



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**ÁDILA DE OLIVEIRA SAMPAIO DANTAS**

**APLICAÇÃO DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO NA  
REMOÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA**

UBERLÂNDIA/MG

2021



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**APLICAÇÃO DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO NA  
REMOÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia Química, da Universidade Federal de Uberlândia como exigência para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área: Engenharia Química

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vicelma L. Cardoso

Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Patrícia A. Vieira

UBERLÂNDIA/MG

2021

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

D192 Dantas, Ádila de Oliveira Sampaio, 1994-  
2021 Aplicação de processo oxidativo avançado na remoção do  
herbicida atrazina [recurso eletrônico] / Ádila de  
Oliveira Sampaio Dantas. - 2021.

Orientadora: Vicelma Luiz Cardoso.  
Coorientadora: Patrícia Angélica Vieira.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de  
Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.293>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. I. Cardoso, Vicelma Luiz, 1960-,  
(Orient.). II. Vieira, Patrícia Angélica, 1978-,  
(Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia.  
Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091


**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química  
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902  
 Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br


**ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO**

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 09/2021, PPGEQ				
Data:	23 de junho de 2021	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	11:15
Matrícula do Discente:	11912EQU001				
Nome do Discente:	Ádila de Oliveira Sampaio Dantas				
Título do Trabalho:	Aplicação de processo oxidativo avançado na remoção do herbicida Atrazina				
Área de concentração:	Desenvolvimento de processos químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia Ambiental				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Tratamento de efluentes empregando processos oxidativos e processos biológicos				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Sandra Helena Vieira de Carvalho - PPGEQ/UFAL; Miriam Maria de Resende - PPGEQ/UFU; Ubirajara Coutinho Filho - PPGEQ/UFU; Patrícia Angélica Vieira - FEQUI/UFU, coorientadora e Vicelma Luiz Cardoso - PPGEQ/UFU, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Vicelma Luiz Cardoso, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Ubirajara Coutinho Filho, Professor(a) do Magistério Superior**, em 23/06/2021, às 11:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Miriam Maria de Resende, Professor(a) do Magistério Superior**, em 23/06/2021, às 11:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vicelma Luiz Cardoso, Professor(a) do Magistério Superior**, em 23/06/2021, às 11:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Patricia Angelica Vieira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 23/06/2021, às 17:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Sandra Helena Vieira de Carvalho, Usuário Externo**, em 24/06/2021, às 12:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2846701** e o código CRC **B6F8BA00**.

---

Dedico esse trabalho à minha Família, especialmente aos meus pais **Stênio** e **Siomara**.

Obrigada por me ajudarem a crescer, sempre!

*“Para navegar contra a corrente são necessárias condições raras: espírito de aventura, coragem, perseverança e paixão” (Nise da Silveira)*

## **AGRADECIMENTOS**

Antes de tudo, agradeço a Deus por ser minha fonte de luz, coragem e amor eterno durante a caminhada da minha vida.

À minha mãe do céu, Nossa Senhora Aparecida pela escuta carinhosa das minhas preces e por me conceder milagres.

Agradeço ao meu pai, Stênio, por dedicar seus esforços na minha educação e me ensinar a nunca ter medo e não achar nada difícil.

Obrigada mainha Siomara, por todo amor e por me ensinar a ser uma mulher forte e determinada como você.

Ao meu irmão, Alexandre (Sansão) que junto com minha cunhada Bernadete sempre foram uma fonte de inspiração para mim, além de me apresentarem o maior amor do mundo, minha linda sobrinha Clarice.

Agradeço também ao meu namorado, Lucas, por todo amor, segurança, apoio nos momentos difíceis, acolhimento e carinho que você me proporcionou.

Aos meus avós, tios e primos que vibraram a cada conquista realizada.

As minhas amigas queridas, companheiras de jornada, Andressa, Grazielle e Joyce por serem a melhor família que eu poderia ter em Minas Gerais.

À Amanda, parceira de laboratório e entre tantos outros projetos. Obrigada por todas as dicas e incentivo.

Agradeço especialmente as minhas orientadoras Patrícia e Vicelma por todos os ensinamentos, paciência e confiança no meu trabalho.

A todos os professores, colegas e técnicos da PPGEQ/UFU, principalmente Ulisses e Sebastião por todo auxílio.

Aos meus professores de graduação da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) que se interessaram e contribuíram na minha educação.

E por fim, gostaria de agradecer a todas as pessoas que direta ou indiretamente me incentivaram e me deram forças para seguir sempre em frente.



## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>I</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>IV</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>V</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>VI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VII</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
2.1 Objetivo Geral .....	3
2.2 Objetivos Específicos .....	3
<b>3. FUNDAMENTOS E REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
3.1 Poluentes Emergentes .....	4
3.1.1 Classes de Poluentes .....	4
3.1.2 Contexto de Regulamentação no Brasil e no Mundo.....	6
3.2 Agrotóxicos.....	8
3.2.1 Classificação dos Agrotóxicos.....	9
3.2.1.1 Classificação Quanto a Finalidade .....	9
3.2.1.2 Classificação Quanto a Toxicidade.....	9
3.2.1.3 Classificação Quanto ao Grupo Químico.....	10
3.3 Herbicidas Triazínicos .....	11
3.4 Atrazina.....	12
3.4.1 Panorama da Utilização de Agrotóxicos no Brasil e no Mundo.....	13
3.4.2 Impactos Ambientais e na Saúde Pública da Atrazina.....	17
3.5 Processos de Degradação da ATZ .....	17
3.5.1 Processos Oxidativos Avançados .....	18
3.5.1.1 Fotólise.....	19
3.5.1.2 Processo UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	21
3.5.1.3 Processo Fenton e Foto-Fenton.....	23
3.6 Subprodutos da Atrazina por POA .....	25

3.7	Técnicas de Detecção .....	26
<b>4.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>28</b>
4.1	Materiais e Reagentes .....	28
4.2	Metodologia Experimental .....	28
4.2.1	Preparo das Soluções .....	28
4.2.2	Unidade Experimental e Fluxograma da Sequência de Experimentos .....	29
4.2.3	Processo UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> à pH livre .....	30
4.2.4	Planejamento Experimental .....	32
4.2.4.1	1º Planejamento Fatorial 2 <sup>3</sup> .....	32
4.2.4.2	2º Planejamento Fatorial 2 <sup>3</sup> .....	33
4.2.4.3	Delineamento de Composto Central (DCC) .....	34
4.2.4.3.1	Desejabilidade .....	35
4.3	Metodologia Analítica .....	36
4.3.1	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC - High Performance Liquid Chromatography).....	36
4.3.2	Carbono Orgânico Total (TOC – Total Organic Carbon).....	37
4.3.3	Espectrofotômetro.....	37
4.3.3.1	Peróxido de Hidrogênio Residual .....	37
4.3.3.2	Varredura Espectral.....	38
4.3.4	Espectro Ótico.....	38
4.3.5	Fitotoxicidade com <i>Lactuca sativa</i> .....	38
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>40</b>
5.1	Montagem da Unidade Experimental .....	40
5.2	Caracterização das Lâmpadas.....	40
5.3	Quantificação e Determinação da ATZ .....	42
5.4	Processos Oxidativos Avançados (POA).....	43
5.4.1	Testes Preliminares: Avaliação do pH .....	43
5.4.1.1	Processo sem Correção de pH (pH livre).....	43
5.4.1.2	Processo à pH 3,0 .....	47
5.4.1.3	Processo à pH 5,0 .....	53
5.4.2	Processo Fenton e Foto-Fenton.....	55

5.5	Avaliação da influência do pH, UV, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] e [Fe <sup>2+</sup> ]/[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] .....	58
5.5.1	1º Planejamento Fatorial 2 <sup>3</sup> .....	59
5.5.2	2º Planejamento Fatorial 2 <sup>3</sup> .....	60
5.5.3	Delineamento do Composto Central (DCC) .....	63
5.5.3.1	Resposta: Porcentagem de Remoção de Atrazina .....	65
5.5.3.2	Resposta: Porcentagem de Peróxido de Hidrogênio Residual .....	68
5.5.3.3	Desejabilidade .....	71
5.5.3.4	Experimento de Validação na Condição Ideal .....	73
5.5.3.4.1	Avaliação do Tempo Reacional .....	74
5.5.3.4.2	Avaliação da Toxicidade .....	75
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>77</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>79</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>80</b>
	<b>ANEXO</b> .....	<b>94</b>
	<b>APÊNDICE</b> .....	<b>97</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Linha do tempo com determinações da Convenção de Estocolmo (STOCKHOLM CONVENTION, 2017).....	7
Figura 2 – Categorias toxicológicas e suas respectivas cores de faixa de acordo com a ANVISA (BRASIL, 2019b). ....	10
Figura 3 – Estrutura molecular da s-triazina (BALESTEROS, 2009).. ....	12
Figura 4 – Fórmula química estrutural da atrazina (CARMO et al., 2013).....	13
Figura 5 – Linha do tempo com descobertas históricas e avanços com relação ao uso de agrotóxicos (Adaptado de SHARMA et al., 2020).....	14
Figura 6 – Vias reacionais da fotólise (REDDY; KIM, 2015). ....	20
Figura 7 – Fórmula estrutura da DEIHA (Amelina).....	26
Figura 8 – Esquema da unidade experimental para realização dos ensaios de POA.....	29
Figura 9 – Fluxograma de todas etapas desenvolvidas neste trabalho. ....	30
Figura 10 – Fluxograma das corridas experimentais à pH livre.....	31
Figura 11 – Disposição das alíquotas do processo à pH livre ....	32
Figura 12 – Emissão espectral da lâmpada mista de multi-vapor metálico (150 W). ....	41
Figura 13 – Emissão espectral da lâmpada de vapor de mercúrio baixa pressão (15 W). ....	42
Figura 14 – Porcentagem de ATZ removida em função do tempo para às condições de (□) UV, (o) UV – 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (Δ) 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (∇) UV – 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e (◇) 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	44
Figura 15 – Porcentagem de ATZ removida e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual em função do tempo. (a) UV – 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (b) 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (c) UV – 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e (d) 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	46
Figura 16 – Decaimento da relação de concentração de ATZ em função do tempo com lâmpada de vapor de mercúrio 15 W a pH 3,0. Condições de reação: (o) UV – 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (Δ) 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (∇) UV – 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e (◇) 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	47
Figura 17 – Decaimento da relação de concentração de ATZ em função do tempo com lâmpada de multi-vapor metálico 150 W a pH 3,0. Condições de reação: (o) UV – 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (Δ) 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (∇) UV – 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e (◇) 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	48
Figura 18 – Espectros de absorvância para a condição UV – 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> com lâmpada de vapor de mercúrio 15 W. ....	50
Figura 19 – Espectros de absorvância para a condição UV – 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> com lâmpada de vapor de mercúrio 15 W. ....	50

Figura 20 – Espectros de absorvância ao final do processo a pH 3,0, com lâmpada de vapor de mercúrio 15 W, para as condições: UV – 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , UV – 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	51
Figura 21 – Concentração de carbono orgânico total (COT) para processo a pH 3,0 com lâmpada de vapor de mercúrio 15 W, nas condições: UV – 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , e UV – 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	52
Figura 22 – Decaimento da relação de concentração de ATZ em função do tempo com lâmpada de vapor de mercúrio 15 W a pH 5,0. Condições de reação: (o) UV – 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (Δ) 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (∇) UV – 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e (◇) 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	53
Figura 23 – Espectros de absorvância ao final do processo a pH 5,0, com lâmpada de vapor de mercúrio 15 W, para as condições: UV – 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , UV – 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	54
Figura 24 - Concentração de carbono orgânico total (COT) para processo a pH 5,0 com lâmpada de vapor de mercúrio 15 W, nas condições: UV – 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , UV – 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	55
Figura 25 – Decaimento da relação de concentração de ATZ em função do tempo com lâmpada de vapor de mercúrio 15 W para as reações de fenton e foto-fenton. Condições de reação: (o) UV – 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 150 mgL <sup>-1</sup> Fe <sup>2+</sup> , (Δ) 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 150 mgL <sup>-1</sup> Fe <sup>2+</sup> , (∇) UV – 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 30 mgL <sup>-1</sup> Fe <sup>2+</sup> e (◇) 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 30 mgL <sup>-1</sup> Fe <sup>2+</sup> .....	56
Figura 26 – Espectros de absorvância ao final do processo fenton e foto-fenton, com lâmpada de vapor de mercúrio 15 W, para as condições: UV – 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 30 mgL <sup>-1</sup> Fe <sup>2+</sup> , 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 30 mgL <sup>-1</sup> Fe <sup>2+</sup> , UV – 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 150 mgL <sup>-1</sup> Fe <sup>2+</sup> e 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 150 mgL <sup>-1</sup> Fe <sup>2+</sup> .....	57
Figura 27 – Concentração de carbono orgânico total (COT) para processo fenton e foto-fenton com lâmpada de vapor de mercúrio 15 W, nas condições: UV – 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 150 mgL <sup>-1</sup> Fe <sup>2+</sup> , UV – 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 30 mgL <sup>-1</sup> Fe <sup>2+</sup> , 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 150 mgL <sup>-1</sup> Fe <sup>2+</sup> e 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 30 mgL <sup>-1</sup> Fe <sup>2+</sup> .....	58
Figura 28 – Distribuição normal dos efeitos do 1º planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	60
Figura 29 – Distribuição normal dos efeitos do 2º planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	61
Figura 30 – Diagrama de Pareto do 2º planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	63
Figura 31 – Respostas de porcentagem de remoção ATZ e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual para cada um dos experimento do DCC.....	65

Figura 32 – Diagrama de Pareto do DCC para a resposta de porcentagem de remoção de ATZ. .....	67
Figura 33 – Superfície de resposta da porcentagem de remoção da ATZ.....	68
Figura 34 – Diagrama de Pareto do DCC para a resposta de porcentagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual..	70
Figura 35 – Superfície de resposta da porcentagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual.....	71
Figura 36 – Índice de desejabilidade e respostas previstas no DCC.....	72
Figura 37 – Decaimento da relação de concentração de ATZ em função do tempo para a condição experimental indicada pela função <i>Desirability</i> .....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos agrotóxicos quanto a finalidade. ....	9
Tabela 2 – Concentração máxima em água potável para vários pesticidas recomendada pela OMS. ....	15
Tabela 3 – Potencial Padrão de Redução.....	19
Tabela 4 – Variáveis de controle do 1º planejamento fatorial.....	33
Tabela 5 – Matriz experimental do 1º planejamento fatorial .....	33
Tabela 6 – Variáveis de controle do 2º planejamento fatorial.....	34
Tabela 7 – Matriz experimental do 2º planejamento fatorial .....	34
Tabela 8 – Variáveis de controle do DCC .....	35
Tabela 9 – Matriz experimental do DCC .....	35
Tabela 10 – Variação do pH para os experimentos a pH livre. ....	45
Tabela 11 – Matriz experimental do 1º planejamento fatorial. ....	59
Tabela 12 – Matriz experimental do 2º planejamento fatorial .....	61
Tabela 13 – Quadro de ANOVA do 2º planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> . ....	62
Tabela 14 – Matriz experimental do Delineamento do Composto Central (DCC). ....	64
Tabela 15 – Quadro de ANOVA do DCC para a resposta porcentagem de remoção de ATZ.66	
Tabela 16 - Quadro de ANOVA do DCC para a resposta de porcentagem de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual. 69	
Tabela 17 – Valores reais e codificados indicados pela função desejabilidade para as variáveis independentes. ....	72
Tabela 18 – Comparação entre as respostas calculadas pelo modelo na condição definida pela <i>Desirability</i> . ....	73
Tabela 19 – Caracterização inicial e final dos parâmetros de estudo.....	73
Tabela 20 – Índices de toxicidade para bioensaio com <i>Lactuca sativa</i> .....	75

## LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária  
ATZ – Atrazina  
COT – Carbono Orgânico Total  
DCC – Delineamento do Composto Central  
ETA – Estação de Tratamento de Água  
FAO – Food and Agriculture Organization  
GHS – Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals  
HPLC – High Performance Liquid Chromatography  
IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis  
LC-MS – Liquid Chromatography–Mass Spectrometry  
LMR – Limite Máximo de Resíduo  
LPM – Low Pressure Mercury  
MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento  
MS – Mass Spectrometry  
OMS – Organização Mundial de Saúde  
PE – Poluentes Emergentes  
POA – Processo Oxidativo Avançado  
POP – Poluente Orgânico Persistente  
PP – Poluente Prioritário  
SPE – Solid-Phase Extraction  
USEPA – United States Environmental Protection Agency  
UV – Ultra-Violeta



## RESUMO

O Brasil é o quinto país com mais alto consumo de agrotóxicos do mundo e um dos principais herbicidas utilizados é a atrazina (ATZ), com limite máximo de resíduo de  $2 \mu\text{gL}^{-1}$ . Contudo, a ATZ é proibida em toda a União Europeia e em diversos países devido a seu alto potencial de contaminação de água e solo, sendo considerada um dos poluentes emergentes (PE) pela sua característica de disrupção endócrina. Os tratamentos de água e efluente convencionais não são capazes de degradar poluentes orgânicos altamente recalcitrantes como a ATZ, por isso, os processos oxidativos avançados (POA) surgem como uma alternativa viável de mitigação desses compostos. Esse trabalho teve como objeto de estudo os POA do tipo fotólise (UV), peroxidação ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), foto-peroxidação (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ), fenton e foto-fenton na degradação da ATZ. Nos processos UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  a condição a pH 5,0 foi a mais eficaz com 53,42% de degradação da ATZ. No entanto os experimentos de fenton e foto-fenton a pH 3,0 foram obtidas eficiências de remoção de ATZ de 69,84 e 78,87%, respectivamente. As principais variáveis de processo foram analisadas por ferramentas estatísticas por meio de dois planejamentos fatoriais e um delineamento do composto central (DCC). Elevadas remoções de ATZ foram alcançadas para fotólise, peroxidação, foto-peroxidação e fenton, no entanto, houve um destaque para as reações de foto-fenton com uma eficiência de 93,77% de degradação de ATZ e 17,04% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual, condição dita como ideal a partir do DCC. Para a análise da resposta porcentagem de remoção de ATZ, todos efeitos considerados foram significativos ( $p \leq 0,05$ ). Por outro lado, para a resposta de porcentagem de peróxido de hidrogênio residual, a razão  $x_1 = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$  é a fonte de variação que comanda o comportamento da resposta. A condição ideal multiresposta foi obtida a partir da função *Desirability*, e os parâmetros calculados e reais estão intimamente relacionados mostrando um ajuste no experimento de validação. No entanto, a fitotoxicidade com *Lactuca sativa* sugere que há formação de subprodutos tóxicos no efluente pós-tratamento.

**Palavras-Chave:** Atrazina; Processos Oxidativos Avançados; Ultra-Violeta; Peróxido de Hidrogênio; Foto-fenton; Delineamento do Composto Central.

