heterogênea**. 2015. 92 f. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2015.

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, M. C.; NOGUEIRA, F. P.; GOMES NETO, J. A.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. 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.

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

PECK, T.; HILL, S.; WILLIAMS, M. **Pharmacology for Anesthesia and Intensive Care**. United States of America by Cambridge University Press, New York, 3rd edition, p. 63, 2000.

ROQUETO, M. A. **Estudo da degradação fugicida Tiofanato metílico em meio aquoso por processos oxidativos avançados H₂O₂/UV, Fenton e Fenton/UV**. 2012. 77 f. Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental. Dissertação (mestrado), Universidade de Ribeirão Preto, 2012.

SALTIMIRAS, D.A.; LEMLEY, A.T. Atrazine degradation by anodic Fenton treatment. **Water Research**, v. 36, p.5113–5119, 2002.

SANTOS, T. M. **Degradação do diazinon pelos métodos Fenton, foto-Fenton, foto-Fenton solar e oxidação anódica**. 2015. 71 f. Programa de Pós-graduação em Engenharia de processos. Dissertação (Mestrado em Engenharia de processos), Universidade Tiradentes – UNIT, 2015.

SOUZA, D. R. DE.; TROVÓ, A. G.; FILHO ANTONIOSI, N. R.; SILVA, M. A. A.; MACHADO, A. E. H. Degradation of the commercial herbicide glyphosate by photo-fenton process: evaluation of kinetic parameters and toxicity. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24. p. 1451-1460, 2013.

SBIZZARO, M. **Adsorção de atrazina em biocarvão obtidos a partir de colmo de bambu**. 2016. 19 f. Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2016.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental organic chemistry**, New York: John Wiley & Sons, p.681, 1993.

SOUZA, B. S. **Avaliação do processo H₂O₂/UV como pós-tratamento e remoção da atrazina de um efluente secundário de ETE para fins de reuso**. 2011. 165 f. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Tese (Doutorado em Engenharia Química) COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

SHENONE, A. V.; CONTE, L. O.; BOTTA, M. A. ALFANO, O. M. Modeling and optimization of photo-Fenton degradation of 2,4-D using ferrioxalate complex and response surface methodology (RSM). **Journal of Environmental Management**, v.155. p.177-183, 2015.

TAMINI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N.; ASSABBLANE, A.; AIT-ICHOU, Y. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. **Separation and Purification Technology**, v.61, p. 103-108, 2008.

US EPA - United States Environmental Protection Agency. **Changes To The TRI List Of Toxic Chemicals**. 2016. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-11/documents/tri_chemical_list_changes_11_28_16_0.pdf>. Acesso em: 28 de set. 2017.

ZHENG, W.; GUO, M.; CHOW, T.; BENNETT, D. N.; RAJAGOPALAN, N. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. **Journal Hazard Mater**, v.181, p.121-126, 2010.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

- O emprego do processo Fenton na degradação da atrazina mostrou-se eficiente com a degradação do herbicida de 91,00%, conduzido segundo a melhor condição operacional determinada por delineamento composto central rotacional (DCCR). Conclui-se que há viabilidade e aplicabilidade promissoras do processo Fenton na degradação da atrazina, o qual pode ser utilizado como processo de polimento final dos efluentes contaminados pelo herbicida atrazina bem como remover contaminantes excedentes que não foram removidos por sistemas de tratamentos convencionais, para possibilitar seu reuso para fins não potáveis.
- A degradação do herbicida atrazina por meio dos processos Fenton e foto-Fenton solar nas condições otimizadas, determinadas a partir do planejamento DCCR, demonstrou maior eficiência do processo de foto-Fenton solar quando comparado ao processo Fenton, que resultou em 99,14% de degradação aos 6 minutos e 91,76% aos 30 minutos pela reação de Fenton. O estudo cinético de degradação da atrazina indicou que as degradações ocorreram segundo a lei de pseudo-primeira ordem, com constante cinética de $0,26 \text{ minuto}^{-1}$ no processo Fenton e $1,37 \text{ minuto}^{-1}$ no processo foto-Fenton solar. Os resultados indicam que os processos estudados são técnicas promissoras quando empregadas na degradação de compostos recalcitrantes como o herbicida atrazina.

Contudo, apesar de ambos os processos apresentarem resultados promissores, fazem-se necessários estudos complementares que permitam ajudar a compreender a rota de degradação da atrazina e a ecotoxicidade de seus intermediários, pós-tratamentos Fenton e foto-Fenton solar, para que assim possa assegurar de forma segura a aplicabilidade dos processos, que possam ser incorporados pelos agricultores como parte dos sistemas para o tratamento dos seus efluentes e não ofereçam riscos ao meio ambiente nem à saúde humana.