## ABSTRACT

Brazil is the fifth country with the largest consumption of pesticides in the world and one of the main herbicides used is atrazine (ATZ), with a maximum residue limit (MRL) of 2  $\mu\text{gL}^{-1}$ . Yet, ATZ is banned throughout the European Union and many countries due to its high potential for water and soil contamination, being considered an emerging pollutant (EP) due to its endocrine disruptor characteristic. Current water and wastewater treatments are not suitable to degrade highly recalcitrant organic pollutants such as ATZ, thus, Advanced Oxidative Processes (AOPs) emerge as a viable alternative for mitigating these compounds. This present work has as an object of study the AOPs using photolysis (UV), peroxidation ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), photo-peroxidation (UV /  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), Fenton, and photo-Fenton in degradation of ATZ. In the UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  processes, the condition at pH 5.0 was the most effective with 53.42% degradation of ATZ. Yet, Fenton and photo-Fenton experiments at pH 3.0 have obtained removal efficiencies of ATZ of 69.84 and 78.87%, respectively. The main process variables were analyzed using statistical tools through two factorial designs and one central composite design (CCD). Considerable removals of ATZ obtained for photolysis, peroxidation, photo-peroxidation, and Fenton, however, there was an emphasis for photo-Fenton reactions with an efficiency of 93.77% degradation of ATZ and 17.04% residual  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a condition supposed to be ideal from CCD. Response analysis of ATZ removal percentage, the results were considered statistically significant ( $p \leq 0.05$ ). As for the response percentage of residual peroxide hydrogen, the ratio  $x_1 = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$  is the source of variation which dictates the response behavior. The ideal multiple response condition was obtained from the Desirability function, and the calculated and real parameters are closely related showing a fit in the validation experiment. However, phytotoxicity with *Lactuca sativa* suggests that there are toxic byproducts formation in the post-treatment effluent.

**Keywords:** Atrazine; Advanced Oxidative Processes; Ultraviolet; Hydrogen Peroxide; Photo-Fenton; Central Composite Design.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos países com mais alto consumo de agrotóxico no mundo, representando aproximadamente 20% do utilizado mundialmente (BROVINI et al., 2021). O termo agrotóxico passou a ser adotado no país a partir da Lei Federal nº 7.802, de 1989, regulamentada pelo Decreto nº 4.074, de 2002, e traz o seguinte conceito: Compostos de substâncias químicas destinadas ao controle, destruição ou prevenção, direta ou indiretamente, de agentes patogênicos para plantas e animais úteis e às pessoas. Podem ser classificadas como inseticidas (controle de insetos), fungicidas (controle de fungos), herbicidas (controle de plantas invasoras), desfolhantes (controle de folhas indesejadas), fumegantes (controle de bactérias do solo), rodenticidas ou raticidas (controle de roedores/ ratos), nematicidas (controle de nematóides) e acaricidas (controle de ácaros) (RIBAS; MATSUMURA, 2009).

A atrazina (2-cloro-4-etilenodiamino-6-isopropilamino-striazina) é um herbicida seletivo utilizado no controle de ervas daninhas, principalmente em culturas de milho, cana-de-açúcar e soja. Segundo dados do IBAMA (2019), a atrazina (ATZ) é o terceiro herbicida mais utilizado em culturas agrícolas no Brasil, e tem chamado atenção devido ao seu potencial poluidor. Algumas das propriedades físico-químicas da atrazina e de seus principais metabólitos interferem diretamente no comportamento ambiental. De acordo com a União Europeia (EU) e a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA), esse composto está na lista de poluentes prioritários devido a sua persistência ambiental e toxicidade (ALBUQUERQUE et al., 2020; JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1999). A resolução do CONAMA 357 de 2005 complementada pela Resolução 430/2011, dispõe que o valor máximo de ATZ permitido em águas destinadas ao abastecimento e para o consumo humano é de  $2,0 \mu\text{gL}^{-1}$ , valor este similar com a legislação dos Estados Unidos ( $3,0 \mu\text{gL}^{-1}$ ).

A ATZ é considerada poluente emergente (PE) pelo seu caráter persistente e capacidade de alteração no metabolismo de seres vivos. Estudos recentes relatam a detecção de ATZ em amostras de estações de tratamento de água potável em diferentes estágios do processo de purificação, chegando à conclusão de que os processos convencionais de tratamento de água não são capazes de eliminar com segurança esses poluentes, pois são projetados para apenas a mitigação de agentes patogênicos e contaminantes prioritários (PEÑA-GUZMÁN et al., 2019).

Alguns dos processos convencionais considerados não eficazes no tratamento da atrazina são: sedimentação, filtração, osmose reversa e oxidação eletroquímica (RADJENOVIC et al., 2011). Como geralmente esses métodos não apresentam potencial para remoção de compostos orgânicos persistentes, novas tecnologias têm sido desenvolvidas para remoção

destes, destacando-se nestes estudos os Processos Oxidativos Avançados (POA). Os POA são utilizados para oxidar constituintes orgânicos complexos dificilmente biodegradáveis. Por meio de reações de degradação envolvendo espécies transitórias oxidantes, estes compostos complexos são transformados em dióxido de carbono, ânions inorgânicos e água, diferindo-se de outros processos em que há apenas mudança de fase. Assim, cresce cada vez mais o interesse pela utilização desta tecnologia (REDDY; KIM, 2015). O processo de fotólise, POA baseado na aplicação de energia luminosa, pode ocorrer por meio de duas vias distintas: a fotólise direta, em que a degradação do composto transcorre por meio da absorção de fótons; ou a fotólise indireta em que há o auxílio de fotossensibilizadores como o  $H_2O_2$  (foto-peroxidação). Por outro lado, as reações de fenton e foto-fenton envolvem a utilização de catalisador de ferro com a adição de  $H_2O_2$  (fenton); e sob a incidência de UV (foto-fenton) (AHMED et al., 2017).

Neste sentido, este trabalho busca avaliar a aplicação de POA na oxidação/degradação do herbicida atrazina. Processos clássicos foram aplicados, tais como, fotólise UV, peroxidação ( $H_2O_2$ ), foto-peroxidação (UV/ $H_2O_2$ ), fenton e foto-fenton, para determinar qual o processo que apresenta melhor resposta para o tratamento da ATZ. Além disso, variáveis como pH, incidência de luz, concentração de  $H_2O_2$  e a relação entre concentração de catalisador de ferro e peróxido de hidrogênio foram analisadas por meio de ferramentas estatísticas no intuito de identificar quais parâmetros são realmente significativos, determinando a sua influência.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o tratamento de efluente sintético contaminado pelo composto herbicida-atrazina (ATZ), empregando processos oxidativos avançados (POA) do tipo a fotólise (UV), peroxidação, foto-peroxidação, fenton e foto-fenton à pH livre e controlado.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Montagem da unidade experimental;
- Estudar métodos de determinação analítica da atrazina em Espectrofotometria, Carbono Orgânico Total (COT) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC);
- Avaliar a eficiência da fotólise na degradação da ATZ;
- Avaliar a eficiência da peroxidação e foto-peroxidação com radiação na degradação da ATZ;
- Avaliar a eficiência da reação de fenton e foto-fenton com radiação na degradação da ATZ;
- Estudar o efeito das principais variáveis de processo como:  $[H_2O_2]$ , incidência de UV, pH e relação  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  através verificações estatísticas como planejamento fatorial  $2^3$  e Delineamento do Composto Central (DCC);
- Determinar a condição ideal (máxima degradação de ATZ e mínima concentração de  $H_2O_2$  residual) do processo e caracterizá-la através de análises como  $[ATZ]$ ,  $[H_2O_2]$  residual, COT e pH.

### **3. FUNDAMENTOS E REVISÃO DA LITERATURA**

#### **3.1 Poluentes Emergentes**

Poluentes emergentes (PEs) são os contaminantes provenientes de compostos químicos ou biológicos presentes em produtos utilizados pela sociedade diariamente (PEÑA-GUZMAN et al., 2019). De acordo com Lorenzo, Campo e Picó (2018), essas substâncias possuem a característica de alta contaminação do meio ambiente que normalmente ocorre a baixas concentrações, sendo bioacumulados em organismos, produzindo diversos tipos de efeitos colaterais à biota em que está inserido.

Dentro da classe de poluentes emergentes é conveniente dividi-los em três categorias, sendo a primeira caracterizada por substâncias inseridas no meio ambiente recentemente, portanto, desenvolvidas por indústrias ou comunidades científicas. Em seguida estão dispostos contaminantes que vem sendo utilizados pela sociedade há décadas, no entanto, somente puderam ser identificados no meio ambiente com o desenvolvimento de métodos analíticos atuais mais sensíveis (SILVA; COLLINS, 2011). E, por fim, poluentes que já são conhecidos e regulamentados nacional e internacionalmente, pois possuem atributos negativos e potenciais efeitos adversos ao ecossistema e a saúde humana, que é o caso dos poluentes prioritários (PPs) (HOUTMAN, 2010; RICHARDSON et al., 2007).

Uma das principais problemáticas relacionadas trata-se da falta de conhecimento sobre quais são os reais perigos que esses compostos trazem. Atualmente, inúmeros estudos vêm sendo realizados para analisar o comportamento e toxicidade desses poluentes em solos, ambientes marinhos como também em corpos d'água (BIGUS; TOBISZEWSKI; NAMIESNIK, 2014). No entanto, devido ao caráter recente de discussões a respeito do assunto, ainda há dificuldade por parte da fiscalização responsável em monitorar concentrações, além de que não há legislação regulatória pertinente a todos os poluentes emergentes (SILVA; COLLINS, 2011).

##### **3.1.1 Classes de Poluentes**

Os poluentes emergentes estão presentes em produtos de utilidade como fármacos, compostos usados em produtos de higiene pessoal, hormônios, alquilfenóis, drogas ilícitas, sucralose (adoçantes artificiais), pesticidas, retardantes de chama bromados, perfluorados, siloxanos, benzotriazóis, ácidos naftênicos, percloratos, dioxinas, nanomateriais, líquidos iônicos, microplásticos e toxinas de algas (NCIBI et al., 2017).

Com relação à sua difusão, podem ser encontrados em diferentes compartimentos ambientais, e classificam-se pela sua origem como antropogênica, ou seja, contaminantes presentes em efluentes domésticos, industriais, resíduos hospitalares, agrícola e pecuária, ou natural, como algumas espécies de plantas (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Pode-se constatar a contaminação por poluentes emergentes em diferentes ecossistemas, desde oceanos profundos à níveis distantes como a estratosfera, incluindo a cadeia alimentar de diversos organismos (NAIDU; WONG, 2013).

Ainda não se tem conhecimento de todos os riscos embutidos para os seres vivos e meio ambiente quando postos a presença de um desses contaminantes, ou até mesmo, a junção deles. Alguns dos impactos causados são decorrentes da exposição contínua a esses poluentes que ocorrem mesmo em baixas concentrações (nanograma - ng a picograma - Pg por litro). Tendo em vista que mesmo pequenas concentrações os efeitos são negativos, a prioridade de estudo está entre os compostos interferentes endócrinos, fármacos psicoterápicos, devido a ação no sistema nervoso central, e antimicrobianos, que possuem o poder de aumentar o número de bactérias resistentes (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Um exemplo que pode ser mencionado é referente a prioridade de estudos de compostos interferentes endócrinos, sobre os quais se verifica vários trabalhos e comprovações acerca deste problema. De acordo com a USEPA (1997), os interferentes endócrinos podem ser definidos como qualquer agente exógeno que interfira na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios que são destinados a reprodução, desenvolvimento e comportamento de um organismo. Classificam-se em:

1. Estrogênios naturais, que são hormônios lipossolúveis como estradiol, estrona, progesterona e testosterona, produzidos naturalmente por organismos vivos.
2. Estrogênios sintéticos, que consistem em esteroides com a estrutura molecular alterada. Estão presentes em fármacos como contraceptivos.
3. Xenoestrogênios, são compostos produzidos pelo homem que possuem a capacidade de confundir os receptores celulares de estrogênios, mimetizando ou bloqueando a atividade de hormônios endógenos, ou até mesmo alterando a atuação/produção/metabolização de hormônios e seus receptores proteicos. Dentre os xenoestrogênios estão substâncias presentes em fármacos, plásticos, pesticidas e herbicidas.

De acordo com Milla, Depiereux e Kestemont (2011) os primeiros estudos investigativos de interferência endócrina constataram a feminização do trato reprodutivo de

peixes selvagens expostos a efluentes provenientes de estações de tratamento domésticos e industriais. Assim como a masculinização em peixes localizados em cursos de água a jusante de indústrias de papel e celulose.

### **3.1.2 Contexto de Regulamentação no Brasil e no Mundo**

Em 2001, ministros de 127 países concordaram em assinar a Convenção de Estocolmo reconhecendo doze poluentes orgânicos persistentes (POPs) como responsáveis por diversos efeitos prejudiciais ao meio ambiente e a saúde humana. Tais contaminantes ficaram conhecidos como a “dúzia suja” listados a seguir: aldrin, clordano, DDT, mirex, dieldrin, dioxinas, furanos, bifenilos policlorados (PCBs), endrin, heptacloro, hexaclorobenzeno (HCB) e toxafeno. Devido à alta toxicidade e efeitos adversos, esses compostos foram regulamentados ou até mesmo banidos por diversas organizações como: o Programa de Meio Ambiente das Nações Unidas, União Europeia, Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) e Agência de Proteção Ambiental Canadense. De acordo com Stockholm Convention (2017), a lista de POPs chega a 28 substâncias classificadas em 3 anexos:

- Anexo A (Eliminação) – As partes devem adotar medidas para eliminar a produção ou o uso de produtos químicos listados nesse anexo;
- Anexo B (Restrição) – As partes devem adotar medidas para restringir a produção e o uso de produtos químicos listados no anexo B;
- Anexo C (Produção não desejável) – As partes devem adotar medidas para reduzir as liberações de produtos químicos produzidos indesejavelmente listados no anexo C.

Entretanto, países em desenvolvimento ainda fazem o uso de algumas dessas substâncias (LORENZO; CAMPO; PICÓ, 2018). A Figura 1 mostra uma linha do tempo com todas as determinações da Convenção de Estocolmo até a última conferência das partes em 2017 até então.



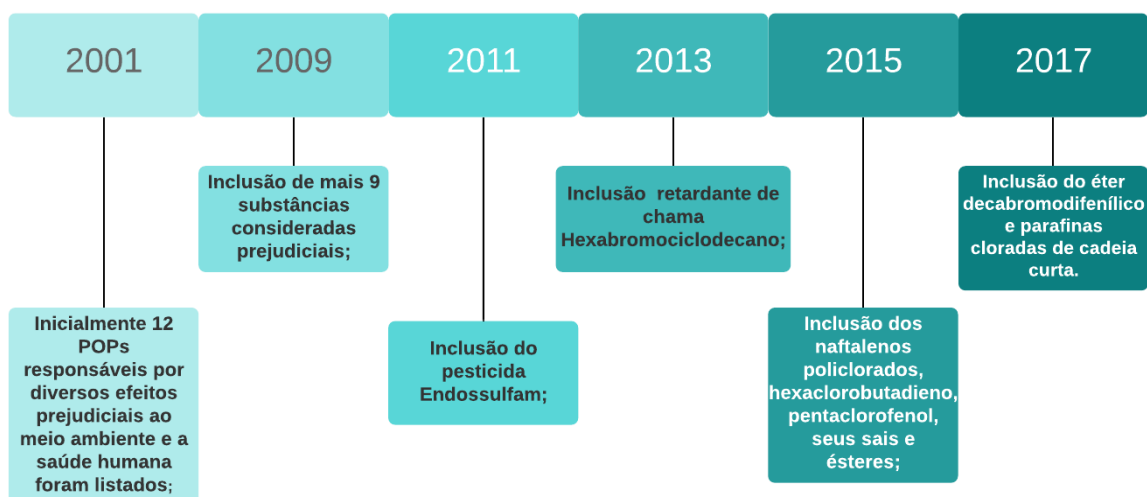


Figura 1 – Linha do tempo com determinações da Convenção de Estocolmo (STOCKHOLM CONVENTION, 2017).

Impulsionada pela Convenção de Estocolmo, a União Europeia lançou diretivas ao longo dos anos estabelecendo quais reais medidas seriam tomadas com relação aos PEs, visto que os documentos idealizados pelas conferências foram apenas o estímulo inicial. No ano de 2001 foi definida a primeira lista de 33 poluentes prioritários para monitoramento, porém, apenas com a Diretiva 2008/105/CE que normas de qualidade ambiental foram estabelecidas para os 33 poluentes iniciais e outros 8 contaminantes adicionais. Portanto, os países integrantes da União Europeia ficam responsáveis pelo monitoramento dessas substâncias, mitigando suas descargas e emissões. No entanto, apenas com a Diretiva 2013/39/EU que houve menção a novas soluções para o tratamento de água, aumentando a lista de contaminantes para 49 substâncias orgânicas e 4 metais. Em março de 2015, a Decisão 2015/495/EU finalmente dispõe sobre os métodos de análise para cada grupo de poluente, entram como metodologia a Extração em Fase Sólida (SPE) integrada a Cromatografia Líquida (LC) e Espectrofotometria de Massa (MS) utilizada para maior parte dos compostos (SOUSA et al., 2018).

Em 2015, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) lançou uma nova lista de substâncias candidatas a regulamentação para água potável (Safe Drinking Water Act, SDWA) que inclui produtos de higiene pessoal, estrogênios, fármacos, produtos de uso industrial e pesticidas. Já o Programa de Triagem de Disruptores Endócrinos (EDSP) também pertencente a USEPA, analisa compostos a fim de selecionar substâncias que revelem potencial estrogênico. Portanto, no ano de 2015 foram analisados 52 compostos, sendo 18 com capacidade estrogênica (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). A USEPA é

responsável por regulamentar um total de 126 poluentes prioritários, dentre metais pesados e produtos químicos orgânicos (TEODOSIU et al., 2018).

No que diz respeito a legislação brasileira para situação dos poluentes emergentes, infelizmente não há nenhum programa de regulamentação específico para essa classe de contaminantes, ainda que haja um crescimento significativo de pesquisas nessa área, o que gera uma certa pressão da sociedade e comunidade acadêmica para um olhar criterioso por parte dos órgãos responsáveis. Apenas o subgrupo dos pesticidas apresenta valores máximos permitidos de concentração de acordo com a Portaria MS 2914/2011 e Resoluções CONAMA 357/2005 e 396/2008 para águas superficiais e subterrâneas, sendo 30 pesticidas de um total de aproximadamente 380, o que faz do Brasil um dos países com maior consumo de agrotóxicos do mundo. Vale ressaltar que potencial estrogênico não é um dos critérios considerados para regulamentação desses agrotóxicos no Brasil, conseqüentemente, alguns desses compostos poderiam possuir valores máximos permitidos de concentração até mil vezes menores do que os atuais (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Com relação ao tratamento, segundo Ncibi et al. (2017), o maior obstáculo consiste em remover esses poluentes emergentes devido as características provenientes de suas diversas fontes de contaminação, além de possuírem alta mobilidade, reatividade e seu elevado poder de poluição, em que excessivas quantidades de água podem ser contaminadas por pequenas concentrações. Nesses casos, a atual abordagem empregada na maioria das estações de tratamento de águas não é capaz de remover tais substância nem converter essa água a níveis aceitáveis para consumo humano.

### **3.2 Agrotóxicos**

A crescente demanda populacional fez com que se houvesse a necessidade de cultivo de diversas fontes alimentícias em larga escala. Na produção agrícola, algumas tecnologias foram incrementadas para que houvesse uma eficiência maior do processo, como exemplo o desenvolvimento dos transgênicos, o uso de fertilizantes e a aplicação de pesticidas e herbicidas, também chamados de agrotóxicos (CARMO et al., 2013).

Os pesticidas são definidos pela Food and Agriculture Organization (FAO), programa da Organização das Nações Unidas (ONU), como substâncias, ou mistura de substâncias que tem a capacidade de eliminação e controle de pragas, por exemplo os vetores de doenças animais ou vegetais, espécies indesejadas de plantas e animais causadores de danos que possam influenciar negativamente a produção, processamento, estocagem e distribuição de alimentos, produtos agrícolas e madeira (BRASIL, 2019a).

### 3.2.1 Classificação dos Agrotóxicos

Os agrotóxicos podem ser tanto de origem química quanto biológica e é conveniente classificá-los de acordo com a sua finalidade, ou seja, a categoria de praga que é afetada, quanto a toxicidade e efeitos à saúde humana e por fim com relação ao grupo químico pertencente.

#### 3.2.1.1 Classificação Quanto a Finalidade

A classificação de agrotóxicos mais utilizada comercialmente é a divisão de classes quanto a finalidade. Portanto, é feita divisão com relação ao organismo vivo que se quer combater ou eliminar. A Tabela 1 a seguir dispõe dos principais exemplos contidos nessa classificação.

Tabela 1 – Classificação dos agrotóxicos quanto a finalidade.

<b>Classe de Agrotóxicos</b>	<b>Praga Combatida</b>	<b>Exemplo</b>
Acaricidas	Ácaros	Bifonazol
Algicidas	Algas	Sulfato de Cobre
Avicidas	Pássaros	Avitrol
Bactericidas	Báctérias	Complexos de Cobre
Fungicidas	Fungos	Azoxistrobina
Herbicidas	Ervas Daninhas	Atrazina
Inseticidas	Insetos	Aldicarbe
Larvicidas	Larvas	Methoprene
Moluscicidas	Caracol	Metaldeído
Nematicidas	Nematóides	Aldicarbe
Ovicidas	Ovo - evita a eclosão dos ovos de insetos e ácaros	Benzoxazina
Piscicidas	Peixes	Rotenona
Rodenticidas	Roedores	Varfarina
Viricidas	Vírus	Scytovirin

Fonte: Adaptado de Abubakar et al. (2020).

#### 3.2.1.2 Classificação Quanto a Toxicidade

De acordo com o Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), a classificação toxicológica é realizada pelos resultados dos estudos de

toxicidade aguda. Agências de importância regulatória utilizam a classificação quanto a toxicidade com base no sistema GHS, incluindo a ANVISA (Figura 2), países da União Europeia e Ásia. Para os testes, tanto o princípio ativo quanto os outros componentes da formulação são levados em consideração, de acordo com a Resolução RDC nº 296, de 29 de julho de 2019 (BRASIL, 2019b).

CATEGORIA	TOXICIDADE	COR DA FAIXA DE RÓTULO E BULA	PANTONE MATCHING SYSTEM (PMS)
1	<b>EXTREMAMENTE TÓXICO</b>	Faixa vermelha	Vermelho PMS Red 199 C
2	<b>PRODUTO ALTAMENTE TÓXICO</b>		
3	<b>PRODUTO MODERADAMENTE TÓXICO</b>	Faixa amarela	Amarelo PMS Yellow C
4	<b>PRODUTO POUCO TÓXICO</b>	Faixa azul	Azul PMS Blue 293 C
5	<b>PRODUTO IMPROVÁVEL DE CAUSAR DANO AGUDO</b>		
<b>Não Classificado</b>	<b>PRODUTO NÃO CLASSIFICADO</b>	Faixa verde	Verde PMS Green 347 C

Figura 2 – Categorias toxicológicas e suas respectivas cores de faixa de acordo com a ANVISA (BRASIL, 2019b).

### 3.2.1.3 Classificação Quanto ao Grupo Químico

Outra maneira de classificação de agrotóxicos é dividi-los de acordo com o princípio ativo de cada grupo químico. Esse tipo de separação permite que sejam evidenciadas informações sobre eficácia, propriedades físicas e químicas dos compostos utilizados, que posteriormente devem ser priorizadas para definir quais precauções devem ser tomadas durante sua aplicação. Os principais grupos são: organoclorados, organofosfatos, triazois, piretróides, carbamatos, ditiocarbamatos, estrobilurinas, entre outros. Cada um deles possui o seu próprio meio de ação, assim como inconvenientes a saúde humana e meio ambiente. A maioria dos agrotóxicos utilizados consistem em compostos orgânicos, que incluem pesticidas de origem sintética e vegetal, porém algumas substâncias inorgânicas ainda são eventualmente empregadas (PARWEEN; JAN, 2019).

Os agrotóxicos organoclorados são compostos orgânicos ligados a cinco ou mais átomos de cloro, alguns exemplos são: DDT, metoxiclor, dieldrin, clordano, toxafeno, mirex, cepona,

lindano, dentre outros. Esses compostos são altamente recalcitrantes e um dos mais prejudiciais ao ecossistema onde é aplicado. Além de possuírem características de interferência endócrina, vários estudos encontraram evidências de que eles podem ser cancerígenos e mutagênicos, ou seja, acarretam graves problemas no sistema reprodutivo de organismos vivos (WU et al., 2014).

Já os organofosfatos são agrotóxicos provenientes do ácido fosfórico, de amplo espectro, que atingem um vasto grupo de pragas, ervas daninhas e doenças de plantas. Alguns exemplos são paration, malathion, diclorvos, diazinon e glifosato, que atuam como inibidores das enzimas colinesterases, gerando um aumento de impulsos nervosos (ABUBAKAR et al., 2020).

Os carbamatos possuem sua composição orgânica, oriundo do ácido carbâmico. Assim como os organofosfatos, estes também afetam a transmissão de sinais nervosos. O carbaryl, carbofuran e aminocarb são exemplos de agrotóxicos dessa classe. Vale ressaltar que, por serem substâncias orgânicas, não possuem ampla resistência no meio ambiente, gerando menos impacto ao ecossistema (YADAV et al., 2015).

### **3.3 Herbicidas Triazínicos**

Os herbicidas triazínicos ou triazinas são comumente empregados para erradicação e combate de pragas nas culturas de milho, cana-de-açúcar, sorgo, entre outras. As triazinas mais utilizadas são a atrazina, ametrina, propazina e simazina. Sua característica principal é o anel heterocíclico composto majoritariamente por nitrogênio, carbono e substituições (R1, R2, R3) nas posições 2, 4 e 6, o que diferencia as variações vendidas comercialmente (PACÁKOVÁ; ŠTULÍK; JISKRA, 1996). Na Figura 3 está representada a estrutura molecular da s-triazina.

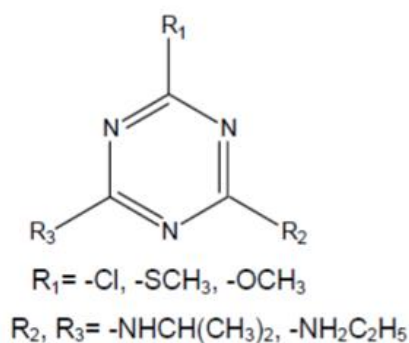


Figura 3 – Estrutura molecular da s-triazina (BALESTEROS, 2009)..

Tanto os herbicidas triazínicos quanto os subprodutos gerados em processos de degradação tem aspecto altamente tóxico e recalcitrante, podendo persistir no solo e água por longos períodos (GARPELLINI et al., 2007). Sua atividade biológica age através da inibição da fotossíntese, atingindo organismos que possuam fotossistema, interrompendo a geração de adenosina trifosfato (ATP) (TREBST, 2008).

### 3.4 Atrazina

A atrazina é um herbicida sintético seletivo utilizado no controle de ervas daninhas, principalmente em culturas de milho, cana-de-açúcar e soja. Foi patenteada na Suíça em 1958 e registrada para uso comercial nos Estados Unidos em 1959, passando a ser utilizada mundialmente (ALBUQUERQUE et al, 2020).

Com uso permitido no Brasil, em 2019, o governo liberou a utilização de uma gama de compostos genéricos que tem atrazina como princípio ativo. Segundo o IBAMA, entre os anos de 2009 e 2016, foram vendidas cerca de 160 mil toneladas de herbicidas e pesticidas que continham atrazina, sendo um dos princípios ativos mais vendidos no país na mesma época (DIAS et al. 2018). De acordo com órgãos internacionais como a USEPA e União Europeia, a atrazina apresenta alta toxicidade e persistência ambiental, portanto está na lista de poluentes prioritários (CARMO et al., 2013). Na Figura 4 está representada a fórmula química estrutural da atrazina.

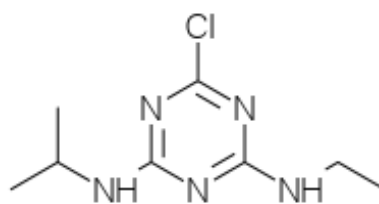


Figura 4 – Fórmula química estrutural da atrazina (CARMO et al., 2013).

Algumas de suas características físico-químicas são solubilidade em água de  $33,0 \text{ mgL}^{-1}$  e coeficiente de adsorção do solo (Koc) de  $100 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . No entanto, a meia-vida desse herbicida é variável em função do tipo de solo e da condição climática, 14 dias a 4 anos no solo e no mínimo 6 meses no meio aquático. Possui alto potencial de lixiviação caracterizando a sua capacidade de contaminação das águas subterrâneas e superficiais (ALBUQUERQUE et al., 2020).

### 3.4.1 Panorama da Utilização de Agrotóxicos no Brasil e no Mundo

A utilização de pesticidas se iniciou na década de 1970, decorrente das guerras mundiais, em que esses compostos eram aplicados como armas químicas, com destaque para DDT, pesticida que foi posteriormente encarregado no combate à malária. A Organização Mundial da Saúde indicou a pulverização do DDT em regiões de foco da epidemia para tentar erradicar o mosquito vetor da doença no ano de 2006 (GOMES et al., 2020).

No ano de 1986, Pimentel (1995) percebeu que grande parte dos pesticidas da época não atingiam o alvo principal, causando apenas contaminação ambiental. Tais agrotóxicos hoje são considerados POPs e já foram abordados na Convenção de Estocolmo (SHARMA et al., 2020).

Na Figura 5 está ilustrada uma linha temporal com os principais avanços mundiais no que diz respeito à utilização de agrotóxicos.

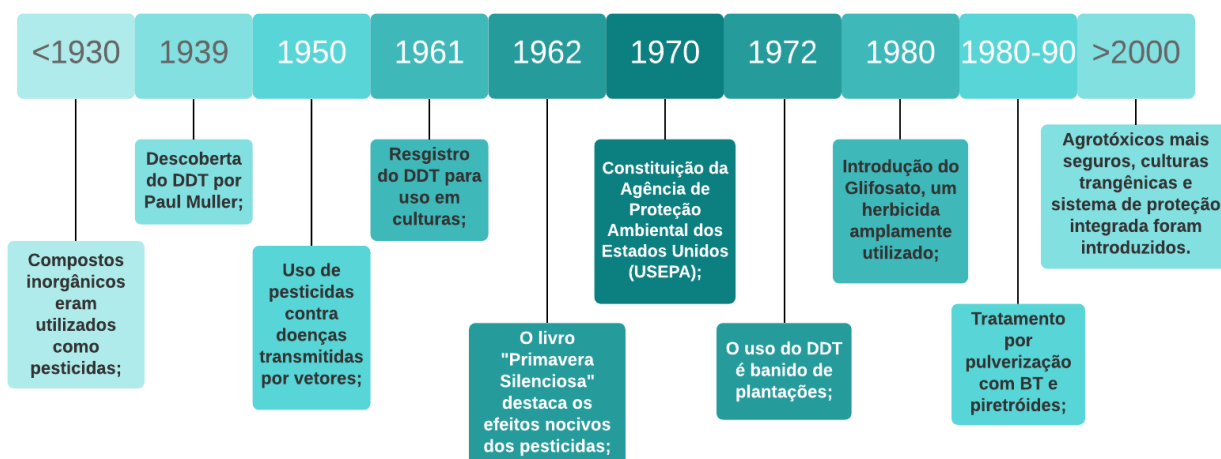


Figura 5 – Linha do tempo com descobertas históricas e avanços com relação ao uso de agrotóxicos (Adaptado de SHARMA et al., 2020).

As consequências decorrentes do uso de pesticidas para a saúde e meio ambiente são fatores de grande preocupação. No entanto, países em que a agricultura é parte substancial da economia ainda fazem o uso massivo desses compostos na tentativa de suprir a demanda alimentícia. À medida que a população cresce de maneira exponencial nas últimas décadas, a produção global de pesticidas também aumenta (ABUBAKAR et al., 2020).

Ao avaliar o consumo de agrotóxicos de acordo com os países, é importante destacar alguns fatores de crucial importância. Extensão de área cultivada e produção agrícola em toneladas são variáveis que devem ser colocadas em questão. As diferenças climáticas também corroboram para uma variação de quantidade de pesticida aplicado. Áreas de regiões tropicais possuem maior biodiversidade em comparação ao clima temperado, logo, detêm uma maior abundância de espécies, que por sua vez, tendem a ser mais sensíveis à ação de pragas. Além disso, países de clima temperado ainda apresentam os períodos de inverno que quebram o ciclo de pragas. Portanto, nas áreas de trópico, os agrotóxicos são utilizados em maior quantidade e frequência (DAAM et al., 2019). De acordo com Racke et al. (1997), ao comparar a aplicação de inseticidas no solo para erradicação de cupins, percebe-se que em clima temperado é obtido 10 a 20 anos de proteção, quanto em clima tropical, apenas 2 a 5 anos.

A fim de preservar tanto a saúde ambiental quanto dos consumidores, as agências regulamentadoras de cada país se movimentaram para delimitar a concentração encontrada desses compostos em águas e alimentos. Órgãos internacionais adotaram o limite máximo de resíduo (LMR), definido pela IUPAC como a concentração máxima de resíduo permitida ou considerada “aceitável” que pode ser encontrada em uma *commodity* agrícola. Já nos Estados



Unidos o termo utilizado é a “tolerância”, nada mais que um sinônimo do LMR (BOTITSI; TSIPI; ECONOMOU, 2017).

Agências internacionais como a OMS, USFDA e FAO fornecem diretrizes de regulamentação para agrotóxicos. A Tabela 2 apresenta a recomendação da OMS para valores de concentração máxima de diversos pesticidas amplamente utilizados em água potável (SHARMA et al., 2020).

Tabela 2 – Concentração máxima em água potável para vários pesticidas recomendada pela OMS.

Agrotóxico	Concentração Máxima em Água	
	$\mu\text{gL}^{-1}$	$\text{mgL}^{-1}$
<b>Aldicarbe</b>	10	0,01
<b>Aldrin e Dieldrin</b>	0,03	0,00003
<b>Atrazina</b>	100	0,1
<b>Carbofurano</b>	7	0,007
<b>Clordano</b>	0,2	0,0002
<b>Clorpirifós</b>	30	0,03
<b>Cianazina</b>	0,6	0,0006
<b>Ácido diclorofenóxiacético</b>	30	0,03
<b>Endrin</b>	0,6	0,0006
<b>Lindano</b>	2	0,002
<b>Metoxicloro</b>	20	0,02
<b>Simazina</b>	2	0,002
<b>Ácido 2,4,5-Triclorofenoxiacético</b>	9	0,009
<b>Terbutilazina</b>	7	0,007
<b>Trifluralina</b>	20	0,02

Fonte: Adaptado de SHARMA et al. (2020).

No Brasil, o processo de modernização agrícola iniciado na década de 1960 teve papel crucial para fazer com que o país se tornasse um dos principais consumidores de agrotóxicos do mundo. Em 1965, a criação do Sistema Nacional de Crédito Rural amarrava a obtenção de crédito agrícola à compra de insumos químicos. Já o Plano Nacional de Defensivos Agrícolas, criado em 1975, fomentou a instalação de empresas nacionais e transnacionais fornecedoras de insumos para a agricultura. Além disso, no Brasil grande parte dos agrotóxicos liberados que já

são comprovadamente maléficis para o meio ambiente, e proibidos nos países desenvolvidos, foram regulamentados até os anos de 1989, onde vigorou um marco regulatório defasado, em que os agrotóxicos eram submetidos apenas a avaliações toxicológicas e de eficácia agrônômica. Com a Lei nº 7.802, a partir de 11 de janeiro de 1990, começaram a ser exigidas também a avaliação do potencial de periculosidade ambiental (CALDAS, 2005; LONDRES, 2011).

Nos últimos anos, o número de agrotóxicos liberados no Brasil é crescente. Apenas em 2019, já contam 262 agrotóxicos, dentre eles, a maioria são compostos genéricos com princípio ativo previamente liberado no país e uma pequena parcela é de novas substâncias de capacidades herbicida e pesticida. De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, os parâmetros de medição de toxicidade de agrotóxicos no Brasil são os mesmos usados pela maioria dos países desenvolvidos, chamados de GHS - Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (BRASIL, 2019c). No entanto, há controvérsias com relação aos impactos ambientais e de saúde pública que esses compostos podem causar.

Para que um novo agrotóxico seja registrado, o mesmo deve passar por três órgãos reguladores, são esses: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), responsável pelas comprovações de eficiência agrônômica, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que relaciona os impactos na saúde pública, e por fim, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), que verifica os impactos ao meio ambiente (BRASIL, 2019d).

Com relação a regulamentação, a Portaria de Consolidação nº 05 de 09/2017 Anexo XX (BRASIL, 2017e), define o padrão de potabilidade da água para consumo humano. A resolução do CONAMA nº 396/2008 (BRASIL, 2008f) diz respeito à conformidade das águas subterrâneas e a CONAMA nº 357/2005 (BRASIL, 2005g) sobre águas superficiais. Cada uma dessas jurisdições contemplam as concentrações máximas permitidas de uma ampla gama de agrotóxicos. No Anexo A constam as tabelas que dispõem dos agrotóxicos regulamentados em cada uma dessas resoluções.

Apenas o cultivo de soja, que no Brasil ocupa 30 milhões de hectares de solo agricultável, é responsável por mais da metade do volume de agrotóxicos utilizados no país. Já as culturas de soja, cana-de-açúcar e milho ocupam 72% do total de agrotóxicos comercializados (BOMBARDI, 2017).

Londres (2011) cita algumas situações de detecção de agrotóxicos em águas no Brasil. Um caso que chamou atenção foi na região da Chapada do Apodi (CE), em 2009. Foram

coletadas amostras de torneiras, caixas d'água, canais que abastecem a comunidade e poços profundos. Houve a detecção de agrotóxicos em todas as amostras analisadas. Em alguns pontos de coleta encontrou-se mais de 12 pesticidas diferentes. Rissato et al. (2004) estudaram a ocorrência, em água tratada, de 6 agrotóxicos organoclorados (BHC, aldrin, dieldrin, DDT, endossulfan e heptaclor) na cidade de Bauru (SP) em que as concentrações encontradas foram de 8 a 33 ngL<sup>-1</sup>. Montagner, Vidal e Acayaba (2017) discorrem sobre a ocorrência da atrazina, herbicida amplamente utilizado nas culturas de cana-de-açúcar e milho, foi encontrada em todo território nacional com concentração de 2 a 15 ngL<sup>-1</sup>, abaixo do VMP de 2 µgL<sup>-1</sup>, no entanto, nas últimas décadas a atrazina passou a ser considerada um dos poluentes emergentes devido ao seu alto potencial estrogênico, o que não foi um fator de relevância para a escolha do VMP vigente.

### **3.4.2 Impactos Ambientais e na Saúde Pública da Atrazina**

A atrazina é uma substância que detém moderada solubilidade em água e baixa pressão de vapor. Trabalhos como o de Dores e De-Lamonica-Freire (2001), verificaram características importantes em um sistema água-solo como hidrólise lenta, alto potencial de escoamento superficial, moderada adsorção em matéria orgânica e elevada persistência. Estas características tornam os compostos a base de atrazina potenciais contaminantes do solo, águas subterrâneas, e até mesmo águas de abastecimento público.

De acordo com Dias et al. (2018) a ingestão de alimentos ou água contaminada por atrazina pode causar principalmente problemas relacionados ao desenvolvimento humano e reprodução. A USEPA considera que a atrazina tem potencial carcinogênico. Estudos revelaram que a associação desse composto com outros pesticidas ou herbicidas aumentaram o número de linfomas, cânceres na bexiga, pulmão e mielomas múltiplos em trabalhadores rurais (Rusiecki et al., 2004). A classificação de toxicidade é medianamente tóxico, ou classe III medido pela ANVISA (BRASIL, 2019a). Sua ingestão pode gerar doenças cardiovasculares e a simples exposição a atrazina acarreta irritações na pele, espasmos musculares, falta de ar e problemas genéticos (USEPA, 2018).

### **3.5 Processos de Degradação da ATZ**

A ATZ pode ocorrer em águas superficiais, águas subterrâneas e até mesmo água tratada. Os tipos de tratamento encontrados na literatura são diversos: processos oxidativos avançados (POA), adsorção, nanofiltração, clarificação, oxidação por compostos clorados,

tratamento de ciclo completo (clarificação seguida por oxidação), entre outros. No entanto, o tratamento de ciclo completo (clarificação seguido de oxidação a base de cloro), tecnologia utilizada no Brasil, possui uma remoção máxima de apenas 45%, mesmo para dosagens de cloro mais altas do que as utilizadas em Estações de Tratamento de Água (ETAs) (DIAS et al., 2018).

A maioria dos métodos utilizados para tratamento de água não são capazes de remover ou degradar a ATZ e alcançar níveis aceitáveis de concentração. Por isso, os POA surgem como uma alternativa viável para a degradação desses contaminantes orgânicos e altamente recalcitrantes que, em pequenas concentrações, contaminam o solo e as águas.

### **3.5.1 Processos Oxidativos Avançados**

Os processos oxidativos avançados (POA) caracterizam-se pela sua eficiência com contaminantes orgânicos persistentes. Possui como base a oxidação de moléculas complexas que, por sua vez, se degradam em compostos mais simples e menos tóxicos. Geralmente os tratamentos de efluentes convencionais não tem a capacidade de degradar esses poluentes, portanto, os POA se mostram uma alternativa viável em substituição ao que é aplicado atualmente. O método reacional é proveniente da atividade de radicais com alto potencial de oxidação e classificam-se em: processos fotolíticos, com a incidência de UV e não fotolíticos. Além disso, são subdivididos em homogêneos ( $O_3/H_2O_2/UV$ ;  $O_3/UV$ ;  $Fe(II)/H_2O_2/UV$ ;  $O_3/H_2O_2$ ;  $Fe(II)/H_2O_2$ ) e heterogêneos (semicondutor/UV; semicondutor/ $H_2O_2/UV$ ) (ARAÚJO et al., 2016; BENEVIDES; MARINHO, 2015). Os métodos de POA mais amplamente estudados são: fotólise, foto-peroxidação, ozonização, foto-catálise, fenton, foto-fenton, eletro-fenton (catalisador de ferro), radiólise e sonólise. Na Tabela 3 constam os potenciais de redução padrão de algumas substâncias usadas nos POA.

Tabela 3 – Potencial Padrão de Redução.

POTENCIAL DE REDUÇÃO	
ESPÉCIE	E°(V)
Flúor	3,06
Radical Hidroxila	2,80
Ozônio	2,08
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato de Potássio	1,70
Cloro	1,36

Fonte: Shin, Yoon e Jang (2008).

### 3.5.1.1 Fotólise

A principal característica dos processos fotoquímicos é o uso de radiação luminosa que pode ser proveniente de uma fonte natural, como a luz solar ou não natural, com a utilização das lâmpadas UV de multi-vapor metálico, mercúrio, xenônio, entre outras. Durante a fotodecomposição, o composto a ser tratado absorve energia luminosa e se converte quimicamente em outras formas gerando subprodutos da reação apresentada na Equação 1 (REDDY; KIM, 2015).



A fotólise pode ser classificada como direta, quando utiliza apenas a radiação da luz pela absorção de fótons para tratamento de contaminantes, e indireta com o uso de reagentes fotossensibilizadores, como ozônio e peróxido de hidrogênio (AHMED et al., 2017). A fotólise direta pode ocorrer por meio de três vias distintas: homólise, heterólise e fotoionização (REDDY; KIM, 2015) que podem ser verificadas na Figura 6.

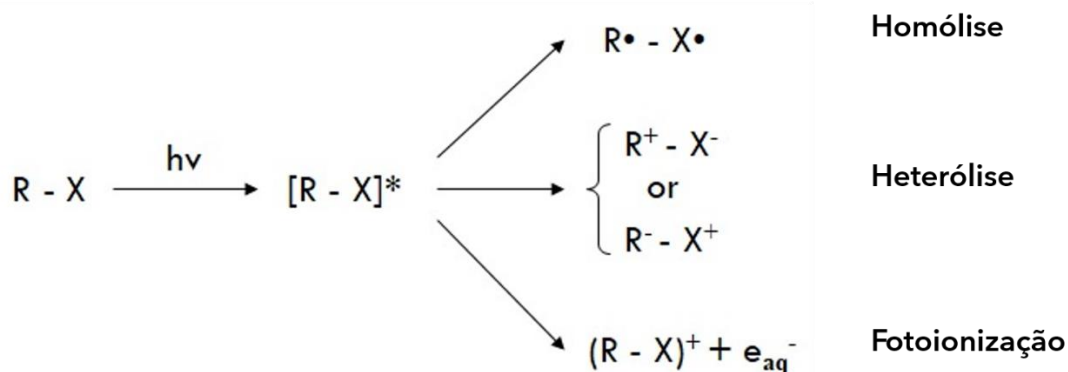


Figura 6 – Vias reacionais da fotólise (REDDY; KIM, 2015).

Os primeiros estudos envolvendo a fotólise da atrazina ocorreram na década de 1990, com destaque para o trabalho de Bourguine et al. (1995) que alcançou uma degradação de 30% aplicando uma energia luminosa de 200 Whm<sup>-3</sup> e 70% para 700 Whm<sup>-3</sup>, trazendo a afirmativa de que a taxa de degradação da atrazina é diretamente proporcional à energia fotolítica fornecida ao sistema.

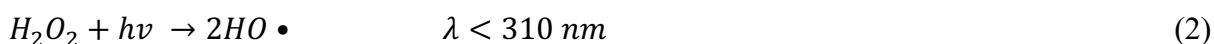
Chen et al. (2009) utilizaram um reator cilíndrico aparelhado com uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão (8W) imersa, fornecendo ao sistema um índice de fluência de 0,96 mWcm<sup>-2</sup>. A atrazina sofreu 90% de mineralização durante os 50 minutos totais da reação. Nesse trabalho foi observado que o pH do meio reacional sofreu uma leve queda, justificada pela formação de subprodutos ácidos como o ácido cianúrico, amelida e amelina. Outro resultado importante desse mesmo trabalho foi a apresentação das possíveis vias reacionais para a fotodecomposição da atrazina pela identificação e quantificação de intermediários por LC-MS (Liquid Chromatography–Mass Spectrometry). As vias reacionais determinadas para o processo fotoquímico foram: cloro-desalquilação, descloração-hidroxilação, oxidação alcílica, descloração-hidrogenação, decloro-desalquilação, desaminação-hidroxilação e olefinação.

Estudos como o de Kong et al. (2016) verificaram a fotólise direta da atrazina utilizando uma lâmpada UV de baixa pressão, com  $\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$  e índice de fluência de 0,15 mWcm<sup>-2</sup> após a calibração. Para [ATZ] = 1,0 μM e pH= 7,0, o processo atingiu cerca de 40% de mineralização. De maneira semelhante, Moreira et al. (2017) estudaram o processo de degradação da atrazina (3 mg/L) e a formação de metabólitos para o mesmo tipo de lâmpada UV, mostrando uma redução da resposta de atrazina em 34% após 5 minutos de processo. No entanto, foi observado por esses autores um aumento substancial na presença de hidroxiatrazina (HAT), decorrente da hidroxilação do carbono halogenado. Portanto, apesar da baixa conversão de ATZ, a mesma se degrada preferencialmente em subprodutos hidroxilados que

apresentam menor toxicidade em relação aos subprodutos clorados, contribuindo para uma emissão de poluentes menos prejudiciais ao meio ambiente.

### 3.5.1.2 Processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A reação de foto-peroxidação é um dos POA mais comumente utilizados na degradação de poluentes orgânicos persistentes e ocorre por meio da clivagem homolítica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equação 2). Por meio da radiação aplicada ao processo, UVC (100 a 280 nm), a molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> quebra-se em dois radicais hidroxila (HO•), sendo esse de potencial oxidante maior do que o peróxido de hidrogênio adicionado inicialmente (CHEN et al., 2011).



Compostos que possuem baixa absorção de UV são favorecidos pela associação UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pois tal processo é comandado por parâmetros como concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, formação de HO•, intensidade de luz UV aplicada, estrutura da molécula e pH apropriados (OLIVEIRA et al., 2020). Um fator que merece cuidado especial nas reações utilizando peróxido de hidrogênio é a sua dosagem ótima, pois quando colocado em excesso ocorrem reações competitivas à formação do radical HO•, que é abstraído conforme a Equação 3, acarretando o surgimento de moléculas como hidroperóxido (HO<sub>2</sub>•) com potencial de oxidação menor do que a hidroxila. Subsequentemente, o radical HO<sub>2</sub>• pode reagir com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, gerando radicais hidroxila que levam à formação de mais H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de acordo com as Equações 4 e 5. Essa tendência em cadeia tende a reduzir a eficiência dos processos conduzidos por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ANDREOZZI et al., 1999).



Beltrán, Ovejero e Acedo (1993) realizaram um dos primeiros trabalhos envolvendo o estudo da degradação do herbicida atrazina em água em função do processo de foto-peroxidação, analisando a adição de diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com o auxílio de uma lâmpada de mercúrio (15W), emitindo radiação à 254 nm. Para uma concentração de ATZ de 0,038-0,096 µg/L e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0,01 M, foi obtido cerca de 99% de taxa de oxidação de ATZ em apenas 7 minutos de processo. Quando submetido a concentrações mais altas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> houve uma queda abrupta na eficiência que foi explicada pelo excesso de reagente aplicado a reação.

Apesar da alta taxa de oxidação da ATZ, o teste de conversão de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em radicais hidroxila não apresentaram resultados maiores do que 10% para nenhum dos casos estudados. Tal fato ocorreu decorrente da quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionada. No entanto, deve-se destacar que houve a formação de mais moléculas de peróxido de hidrogênio devido as reações paralelas características da geração do radical hidroperoxil.

Laat et al. (1999) realizaram um estudo cinético comparativo de processos que utilizaram  $\text{H}_2\text{O}_2$  em um reator fotoquímico cilíndrico com uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão. As condições iniciais de estudo foram  $[\text{ATZ}] = 100 \mu\text{gL}^{-1}$ , o pH foi ajustado à 3,0 com a utilização de soluções de ácido perclórico e perclorato de sódio. Para uma dosagem de 0,5 – 5 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi alcançado uma degradação de ATZ de 90%.

Evgenidou e Fytianos (2002) realizaram o estudo de fotodegradação de herbicidas triazínicos em efluente sintético e efluente coletado a partir de águas naturais do rio Axios e lago Volvi, localizados no norte da Grécia. Tanto o rio Axios quanto o lago Volvi foram afetados por contaminação de resíduos domésticos, industriais e agrícolas. Para os experimentos conduzidos sob luz UV foi utilizada uma lâmpada de mercúrio de alta pressão 125W revestida, para restringir o comprimento de onda abaixo de 290 nm. A temperatura do processo também foi controlada 30-35 °C. Os herbicidas triazínicos estudados (Atrazina, Simazina e Prometina) foram degradados em 80% durante 6 horas de reação, com uma dosagem de 100-300  $\text{mgL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Chen et al. (2011) investigaram a decomposição oxidativa da atrazina em água usando um reator fotoquímico e determinaram condições ideais para sua decomposição. Para  $[\text{ATZ}] = 20,8 \text{ mgL}^{-1}$ , alcançou-se uma degradação total com uma dosagem de 300  $\text{mgL}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio. No estudo em questão, os experimentos foram submetidos a neutralidade de pH, entre 5,0 e 7,0. A taxa de oxidação da molécula de atrazina dependeu de três contribuições distintas para esse caso: incidência de UV, adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e radicais  $\text{HO}\cdot$  gerados, sendo assim, a ação do peróxido de hidrogênio isoladamente sem a união da fotólise não apresentou potencial de oxidação considerável para degradação desse contaminante. Nesse caso, duas rotas de eliminação da ATZ foram ressaltadas: fotólise direta e oxidação por radicais  $\text{HO}\cdot$ . O tratamento aplicado não foi capaz de alcançar a mineralização completa da molécula, porém teve alta contribuição por promover a desalquilação de cadeias laterais pertencentes ao anel aromático, sendo seus subprodutos de menor toxicidade do que o composto original.

Rozas et al. (2016) estudaram a degradação de quatro micropoluentes orgânicos em água ultrapura e águas naturais (Rio), entre eles a ATZ (2,6  $\text{mgL}^{-1}$ ), pelo processo UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . Utilizando um aparelho de feixe colimado equipado com quatro lâmpadas de vapor de mercúrio



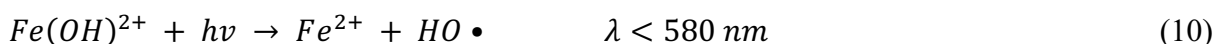
15 W (baixa pressão) e uma dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 10 mgL<sup>-1</sup> foi possível remover a ATZ em 53%, 73% e 97% para dosagem de 100, 300 e 900 mJcm<sup>-2</sup> de UV.

### 3.5.1.3 Processo Fenton e Foto-Fenton

A reação de fenton consiste em oxidação pela utilização de catalisador de ferro associado ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e é comumente utilizada em laboratórios para o tratamento de compostos orgânicos, inorgânicos e amostras de efluentes reais. Seu método é fundamentalmente formado por compostos que contém ferro (Fe<sup>2+</sup>) somado a adição de peróxido de hidrogênio, que levam a formação de radicais HO• em condições ácidas ou próxima da neutralidade (OLIVEIRA et al., 2020). O Fe<sup>3+</sup>, produto da Equação 6 que também é suscetível H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, forma um complexo de ferro (FeOOH<sup>2+</sup>), sendo posteriormente decomposto em Fe<sup>2+</sup> e radical hidroperoxil (Equações 7 e 8). Por fim, o cátion de Fe<sup>2+</sup> reage novamente com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> retornando à condição inicial (Equação 9), o que confere a esse processo um caráter autocatalítico, pois seu reagente pode ser regenerado através de reações com compostos intermediários (REDDY; KIM, 2015). Geralmente, nos processos de fenton ou foto-fenton o pH é controlado para evitar a formação de hidróxidos, Fe(OH)<sub>2</sub> e Fe(OH)<sub>3</sub>, prejudicando a produção de radicais HO• (CHAN; CHU, 2003).



A reação de fenton pode ter a incidência de luz (natural ou não natural), contribuindo para o processo com o início do radical HO• adicional. Portanto, o foto-fenton associa os reagentes característicos do fenton mais a ação da radiação UV-vis ( $\lambda < 600$  nm). Nesse caso, há duas contribuições significativas para geração de radicais hidroxila: foto-redução de íons de Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup> (Equação 10) e quebra homolítica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equação 1) (POURAN, AZIZ, DAUD, 2015).



Com a geração de radicais HO• adicionais, o processo foto-fenton possui uma taxa de oxidação maior quando comparado apenas a reação de fenton ou fotólise. A utilização de

reagente a base de ferro também é menor, resultando num processo mais limpo (POURAN, AZIZ, DAUD, 2015).

O trabalho de Gallard (2000) foi um dos pioneiros na avaliação cinética de decomposição da atrazina no processo Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As concentrações ou faixas de concentração utilizadas foram (0,2 mM < [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>o</sub> < 1 M), [Fe(III)]<sub>o</sub> = 200 μM e (1 < [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>o</sub>/[Fe(III)]<sub>o</sub> < 5.10<sup>3</sup>) à pH 3,0. A taxa de degradação chegou a aproximadamente 100% para [ATZ] = 0,7 μM e um tempo de estudo menor do que 30 minutos, sendo aplicada [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>o</sub> = 1 mM à pH 3,0 e 25°C. Chan e Chu (2003) estudaram a remoção de ATZ a 0,01 mM pela reação de fenton em várias combinações e/ou razões de concentração de íon ferroso e peróxido de hidrogênio. Nesse trabalho, foi utilizada proporção de Fe(II):H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entre 3,00 e 0,33 e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,01 a 0,2 mM, obtendo-se uma curva de remoção acentuada nos primeiros minutos e posteriormente mais lenta com o passar da reação. Portanto, foi possível considerar uma degradação de 93 – 97% para uma concentração de 0,20 mM de sulfato ferroso com diferentes razões Fe(II):H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As concentrações de íon ferroso e peróxido de hidrogênio se mostram significativas na taxa de oxidação da ATZ. Quando foi aplicada uma alta dosagem de ferro, o consumo de íons ferrosos consumidos pelo processo não foi expressivo e a capacidade de oxidação não foi afetada. De modo contrário, quando a dosagem de Fe<sup>2+</sup> foi baixa, a ação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ganhou mais expressividade na oxidação pelo processo fenton.

Na pesquisa de Barreiro et al. (2007) foi avaliada a decomposição oxidativa da ATZ a 4,6 μM para diferentes pH em um processo abiótico, utilizando ferrihidrita e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tendo como objetivo investigar a influência de parâmetros como pH, concentração de ferrihidrita e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O processo aplicado foi a reação do tipo fenton, que se caracteriza pela utilização óxido de ferro nativo ou sintetizado (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ao invés de íons de ferro livres (Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>) (CHENG et al., 2016). A contribuição do pH foi confirmada ao detectar taxas de oxidação dez vezes mais rápidas à pH 3,0, estimulada pela formação de espécies de Fe(III). Portanto, ao realizar experimentos com uma faixa de pH elevada, 6,5 a 8,0, há uma queda na taxa de oxidação, que pode ser explicada devido a diminuição da concentração de compostos de ferro solubilizados ao sistema, visto que a ferrihidrita é melhor solubilizada à pH ácido. Dessa forma, evita a formação de intermediários prejudiciais ao processo. Cheng et al. (2016) também estudaram reações do tipo fenton, no entanto, seu objeto de estudo é solo contaminado com atrazina. O reagente utilizado é um subproduto da fabricação de ferro e aço (SCS) que foi empregado como catalisador da reação do tipo fenton, sofrendo dissociação em água para fornecer ao sistema íons de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>. A oxidação do tipo fenton foi capaz de remover 93,7%

de atrazina a  $617,5 \text{ mgKg}^{-1}$  no solo contaminado e manteve a temperatura do solo em  $50^\circ\text{C}$  por 30h de processo.

Reações do tipo fenton possuem um caráter não convencional por não utilizar íons de  $\text{Fe}^{2+}$  livre, sendo substituídos por subprodutos industriais a base de ferro ou compostos de ferro nativo, o que torna a reação do tipo fenton uma alternativa de maior sustentabilidade. No entanto, esse processo é três vezes mais lento do que o fenton clássico, pois a etapa de regeneração do  $\text{Fe(II)}$  é a principal responsável pelo tempo total de reação. Nesse sistema também há a produção de  $\text{HO}_2^\bullet$ , que é um radical de menor potencial de oxidação em comparação ao  $\text{HO}^\bullet$  (ROMERO et al., 2020). Portanto, existe um interesse crescente em criar condições de trabalho mais favoráveis à reação de fenton. As pesquisas atuais buscam utilizar reagentes de menor impacto ambiental, viabilizando as reações do tipo fenton e principalmente ampliando a faixa de pH necessária para obter resultados ótimos.

### **3.6 Subprodutos da Atrazina por POA**

Os subprodutos do processo de fotólise da molécula de ATZ são bastante documentados. Diversos trabalhos possuem o interesse tanto em identificar tais substâncias quanto determinar sua toxicidade com relação a ATZ. Sua rota de degradação consiste em uma rápida etapa de descloração-hidroxilação, que pode ser explicada devido a ligação C-Cl ser a de maior comprimento ( $1,734 \text{ \AA}$ ) dentre as demais, somada a sua menor polaridade ( $0,293$ ), tornando-a facilmente cindível. Simultaneamente, porém em menor proporções, ocorre a cloro-desalquilação, em que a cadeia lateral alquílica ligada ao átomo de nitrogênio é atacada resultando em derivados desalquilados (EVGENIDOU; FYTIANOS, 2002; CHEN et al., 2009).

Ao adicionar o peróxido de hidrogênio ao processo de fotólise, a via de degradação da ATZ se torna um pouco mais complexa em decorrência do alto potencial de oxidação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e dos radicais  $\text{OH}^\bullet$ . A reação de UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  gera subprodutos desalquilados, desclorados e hidroxilados, sendo a desalquilação de HA mais lenta quando comparada à DEA e DIA, que são subprodutos clorados. A amelina (DEIHA) foi o subproduto mais estável desenvolvido, e assim como DEHA não apresentou nenhuma toxicidade utilizando a método toxicológico em *Daphnia magna* (CHOI; KIM; LEE, 2013).

De acordo com Chan e Chu (2006), para a reação de fenton utilizando como principal oxidante o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e os radicais formados a partir do mesmo, foi possível verificar o processo por meio das vias de oxidação alquílica, desalquilação e descloração (com substituição pelo radical  $\text{OH}^\bullet$ ). À medida que a luz UV é inserida no processo, as vias de degradação são mantidas,

porém, um maior número de subproduto é formado simultaneamente (CDIT, CDET, ODIT, DEA e DIA) que alcança o produto final DEIHA (Figura 7) (ARNOLD; HICKEY; HARRIS, 1995).

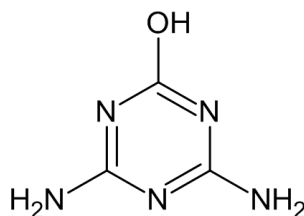


Figura 7 – Fórmula estrutura da DEIHA (Amelina).

As vias de degradação para os processos propostos de fotólise, foto-peroxidação, fenton e foto-fenton encontram-se no Apêndice A.

### 3.7 Técnicas de Detecção

Por ser um poluente emergente, há uma certa dificuldade de detecção da ATZ, visto que geralmente é encontrada em baixas concentrações tanto na água quanto no solo. O método de detecção da ATZ mais sedimentado é a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) ou HPLC, sendo um processo físico-químico de separação em que o analito é distribuído em duas fases (estacionária e móvel). A fase estacionária é caracterizada pela fixação do componente em sua superfície, seja ela sólida ou líquida. Já a fase móvel é aquela que flui através da fase estacionária e carrega componentes da mistura. Para o processo de determinação da ATZ utiliza-se como fase estacionária as colunas de fase reversa, como a C18, e como fase móvel uma mistura de acetonitrila ou metanol. Os sistemas acoplados HPLC-MS, ou seja, a adição de um espectro de massa também tem sido bastante utilizada. A espectrometria de massa estabelece a identidade estrutural do que está sendo analisado, o que torna nessa análise ainda mais precisa (BALESTEROS, 2009).

Diferentemente dos processos cromatográficos, que possuem a capacidade de qualificar e quantificar a ATZ, espectro de varredura UV-Vis alcança apenas a sua qualificação. A partir de comprimentos de onda pré-estabelecidos, em um espectrofotômetro é possível identificar um produto a partir do seu pico de absorvância em comprimento de onda conhecido (221 nm) (AMARAL et al., 2014).

O Carbono Orgânico Total (COT) é uma das análises feitas como complemento à determinação da ATZ. Nos processos de degradação, a molécula de ATZ tende a se decompor em outras moléculas orgânicas ou até mesmo sofrer a completa mineralização. Portanto, a

leitura do COT vem para acrescentar uma visão mais realística do efluente final do processo (ROMERO et al., 2020).

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Materiais e Reagentes**

Para o desenvolvimento desse trabalho foram utilizados atrazina (99% de pureza) e atrazina (98% de pureza) (Sigma Aldrich), acetonitrila UV/HPLC (Cromoline), ácido acético glacial P.A. (SChemicals), acetato de amônio P.A. (Synth), bissulfito de sódio P.A. (Vtec), catalase bovina C100-500 mg (Sigma Aldrich), ácido sulfúrico P.A. (Proquimios), vanadato de amônio P.A., peróxido de hidrogênio 30% P.A. (Isofar) e sulfato ferroso P.A. (Vtec). Ácido fosfórico 85% P.A. (Isofar), hidróxido de potássio P.A. (Dinâmica), hidróxido de sódio P.A. (Dinâmica) e fosfato monopotássico P.A. (Dinâmica) foram usados para o preparo das soluções tampão. Todos os procedimentos foram realizados utilizando água deionizada padrão Milli-Q.

### **4.2 Metodologia Experimental**

#### **4.2.1 Preparo das Soluções**

As soluções de atrazina foram preparadas à uma concentração de  $23 \text{ mgL}^{-1}$  em água deionizada para os testes em pH livre. Devido ao alto coeficiente de solubilidade da ATZ ( $33,0 \text{ mgL}^{-1}$ ) passou-se solubilizá-la em acetonitrila a uma concentração de  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  para posterior diluição em água deionizada. Portanto, para os experimentos a pH fixo, utilizou-se uma concentração de  $20 \text{ mgL}^{-1}$ , ou seja, 2% ATZ à  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  em acetonitrila/98% tampão fosfato apropriado ao pH pré-determinado. Nas corridas de fenton utilizaram-se 2% ATZ à  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  em acetonitrila/98% água deionizada.

Para o preparo da solução de  $23 \text{ mgL}^{-1}$ , primeiramente pesou-se 4,6 mg de atrazina que em seguida foi disposta em um balão volumétrico de 200 mL completando seu volume com água deionizada. Repetiu-se o procedimento quatro vezes, tendo ao fim quatro balões de 200 mL, totalizando 800 mL de solução de atrazina. Os quatro balões ficaram cerca de 5 horas imersos em banho ultrassônico para auxiliar a total solubilização da atrazina. Vale salientar que o preparo das soluções foi feito com, pelo menos, um dia de antecedência da realização dos experimentos.

Para os experimentos a pH controlado, foram feitos dois tipos de soluções tampão: pH 3,0 e 5,0. No preparo dessas soluções utilizou  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , KOH a 1 M,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , NaOH e água deionizada. A solução tampão fosfato à pH 3,0 foi manipulada dissolvendo 3,4 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  em 900 mL de água, ajustou-se o pH utilizando ácido fosfórico para então completar para 1 L com água deionizada. Para o tampão à pH 5,0 solubilizou-se 2,72 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  em 800 mL de

água, o pH foi ajustado com solução de KOH 1 M para posteriormente completar para 1 L com água deionizada (EUROPEAN PHARMACOPOEIA, 2005).

Para determinação do peróxido hidrogênio residual utilizou-se uma solução indicadora de vanadato de amônio que foi preparada solubilizando 11,7 g de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  em 55,6 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $9 \text{ molL}^{-1}$  e completando o volume para 1 L de água (OLIVEIRA et al., 2001).

Quando houve necessidade, o peróxido de hidrogênio foi degradado gotejando uma solução de 0,1 M de bissulfito de sódio, que foi preparada a partir da solubilização de 2,08 g de  $\text{NaHSO}_3$  em 200 mL de água deionizada. Para cada 1 mL de alíquota, advinda dos experimentos, 1 gota da solução foi adicionada. A extinção do  $\text{H}_2\text{O}_2$  é realizada para análises em equipamentos como HPLC e COT devido a efeitos prejudiciais que esse composto causa ao funcionamento dos mesmos.

#### 4.2.2 Unidade Experimental e Fluxograma da Sequência de Experimentos

Os experimentos de POA ocorreram dentro de uma unidade experimental completamente fechada de acordo com a Figura 8.

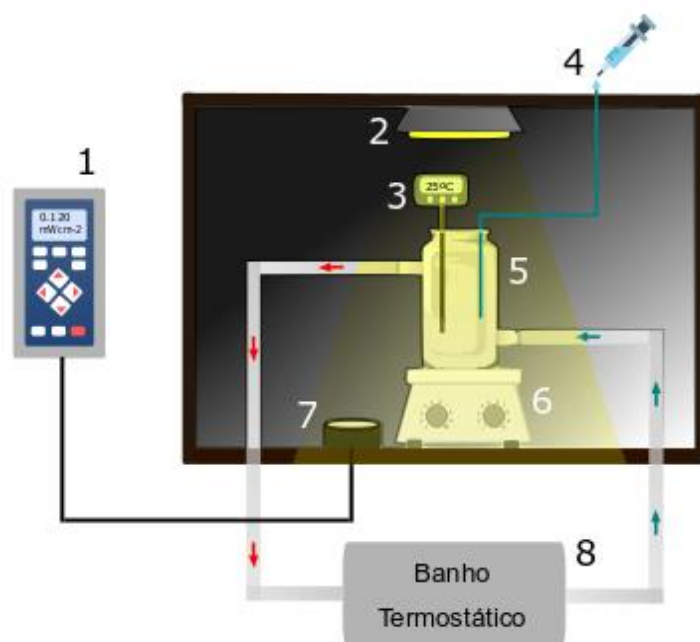


Figura 8 – Esquema da unidade experimental para realização dos ensaios de POA.

Sendo:

1. Leitor de incidência de UV - radiômetro SOLAR light PMA2100;
2. Lâmpada UV - AVANT MVM 150W mistas de multi vapor metálico ou Lâmpada UVC – SCT G15T8 15W de vapor de mercúrio;
3. Termômetro de contato eletrônico ETS-D5 IKA;
4. Amostragem;
5. Reator encamisado com capacidade de 1,0 L;
6. Agitador magnético C-MAG HS 7 IKA;
7. Detector de UV-Vis - radiômetro SOLAR light PMA2100;
8. Banho termostático com circulação.

A Figura 9 mostra o Fluxograma dos experimentos realizados neste trabalho para melhor compreensão das etapas envolvidas.

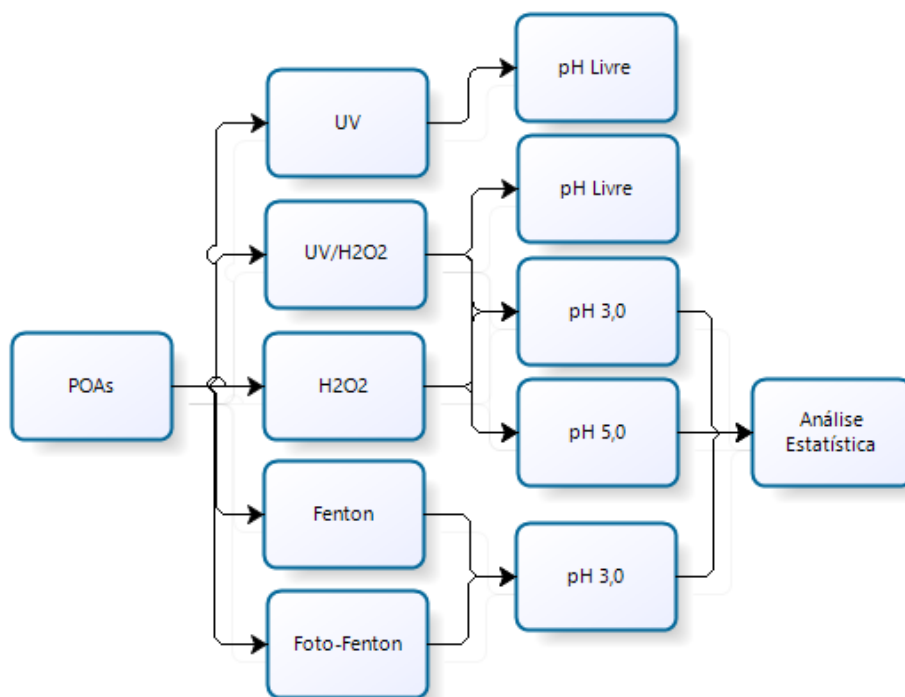


Figura 9 – Fluxograma de todas etapas desenvolvidas neste trabalho.

#### 4.2.3 Processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à pH livre

Para o tratamento empregando UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram selecionadas duas concentrações de peróxido de hidrogênio (300 e 60 mgL<sup>-1</sup>), seguindo a metodologia de Chen et al. (2011), sendo utilizadas cada uma para um experimento com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, outro com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + luz UV, e por fim um experimento com apenas a incidência de UV (visando a quantificação apenas desse



efeito). Na Figura 10 é apresentado um fluxograma referente aos experimentos à pH livre, no intuito de avaliar a eficiência do processo sem controle de pH.

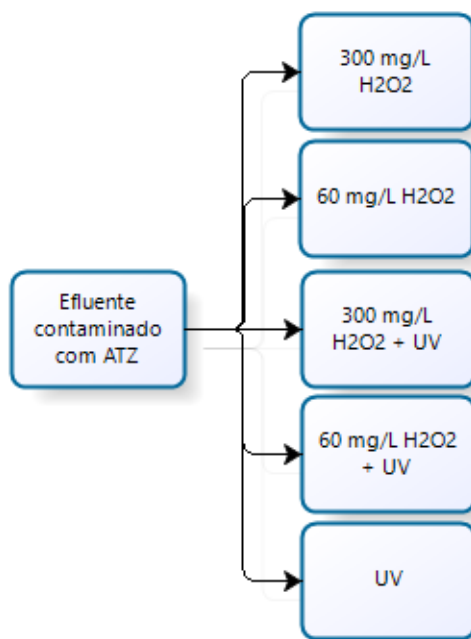


Figura 10 – Fluxograma das corridas experimentais à pH livre

Nessa etapa do processo foi utilizada concentração de atrazina de  $23 \text{ mgL}^{-1}$  com coleta de amostras para os tempos determinados (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 min). Mediu-se o pH com o auxílio de um pHmetro de bancada de marca GEHAKA PG2000 antes e depois da reação. Os experimentos foram conduzidos em aparato experimental com reator encamisado e agitação magnética conectado ao banho termostático para controle de temperatura a  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  acondicionado em caixa construída para acoplar a lâmpada UV AVANT MVM 150 W, de acordo com a Figura 8.

Para acompanhamento de incidência de luz UV utilizou-se o radiômetro SOLAR light PMA2100, o qual é capaz de quantificar a luz incidente na unidade de medida  $\text{mWcm}^{-2}$ . As variáveis analisadas dos POA aplicados da Figura 10 foram concentração de atrazina em HPLC, peróxido residual e varredura espectral. O volume padrão de efluente contaminado com atrazina foi de 260 mL em todos os experimentos. A Figura 11 mostra por meio de um fluxograma como foram realizadas as análises nesta etapa de experimentos.

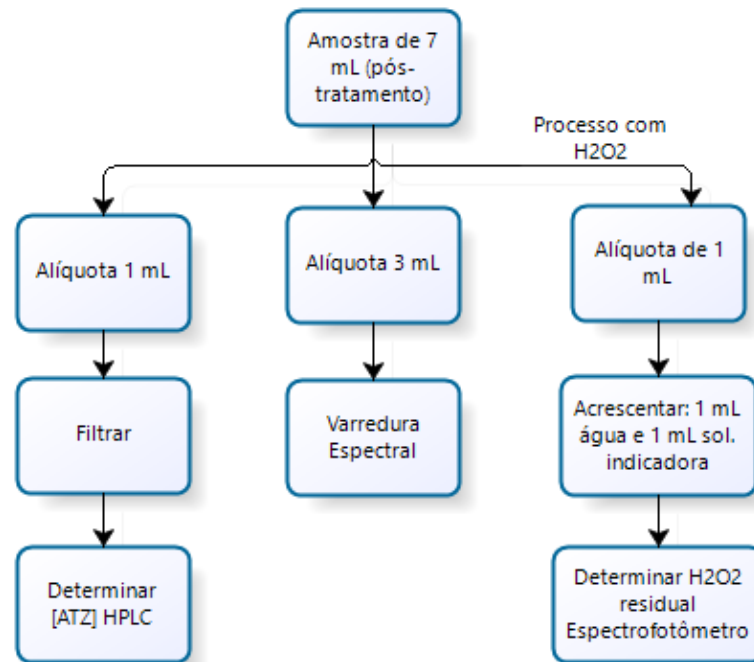


Figura 11 – Disposição das alíquotas do processo à pH livre

#### 4.2.4 Planejamento Experimental

A sequência de experimentos procedeu com dois planejamentos fatoriais ( $2^3$ ) e um delineamento do composto central (DCC) seguido da aplicação da função *Desirability*. Todos os cálculos estatísticos foram realizados no *software* STATISTICA7®.

##### 4.2.4.1 1º Planejamento Fatorial $2^3$

O primeiro planejamento fatorial analisou as variáveis pH (3,0 e 5,0), incidência de luz UV-C e concentração de peróxido de hidrogênio (60 e 300  $\text{mgL}^{-1}$ ). Como variável resposta, determinou-se a [ATZ]. A concentração de atrazina empregada foi de 20  $\text{mgL}^{-1}$  e para o controle do pH utilizou-se de soluções tampão fosfato com pH previamente definidos em 3 e 5, verificando se houve variação de pH tanto no início quanto no final da reação. A diferença crucial desse processo consistiu na solução de atrazina que foi solubilizada diretamente nas soluções tampões à pHs controlados.

A energia luminosa foi fornecida pela lâmpada UVC – SCT G15T8 15W de vapor de mercúrio com temperatura aproximada em 25 °C. O volume total de efluente de 250 mL com tempos de coleta de amostras de 1, 3, 5, 10, 15 e 30 min, porém, para a análise estatística foi considerado apenas o tempo de 30 min. As variáveis respostas forma: determinação da [ATZ]

em HPLC, varredura espectral e COT (final). Além disso, foram acompanhados temperatura e pH (inicial e final).

As Tabelas 4 e 5 dispõem das variáveis de controle e da matriz experimental dos experimentos realizados nesse primeiro planejamento fatorial.

Tabela 4 – Variáveis de controle do 1º planejamento fatorial

<b>Variáveis de Controle</b>	<b>- 1</b>	<b>+ 1</b>
pH	3,0	5,0
Incidência de Luz	Sem UV	Com UV
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mgL <sup>-1</sup> )	60	300

Tabela 5 – Matriz experimental do 1º planejamento fatorial

<b>Experimento</b>	<b>pH</b>	<b>UV</b>	<b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]</b>
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

#### 4.2.4.2 2º Planejamento Fatorial 2<sup>3</sup>

O segundo planejamento fatorial incluiu algumas reações de fenton e foto-fenton, avaliando a presença de catalisador de ferro (Fe<sup>2+</sup>), com a adição de sulfato ferroso, incidência de luz e concentração de peróxido de hidrogênio (60 e 300 mgL<sup>-1</sup>). As condições fixas foram: relação [Fe<sup>2+</sup>]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,5, [ATZ] = 20 mgL<sup>-1</sup> e o pH das reações em 3,0 devido ao melhor aproveitamento da reação de fenton. Como fonte de energia luminosa utilizou-se a lâmpada UVC – SCT G15T8 15W de vapor de mercúrio com temperatura aproximada em 25°C e volume de efluente de 250 mL. Os tempos de coleta de amostras (1, 3, 5, 10, 15 e 30 min) e as variáveis acompanhadas foram os mesmos do 1º planejamento, havendo a determinação da [ATZ] em HPLC, varredura espectral e COT (final).

Para as reações que ocorreram sem a adição do catalisador de ferro, o controle do pH foi realizado por meio da solução tampão fosfato 3,0, enquanto para as reações com a presença do catalisador de ferro, foi feito ajuste do pH para 3,0 com solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 4 M.

As Tabelas 6 e 7 apresentam as variáveis de controle e a matriz experimental dos experimentos realizados no segundo planejamento fatorial.

Tabela 6 – Variáveis de controle do 2º planejamento fatorial

Variáveis de Controle	- 1	+ 1
Presença de Fe <sup>2+</sup>	Sem Fe <sup>2+</sup>	Com Fe <sup>2+</sup>
Incidência de Luz	Sem UV	Com UV
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mgL <sup>-1</sup> )	60	300

Tabela 7 – Matriz experimental do 2º planejamento fatorial

Experimento	Fe <sup>2+</sup>	UV	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

#### 4.2.4.3 Delineamento de Composto Central (DCC)

No delineamento de composto central (DCC) foi utilizado o processo foto-fenton, formado por um planejamento fatorial completo 2<sup>2</sup>, 4 pontos axiais (extremos) e 4 repetições no ponto central. As variáveis de controle foram concentração de peróxido de hidrogênio e a relação entre [Fe<sup>2+</sup>]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]. O planejamento DCC empregado foi de cinco níveis, além do + 1 e - 1 também são considerados o nível 0 (central) e os níveis +  $\alpha$  e -  $\alpha$  (ortogonalidade). As variáveis respostas foram [ATZ], COT e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] residual. As condições fixas dos experimentos foram pH 3,0, incidência de luz UV (lâmpada UVC – SCT G15T8 15W de vapor de mercúrio) e t = 45min. As Equações 11 e 12 representam as equações de codificação, nas quais pode-se transformar os cinco níveis considerados em condições experimentais específicas.

$$X_1 = \frac{[H_2O_2] - 300}{100} \quad (11)$$

$$X_2 = \frac{[Fe^{2+}]/[H_2O_2] - 1}{0,5} \quad (12)$$

As Tabelas 8 e 9 dispõem das variáveis de controle e da matriz experimental dos experimentos realizados no DCC.

Tabela 8 – Variáveis de controle do DCC

Variáveis de Controle	- $\alpha$	- 1	0	+ 1	+ $\alpha$
x <sub>1</sub> : [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mgL <sup>-1</sup> )	179	200	300	400	421
x <sub>2</sub> : [Fe <sup>2+</sup> ]/[ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	0,395	0,5	1,0	1,5	1,605

Tabela 9 – Matriz experimental do DCC

Experimento	[Fe <sup>2+</sup> ]/[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]
1	-1,00	-1,00
2	1,00	-1,00
3	-1,00	1,00
4	1,00	1,00
5	0,00	-1,21
6	0,00	1,21
7	-1,21	0,00
8	1,21	0,00
9	0,00	0,00
10	0,00	0,00
11	0,00	0,00
12	0,00	0,00

#### 4.2.4.3.1 Desejabilidade

A função *Desirability* tem como objetivo alcançar conformidade para todas as respostas envolvidas na análise estatística, ou seja, converter múltiplas variáveis resposta em uma única por meio da combinação das respostas individuais. Também conhecida como função de conveniência de Derringer, esse método permite que seja obtida uma condição dita como ideal multiresposta dentro do intervalo de dados específico. Dessa forma, são geradas funções de conveniência individuais para cada resposta que assumem valores entre 0 (indesejável) e 1

(totalmente desejável), e em seguida a pontuação de cada *Desirability* individual é combinada em uma função de conveniência geral (d) (GADHE; SONAWANE; VARMA, 2013; CANDIOTI et al., 2014).

Foi realizada a aplicação da função *Desirability* para o intervalo de dados proposto no DCC, com intuito de maximizar a resposta de porcentagem de remoção de ATZ e minimizar a porcentagem de peróxido de hidrogênio residual.

### **4.3 Metodologia Analítica**

Para determinar a concentração de atrazina presente nas amostras foi utilizada cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC - High Performance Liquid Chromatography) Shimadzu LC20AT Prominence. O carbono orgânico total (TOC – Total Organic Carbon) foi medido no TOC-L Shimadzu.

O espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, UV-1280) foi utilizado para a determinação de peróxido de hidrogênio residual, além das varreduras espectrais a fim de verificar o pico de absorvância da ATZ.

#### **4.3.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC - High Performance Liquid Chromatography)**

A concentração de ATZ foi medida em cromatografia líquida de alta eficiência, equipado com detector de UV e aparelhado com coluna C-18 VP-ODS (5  $\mu\text{m}$ , 250 x 4,6 mm). O software utilizado para obtenção dos picos foi o *Lc Solutions*.

Vale salientar que testes preliminares foram realizados utilizando duas condições de fase móvel diferentes. A primeira condição experimentada foi 50% solução de ácido acético (à 0,5%) e 50% acetonitrila, com uma vazão de injeção de 1,0 mLmin<sup>-1</sup>, 30 °C e comprimento de onda de 220 nm. Para a segunda condição utilizou-se 60% de acetato de amônio (0,1 mM) e 40% de acetonitrila a 1 mLmin<sup>-1</sup>, 30 °C e um comprimento de onda de 220 nm (GARRIDO-RAMÍREZ et al., 2013). No entanto, a primeira condição de fase móvel testada permitiu melhor detecção da ATZ, e a mesma foi utilizada durante todo o trabalho.

Amostras de 1 mL previamente filtradas em filtrilo 13 mm poro 0,45  $\mu\text{m}$  foram injetadas para leitura em HPLC.

### 4.3.2 Carbono Orgânico Total (TOC – Total Organic Carbon)

O COT foi determinado pela quantificação baseada na combustão sob temperatura elevada e detecção infravermelha não dispersiva (NDIR) de acordo com o método 5310 do *Standard Methods* (APHA, 2018). As amostras de 10 mL foram previamente filtradas em filtrilo 0,45 µm seguindo para o analisador de COT com programação automática de diluição em 35 vezes. Os resultados foram fornecidos em mgL<sup>-1</sup> e o software utilizado como interface foi o *Toc-Control*.

### 4.3.3 Espectrofotômetro

Análises espectrofotométricas foram realizadas tanto para determinações de peróxido de hidrogênio residual, bem como para varredura espectral referente a possível qualificação de subprodutos da ATZ em espectro UV-Vis (Shimadzu, UV-1280).

#### 4.3.3.1 Peróxido de Hidrogênio Residual

O peróxido de hidrogênio residual foi medido de acordo com a metodologia de Oliveira et al. (2001), por meio da reação em meio ácido do íon vanadato e peróxido de hidrogênio, formando o cátion peroxovanádio que possui coloração avermelhada (Equação 13).



Primeiramente, fez-se necessária a elaboração de uma curva de calibração (150, 75, 50, 25, 10 e 0 mgL<sup>-1</sup>). Em um tubo de ensaio foram dispostos 2 mL da amostra na concentração pré-determinada, 1 mL da solução indicadora de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>. Ao passar de 10 minutos, a mistura foi levada ao espectrofotômetro para medida de absorvância em 446 nm. A partir das medidas de absorvância (Apêndice B1) foi construída então a curva de calibração que pode ser verificada na Figura do Apêndice B2.

Para as leituras de peróxido de hidrogênio residual coletou-se 1 mL da amostra pós-tratamento, em seguida diluída em 1 mL de água deionizada e acrescida de 1 mL da solução de vanadato de amônio. Da mesma forma como na construção da curva de calibração, ao passar de 10 minutos, a solução foi levada ao espectrofotômetro para leitura das absorvâncias em comprimento de onda de 446 nm. Visando determinar a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual empregou-se a Equação 14.

$$C = (2,1254 \cdot 10^2 \cdot A + 2,7943) \cdot F \quad (14)$$

Sendo,

C: Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual;

A: Absorbância;

F: Fator de diluição.

#### **4.3.3.2 Varredura Espectral**

Para as varreduras espectrais utilizaram-se 3 mL das amostras provenientes dos tratamentos para leitura em cubeta de quartzo com o intervalo de onda 190 – 300 nm. De acordo com Chen et al. (2011), a atrazina forma um pico de absorbância para um comprimento de onda de 220 nm. O objetivo desta análise foi a identificação de subprodutos da ATZ por meio da absorção em comprimento de onda determinado.

#### **4.3.4 Espectro Ótico**

Para investigação do espectro ótico de cada uma das lâmpadas utilizadas neste estudo foi realizada uma varredura espectral ótica, que possibilitou determinar em quais comprimentos de onda as lâmpadas intensificam sua luminosidade, segundo a metodologia de Souza et al. (2020). O equipamento utilizado foi o Ocean Optics SpectraSuite, e por meio dos comprimentos de onda específicos foi possível determinar qual faixa do espectro a lâmpada pertence, UV (200 a 400 nm), espectro do visível (400 a 700 nm) ou infravermelho (700 a 1000 nm). A leitura em espectro ótico permitiu varredura espectral das lâmpadas utilizadas no trabalho de 200 a 1000nm.

#### **4.3.5 Fitotoxicidade com *Lactuca sativa***

A fitotoxicidade foi realizada de acordo com a metodologia de Alcantara-Cobos et al. (2020) que utiliza a semente de alface da espécie *Lactuca sativa*. A toxicidade aguda é calculada a partir do índice de germinação das sementes e subaguda baseada no alongamento radicular. O teste foi realizado em triplicata para cada uma das amostras avaliadas e o controle negativo empregado de água deionizada. O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual foi extinto utilizando solução de catalase bovina a 1,0 gL<sup>-1</sup>, com adição de 1,2 µL para cada 1,0 mL de amostra pós-tratamento.

Em placas de Petri com diâmetro de 90 mm forradas com papel filtro, foram dispostas 10 sementes de *Lactuca sativa* uniformemente distribuídas e embebidas com 5 mL das amostras em questão: solução de acetronitrila 2%, ATZ a 20 mgL<sup>-1</sup>, ATZ a 10 mgL<sup>-1</sup>, efluente pós-tratamento puro (100%) e efluente pós-tratamento diluído (50%). As sementes permaneceram



a  $22 \pm 0,1$  °C em incubadora (Ethiktechnology 430) por 120h. Por fim, foi realizada a contagem de sementes germinadas e medição do alongamento da radícula.

O índice de germinação das sementes (GS) e alongamento radicular (AR) foi calculado a partir das Equações 15 e 16.

$$GS = \frac{GA - GC}{GC} \quad (15)$$

$$AR = \frac{AA - AC}{AC} \quad (16)$$

Sendo,

GS: Índice de germinação das sementes;

GA: Número médio de sementes germinadas da amostra;

GC: Número médio de sementes germinadas do controle negativo;

AR: Índice de alongamento da raíz;

AA: Alongamento médio da radícula da amostra (mm);

AC: Alongamento médio da radícula do controle negativo (mm).

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Montagem da Unidade Experimental**

A unidade em que foram realizados os experimentos de POA foi projetada para que o experimento ocorresse livre da influência de luz externa, portanto, todo dispositivo foi montado dentro de uma caixa de madeira de cor preta completamente fechada, com espaço apenas para a passagem dos fios elétricos (lâmpada, agitador magnético, termômetro e detector de UV-Vis) e mangueira de alimentação do banho termostático (Figura 8, Item 4.2.2).

Nos ensaios fotolíticos houve a necessidade de avaliação de duas diferentes lâmpadas, uma lâmpada mista de multi-vapor metálico (150 W) ou lâmpada de vapor de mercúrio (15 W), por isso, o aparato foi idealizado para a fonte luminosa fosse facilmente substituída ou trocada. A coleta das amostras foi cuidadosamente pensada para que não houvesse a necessidade de interrupção do experimento em questão. Por isso, a amostragem foi realizada com o auxílio de uma mangueira de menor calibre (diâmetro) que conectava o efluente submetido ao POA ao meio externo. A dosagem de retirada foi controlada com uma seringa com capacidade de 10 mL, não excedendo uma quantidade de 24% do total de efluente.

O aparelho de medição de luz UV-Vis consiste em um detector que captura a intensidade luminosa e responde em  $\text{mWcm}^{-2}$ . A fim de evitar quaisquer alterações na verificação de luminosidade, o detector de UV-Vis foi fixado dentro da unidade para que a trajetória da luz ficasse livre de interferências. A conferência do valor alcançado foi realizada externamente a partir do leitor de incidência de luz.

### **5.2 Caracterização das Lâmpadas**

As lâmpadas utilizadas nos experimentos fotolíticos foram submetidas à varredura espectral com o auxílio de um espectro ótico para determinar qual faixa de comprimento de onda as mesmas emitem maior irradiância absoluta. Algumas lâmpadas concentram sua irradiância em faixa específica de comprimento de onda e pode caracterizar-se dentro do espectro do UV (200 a 400 nm), sendo UV-A (315 a 400), UV-B (280 a 315 nm) e UV-C (200 a 280 nm). Além disso, nas faixas mais elevadas estão o espectro do visível (400 a 750 nm) e infravermelho (750 a 1000) (SOUZA et al., 2020).

A lâmpada mista de multi-vapor metálico é uma lâmpada de alta pressão com potência nominal de 150 W e sua emissão espectral pode ser verificada na Figura 12.

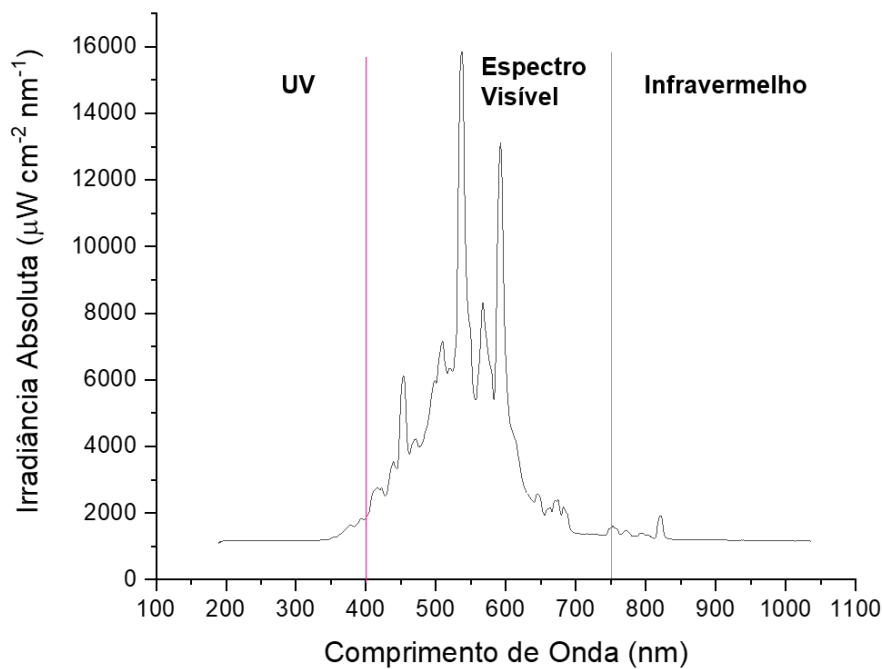


Figura 12 – Emissão espectral da lâmpada mista de multi-vapor metálico (150 W).

A partir dos resultados de emissão espectral da lâmpada de multi-vapor metálico (150 W) identifica-se que a irradiância absoluta está concentrada dentro do espectro do visível, com pouca emissão dentro do UV e infravermelho. O valor máximo de irradiância alcançada foi de aproximadamente  $1600 \mu\text{W cm}^{-2} \text{nm}^{-1}$ .

Por outro lado, a lâmpada de vapor de mercúrio baixa pressão, *low pressure mercury* (LPM), detém de uma emissão específica para o comprimento de  $253,7 \text{ nm}$ , e, é comumente utilizada nos trabalhos voltados para fotólise, possuindo a característica de baixa pressão e uma potência de  $15 \text{ W}$  (CHEN et al., 2009; JING et al., 2017; KONG et al., 2016). A Figura 13 apresenta o espectro de emissão da lâmpada de menor potência.

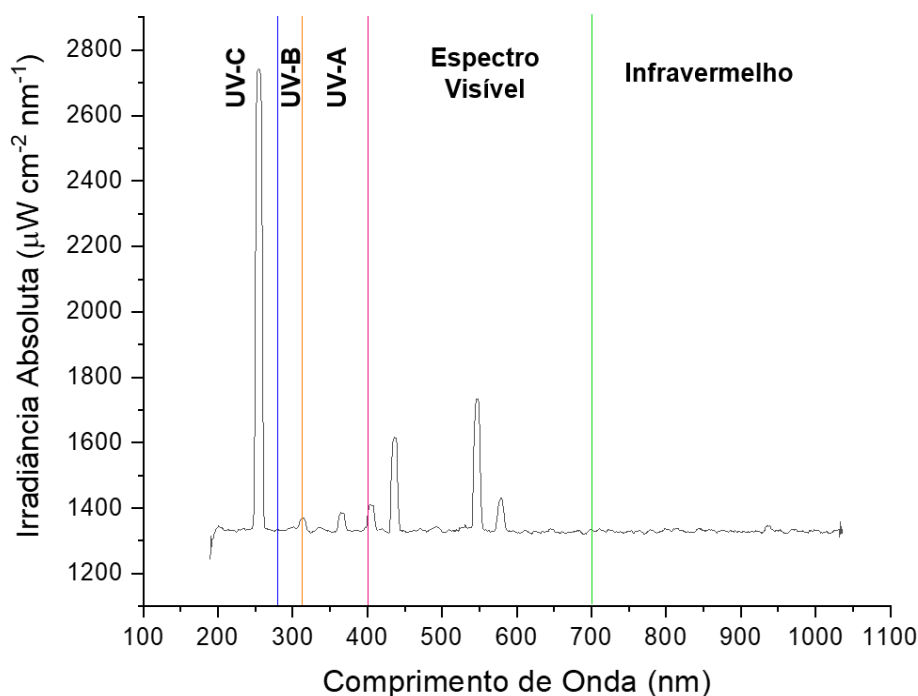


Figura 13 – Emissão espectral da lâmpada de vapor de mercúrio baixa pressão (15 W).

A emissão espectral para lâmpada de vapor de mercúrio baixa pressão está concentrada dentro do espectro do UV, especificamente UV-C, com pico de irradiância absoluta em 254 nm, e dentro do espectro do visível. Vale ressaltar que a irradiância máxima alcançada por essa lâmpada foi de  $2800 \mu\text{W cm}^{-2} \text{nm}^{-1}$  no UV-C e valores entre  $1600$  e  $1800 \mu\text{W cm}^{-2} \text{nm}^{-1}$  foram detectados dentro visível. A LPM quando comparada à lâmpada de alta pressão, além de possuir uma faixa de trabalho dentro do UV-C, seus valores de fluxo radiante também são maiores dentro do UV-Vis.

### 5.3 Quantificação e Determinação da ATZ

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) é um método de determinação válido para grande parte dos poluentes emergentes, sendo uma ferramenta de qualificação e quantificação de concentração de alta sensibilidade. Em específico, para mensuração de ATZ, diversos trabalhos utilizam essa ferramenta como base de suas pesquisas, modificando apenas a fase móvel empregada (BARREIRO et al., 2007; CHEN et al., 2009; CHEN et al., 2011; KONG et al., 2016; MOREIRA et al., 2017; YANG et al., 2020).

Nesse trabalho foi utilizada como fase móvel 50% solução de ácido acético (a 0,5%) e 50% acetonitrila. Devido a ATZ possuir  $33,0 \text{ mgL}^{-1}$  de solubilidade em água em temperatura ambiente, houve dificuldade de solubilização do contaminante. Por esse motivo foi utilizado

2% ATZ a  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  em acetonitrila/98% água deionizada. O cromatograma da ATZ (Apêndice B3) apresenta tempo de retenção de 4,56 minutos e o pico característico para a substância é formado com comprimento de onda de 220 nm.

A partir das áreas obtidas nos cromatogramas foi possível construir a curva padrão para a ATZ (Apêndice B4). A curva padrão construída contém 8 pontos, com  $R^2 = 0,9983$ , o que indica um bom ajuste dos dados à equação encontrada. Portanto, é possível quantificar com precisão essa substância nos experimentos de POA realizados neste trabalho.

#### **5.4 Processos Oxidativos Avançados (POA)**

As reações de POA dependem de uma série de fatores para que alcancem um resultado significativo de remoção ou degradação de determinado poluente recalcitrante. Variáveis como pH, concentração de ATZ, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tipo de fonte luminosa empregada, concentração do catalisador, proporção entre catalisador e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e temperatura são alguns dos pontos importantes para que o POA tenha desempenho considerável (REDDY; KIM, 2015).

Os processos oxidativos avançados realizados neste trabalho consistiram nas avaliações das reações de fotólise, peroxidação e foto-peroxidação fixando diferentes pHs ao meio reacional. Além disso, também foi utilizada as reações de fenton e foto-fenton à pH 3,0, condição indicada na literatura como favorável para este método (CHAN; CHU, 2003).

##### **5.4.1 Testes Preliminares: Avaliação do pH**

###### **5.4.1.1 Processo sem Correção de pH (pH livre)**

No processo a pH livre foram realizados experimentos de fotólise (UV), foto-peroxidação (UV- $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sob à incidência de luz UV-Vis (Lâmpada 150 W) e peroxidação ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). A Figura 14 mostra a porcentagem de ATZ removida em função do tempo para os cinco experimentos avaliados.

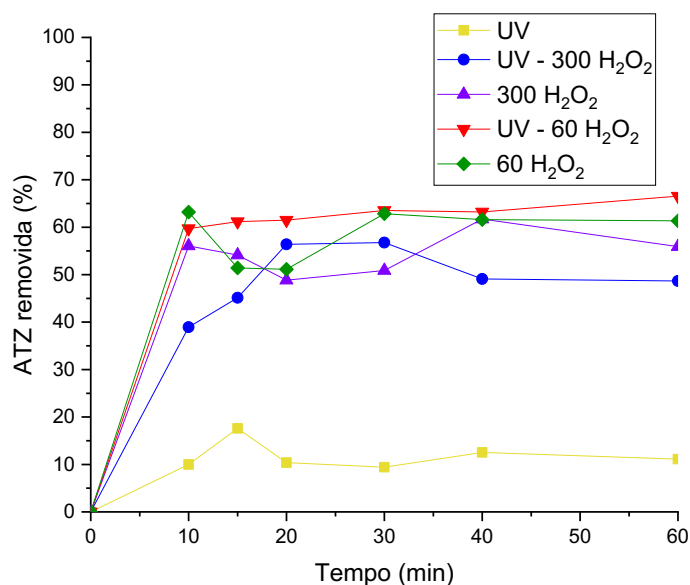


Figura 14 – Porcentagem de ATZ removida em função do tempo para às condições de (□) UV, (○) UV – 300 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (Δ) 300 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (∇) UV – 60 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e (◇) 60 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Para esse teste inicial a pH livre, a maior porcentagem de remoção de ATZ alcançada foi de 67,90% utilizando o tratamento com 60 mgL<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sob à incidência de UV. Todos os outros tratamentos tiveram uma porcentagem de remoção de atrazina entre 45 e 62%, com exceção do experimento que utilizou apenas luz UV (Lâmpada 150 W) com rendimento de 11,13%. Estes resultados estão de acordo com a maior parte dos estudos que avaliam estas técnicas de POA, na qual a combinação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV potencializa a geração de íons hidroxila (OH•) responsáveis pela oxidação/degradação de contaminantes como ATZ (YANG; YAO; HUANG, 2020).

Apesar da maior eficiência atingida ser menor que 70% (67,90%) com o tratamento H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, deve-se salientar que foi atingida esta eficiência em condições operacionais atípicas (pH/sem ajuste e lâmpada UV-vis) das encontradas na literatura no tratamento de ATZ (pHs de 3,0 a 5,0 e lâmpadas UV-C). Estes resultados obtidos no presente trabalho mostram ser promissores para trabalhos futuros avaliando a degradação de ATZ empregando luz solar sem ajuste de pH. Isto se torna interessante do ponto de vista de minimização dos custos de processo ao empregar efluente sem correção de pH e usando lâmpada UV-Vis.

Os valores de pH foram monitorados no início e no fim dos experimentos e podem ser verificados na Tabela 10.

Tabela 10 – Variação do pH para os experimentos a pH livre.

<b>Experimento</b>	<b>pH inicial</b>	<b>pH final</b>
UV	8,28	7,89
UV – 300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,28	6,00
300 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,28	7,20
UV – 60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,28	6,76
60 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,28	6,79

O pH dos processos avaliados sofreram um decréscimo em todos os experimentos. Pode-se observar que para as condições em que foram empregadas UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> essa queda no pH se mostra mais acentuada, o que pode indicar a presença de subprodutos ácidos decorrentes do POA. Khan et al. (2014) sugere a formação de compostos ácidos como o ácido cianúrico e amelina, sendo alguns dos subprodutos provenientes da degradação da ATZ.

Outra resposta importante foi a determinação de peróxido de hidrogênio residual. Esse parâmetro mede a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao final no processo. O consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> está intimamente relacionado a sua decomposição em radicais de maior reatividade, como o radical OH• que tem potencial oxidante elevado (BARREIRO et al., 2007).

Na Figura 15 é possível analisar a porcentagem de ATZ removida e peróxido residual em função do tempo.

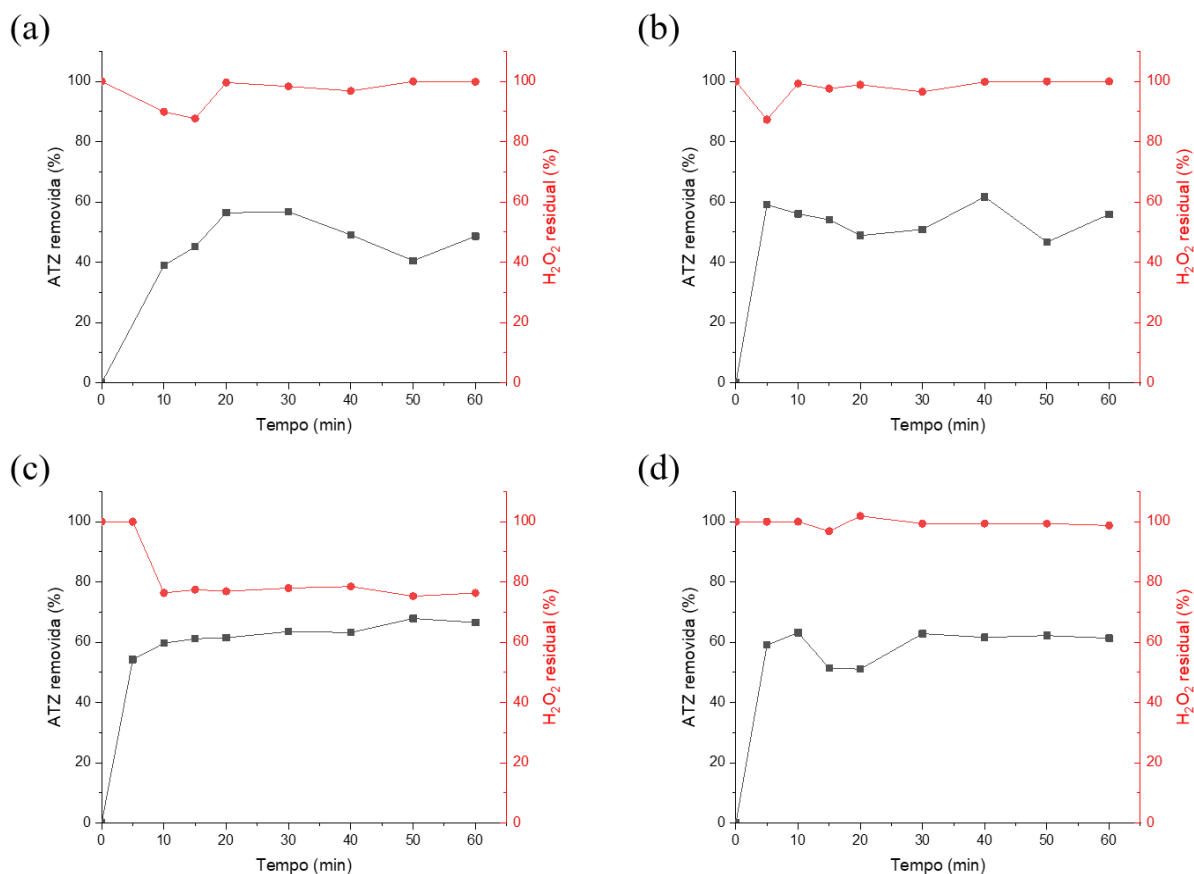


Figura 15 – Porcentagem de ATZ removida e  $H_2O_2$  residual em função do tempo. (a) UV – 300 mgL<sup>-1</sup>  $H_2O_2$ , (b) 300 mgL<sup>-1</sup>  $H_2O_2$ , (c) UV – 60 mgL<sup>-1</sup>  $H_2O_2$  e (d) 60 mgL<sup>-1</sup>  $H_2O_2$ .

Ao analisar a Figura 15, verifica-se que a concentração de  $H_2O_2$  torna-se um dos principais interferentes do processo UV/ $H_2O_2$ . Consequentemente, o único experimento em que houve diminuição considerável na quantidade de peróxido de hidrogênio residual, ou seja, em que o  $H_2O_2$  foi consumido, ocorreu para 60 mgL<sup>-1</sup> de  $H_2O_2$  sob a incidência de UV, condição essa em que houve a maior porcentagem de remoção de ATZ. Tal fato pode ser justificado devido à ação de reações paralelas que ocorrem no processo fotólise acionada com  $H_2O_2$  (Equações 2, 3 e 4). O excesso de  $H_2O_2$  na corrida com 300 mgL<sup>-1</sup> do reagente provoca uma redução da eficiência do processo em razão da formação de radical hidroperóxil ( $HO_2\cdot$ ), que possui um potencial de oxidação inferior (ANDREOZZI et al., 1999). Esse radical desencadeia uma série de reações que tendem a inibir a degradação da ATZ e o consumo de peróxido residual. De acordo com esses resultados, verifica-se a importância da determinação da proporção adequada de  $H_2O_2$  a ser empregada nos processos POA.



### 5.4.1.2 Processo à pH 3,0

Os POA analisados nessa etapa foram peroxidação e foto-peroxidação, empregando duas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (60 e 300  $\text{mgL}^{-1}$ ). A solução de ATZ avaliada no processo a pH 3,0 foi preparada em solução de tampão fosfato apropriada, garantindo assim que não houvesse grande variações de pH durante os experimentos, que mantiveram  $\text{pH} = 3,0 \pm 0,05$ . Nessa etapa também foram realizados experimentos de comparação entre as duas fontes luminosas: lâmpada mista de multi-vapor metálico (150 W) e lâmpada de vapor de mercúrio (15 W).

As Figuras 16 e 17 mostram o decaimento da concentração de ATZ em função do tempo para a lâmpada de 15 W e 150 W, respectivamente.

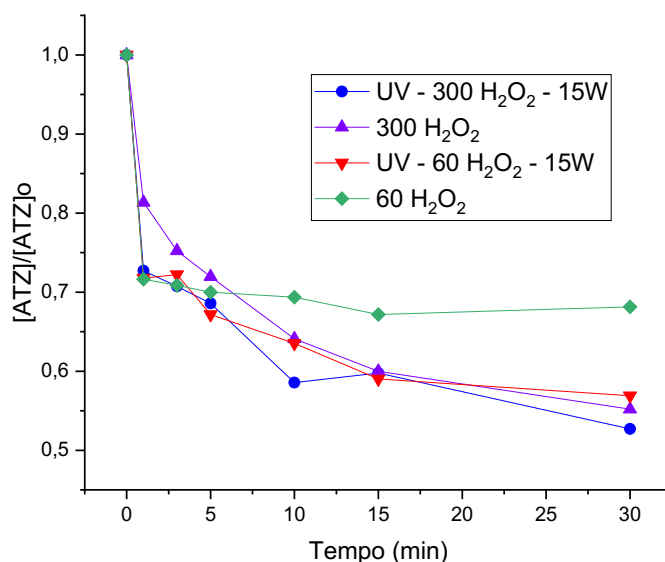


Figura 16 – Decaimento da relação de concentração de ATZ em função do tempo com lâmpada de vapor de mercúrio 15 W a pH 3,0. Condições de reação: (o) UV – 300  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ , ( $\Delta$ ) 300  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ , ( $\nabla$ ) UV – 60  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  e ( $\diamond$ ) 60  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ .

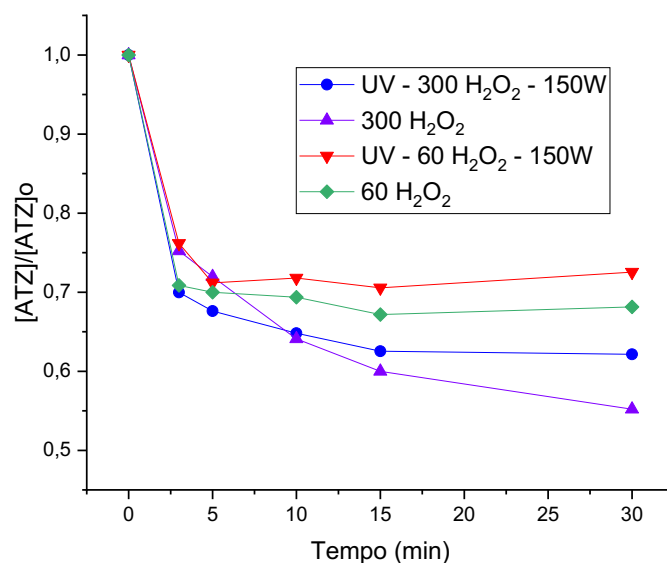


Figura 17 – Decaimento da relação de concentração de ATZ em função do tempo com lâmpada de multi-vapor metálico 150 W a pH 3,0. Condições de reação: (o) UV – 300 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (Δ) 300 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (∇) UV – 60 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e (◇) 60 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Ao analisar as Figuras 16 e 17, observa-se que os experimentos realizados em pH 3,0 com a lâmpada de baixa pressão (15 W) obtiveram uma média de 45% nos experimentos visando a degradação da ATZ, com exceção da condição sem a incidência de luz e 60 mgL<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que alcançou apenas 31,87% de decomposição do contaminante. Para as mesmas condições de pH e temperatura, ao substituir para a lâmpada de potência nominal mais elevada, houve um menor alcance de degradação da ATZ, com 37,85 e 27,46% de degradação para as corridas com 300 e 60 mgL<sup>-1</sup> sob luz UV-Vis, respectivamente.

Verificando as melhores condições para cada um dos resultados (Figuras 16 e 17), percebe-se para o processo com a LPM (15 W), a melhor condição foi encontrada sob a ação do UV com 300 mgL<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com 47,29%. Enquanto para o processo com a lâmpada de multi-vapor metálico (150 W), destaca-se o experimento com 300 mgL<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sem UV com 44,79%.

De acordo com a emissão espectral da LPM (15 W) sabe-se que seu pico de irradiância absoluta em 254 nm caracteriza uma lâmpada de UV-C. A maior parte da energia luminosa está concentrada na quebra de substâncias com absorção de UV para esse comprimento de onda. A homólise da molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é favorecida para comprimentos de onda menores do que 280 nm, então, a ação do UV-C tende a gerar maiores quantidades de radicais hidroxila, alcançando níveis relativamente mais altos de decomposição da ATZ pela oferta de OH• (OLIVEIRA et

al., 2020). Já a lâmpada de multi-vapor metálico apresenta praticamente toda sua intensidade luminosa dentro do espectro do visível, ressaltando uma baixíssima detecção dentro do UV-C.

Evgenidou e Fytianos (2002) avaliaram a fotodegradação de herbicidas triazínicos em efluente sintético ( $10 \text{ mgL}^{-1}$ ) e efluente coletado a partir de águas naturais. Esse trabalho empregou uma temperatura controlada ( $30\text{-}35 \text{ }^\circ\text{C}$ ), e lâmpada de alta pressão 125 W, no entanto, a lâmpada passou por processo de revestimento em que o comprimento de onda ficou restrito para uma faixa inferior a 290 nm. A atrazina, simazina e prometina foram degradadas em 80% com um tempo total de 6 horas de reação.

Uma série de estudos afirmam que a fotólise indireta da ATZ é intensificada para radiação UV em 254 nm (ZHANQI et al., 2007). Khan et al. (2013) analisaram a oxidação da ATZ por diferentes POA. Em sua aplicação de UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , duas lâmpadas de mercúrio de 15 W (LPM) com  $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ , foram utilizadas, alcançando 84% de degradação para uma concentração de  $46,40 \text{ } \mu\text{M}$  a pH 3,0. Ao comparar este último resultado ao melhor resultado obtido no presente estudo, apesar da máxima degradação de ATZ obtida ter sido em torno de 45%, foi empregado uma concentração 2 vezes maior de ATZ.

O trabalho de Chen et al. (2011) avaliou algumas condições de POA para degradação da ATZ, incluindo o processo micro-ondas com UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , obtendo total mineralização do composto com uma dosagem de  $300 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $[\text{ATZ}] = 20,8 \text{ mgL}^{-1}$ , no entanto, uma das condições impostas foi o pH próximo do neutro, 5,0 a 7,0.

Os tratamentos por POA possuem uma excelente característica com relação ao resíduo final, pois, geralmente não transferem o contaminante de uma fase para outra, eliminando-o por completo ou quebrando-o em moléculas menores e menos complexas. A varredura espectral é uma das análises que permite com que se avalie de forma superficial alguns dos subprodutos que o processo oxidativo está gerando, pois, a ATZ possui um pico característico de absorbância em 221 nm.

Nas Figuras 18 e 19 estão presentes os espectros de absorbância para as duas condições em que há a incidência de UV com LPM de 15 W de acordo com o tempo de reação.

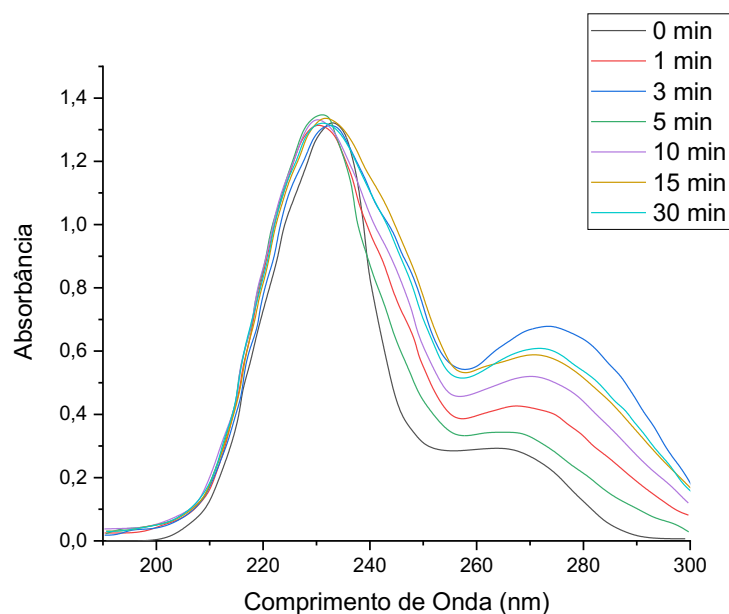


Figura 18 – Espectros de absorvância para a condição UV – 300 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com lâmpada de vapor de mercúrio 15 W.

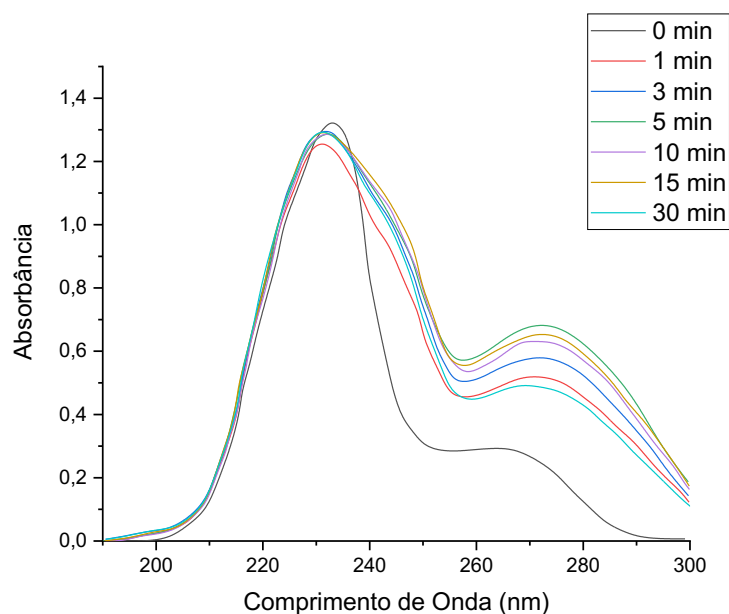


Figura 19 – Espectros de absorvância para a condição UV – 60 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com lâmpada de vapor de mercúrio 15 W.

A posição correspondente ao comprimento de onda em que determinada banda de absorção se encontra é equivalente a energia necessária para que ocorra uma transição eletrônica específica. Para as condições em questão, a análise de varredura espectral identificou compostos que absorvem para uma faixa de 190 a 300 nm, semelhante ao obtido por Chen et

al. (2011) e Moreira et al. (2017). De acordo com as Figuras 18 e 19, foi detectada uma banda acentuada entre 220 e 240 nm e outra em 270 nm que cresce gradativamente. Segundo Chen et al. (2009) que estudaram os produtos da fotólise da ATZ, a formação das bandas em 220 e 265 nm ocorre devido a dois tipos de transição eletrônica, de  $\pi$  para  $\pi^*$  e de n para  $\pi^*$ , respectivamente.

A Figura 20 mostra os espectros de absorbância ao final do processo, ou seja, um tempo decorrido de 30 minutos, para algumas das condições avaliadas em pH 3,0 com UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

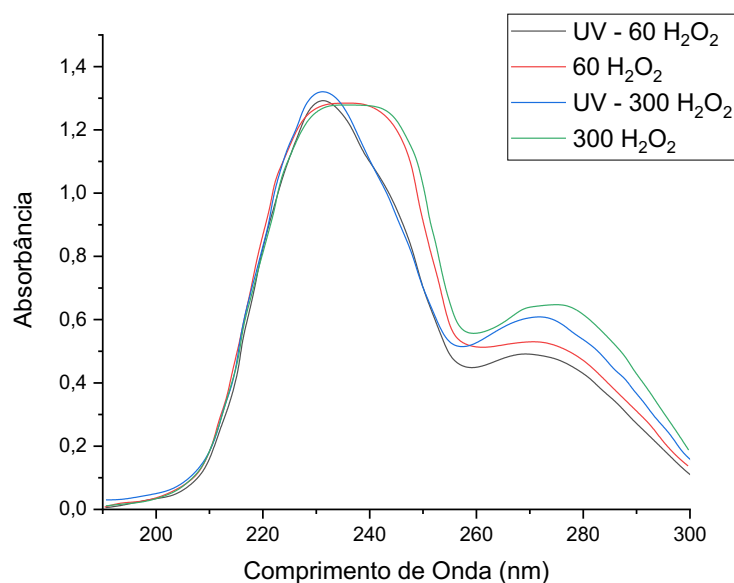


Figura 20 – Espectros de absorbância ao final do processo a pH 3,0, com lâmpada de vapor de mercúrio 15 W, para as condições: UV – 60 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 60 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV – 300 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 300 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Na Figura 20 é possível identificar os picos de absorbância que ocorrem nas Figuras 18 e 19. De acordo com Moreira et al. (2017), as bandas de absorção entre 230 e 240 nm possuem os mesmos comprimentos de onda característicos para alguns dos subprodutos provenientes da oxidação da molécula de atrazina, que são: hidroxiatrazina (HA) – 240 nm, hidroxietilatrazina (DEHA) – 234 nm e hidroxisopropilatrazina (DIHA) – 234 nm. Segundo Choi, Kim e Lee (2013) e Chen et al. (2009), o processo de degradação da ATZ por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> resulta em subprodutos desalquilados, desclorados e hidroxilados, no entanto, pesquisas vem destacando que a via preferencial para UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é a hidroxí-desalogenação, o que confirma o resultado obtido por esse estudo.

Outra análise importante para verificação da qualidade do efluente final e em relação aos subprodutos gerados é a concentração de COT, que é definido como a subtração entre o

carbono orgânico total e o carbono inorgânico (XU et al., 2019). A molécula de ATZ é um composto organoclorado, portanto a determinação de COT das amostras resultantes se faz necessária. A Figura 21 apresenta o comportamento do COT para os experimentos a pH 3,0 para o tempo de 30min.

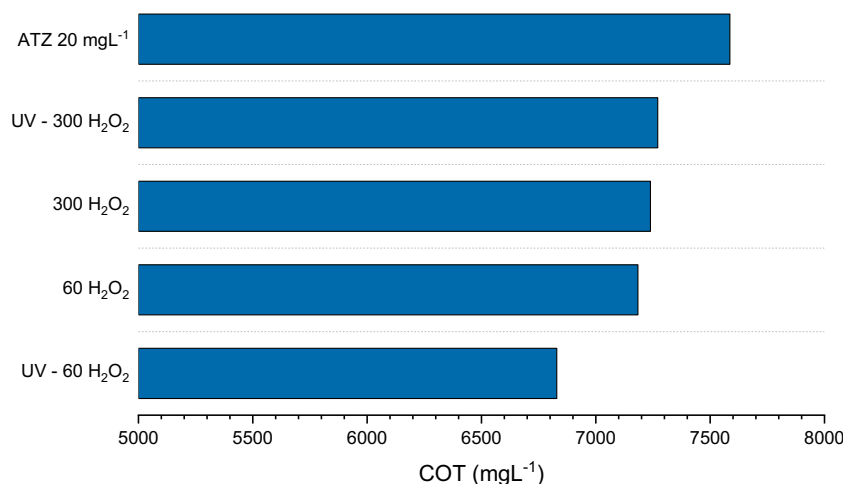


Figura 21 – Concentração de carbono orgânico total (COT) para processo a pH 3,0 com lâmpada de vapor de mercúrio 15 W, nas condições: UV – 300 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 300 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 60 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e UV – 60 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Verifica-se por meio da Figura 21 que o COT permaneceu praticamente constante para os experimentos avaliados a pH 3,0, atingindo uma diminuição de apenas 10% na condição com 60 mgL<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sob a ação do UV. Esses resultados são próximos aos obtidos na literatura por Chen et al. (2011), que investigaram a decomposição oxidativa da ATZ em água usando um reator fotoquímico, alcançando 10% de remoção de COT em 20 min. De maneira semelhante, Romero et al. (2020) utilizaram um processo de fenton modificado no tratamento da ATZ a 12 µmolL<sup>-1</sup> (2,58 mgL<sup>-1</sup>) com resultado de 17,9% de mineralização em 1h. Yang et al. (2020) relata que a mineralização total da ATZ é dificilmente alcançada por POA, sendo assim a baixa remoção de COT verificada no presente estudo pode estar ligada à formação de subprodutos. Durante a reação, a molécula de atrazina se degrada em subprodutos com COT semelhante ao valor encontrado para o composto inicial. No entanto, o radical OH• reage de maneira simultânea com a ATZ e seus intermediários gerando substâncias inorgânicas como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e NO<sup>3-</sup>, o que justifica a baixa redução do COT.

### 5.4.1.3 Processo à pH 5,0

O processo a pH 5,0 ocorreu de maneira semelhante a etapa anterior. Foram examinadas as reações de peroxidação e foto-peroxidação com as mesmas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (60 e 300  $\text{mgL}^{-1}$ ). Nas condições em que foram empregadas luz UV, adotou-se a lâmpada de vapor de mercúrio (15 W) como fonte luminosa. O pH das soluções aplicadas foi de  $5,0 \pm 0,08$ , mantendo uma faixa adequada para o processo com o uso da solução tampão fosfato apropriada. Na Figura 22 é apresentado os resultados referentes a concentração de ATZ em função do tempo de processo.

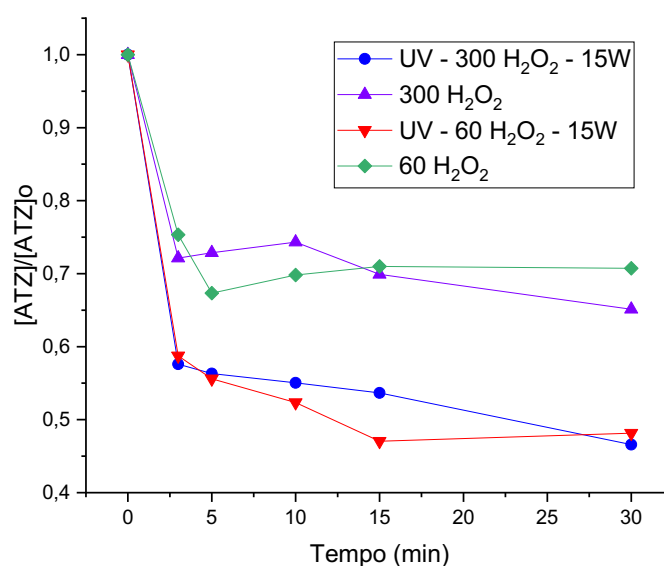


Figura 22 – Decaimento da relação de concentração de ATZ em função do tempo com lâmpada de vapor de mercúrio 15 W a pH 5,0. Condições de reação: (o) UV – 300  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ , ( $\Delta$ ) 300  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ , ( $\nabla$ ) UV – 60  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  e ( $\diamond$ ) 60  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Os experimentos realizados para o pH 5,0 sob a incidência de luz UV destacaram-se com uma média de 52% remoção de ATZ, enquanto os que tiveram apenas a ação do peróxido de hidrogênio, alcançaram 35% e 29%, para 300 e 60  $\text{mgL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente. Tal resultado ressalta a importância da aplicação do UV para a oxidação da ATZ.

Observou-se que o processo a pH 5,0 foi relativamente mais eficaz do que a pH 3,0 (Figura 16). Comparando a condição com UV a 300  $\text{mgL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , os resultados de degradação de ATZ foram 53,42 e 47,29% para pH 5,0 e 3,0, respectivamente. Chaves et al. (2020) estudaram o efeito de algumas variáveis, entre elas o pH, na remoção comparativa de desreguladores endócrinos (poluente emergente) em água aplicando UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , chegando à

conclusão de que os valores de pH mais altos ou próximos da neutralidade alcançam uma degradação maior do contaminante. No entanto, a estabilidade do  $\text{H}_2\text{O}_2$  deriva tanto do pH quanto da temperatura, maior do que  $20^\circ\text{C}$ . Em pH alcalino ocorre a decomposição do peróxido de hidrogênio em radicais  $\text{OH}\cdot$ , que em excesso provocam reações competitivas e um efeito inibitório ao processo (OLIVEIRA et al., 2020). Por esse motivo, valores de pH elevados não foram testados neste estudo.

A verificação de varredura espectral foi realizada para o processo a pH 5,0 no intuito de analisar possíveis subprodutos. Na Figura 23 está representado o espectro de absorvância para cada uma das condições aplicadas a pH 5,0.

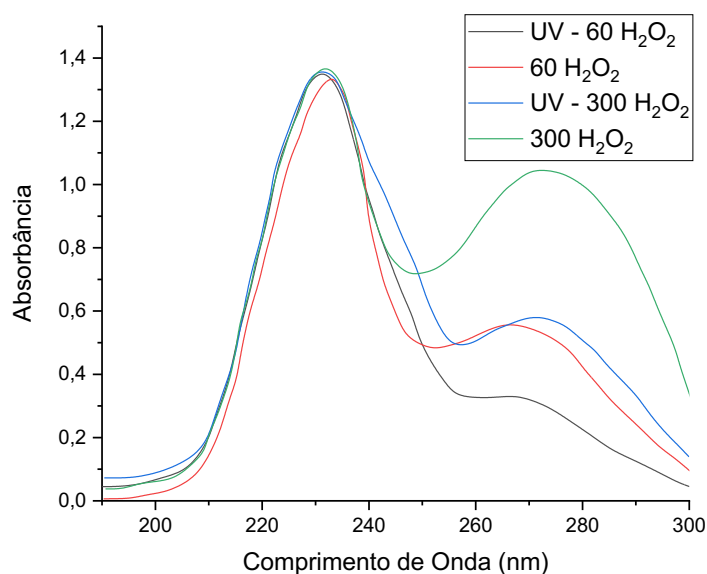


Figura 23 – Espectros de absorvância ao final do processo a pH 5,0, com lâmpada de vapor de mercúrio 15 W, para as condições: UV –  $60\text{ mgL}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$ ,  $60\text{ mgL}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$ , UV –  $300\text{ mgL}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$  e  $300\text{ mgL}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$ .

De acordo com a Figura 23, observa-se que, de maneira semelhante ao obtido no pH 3,0 (Figura 20) pode-se identificar duas bandas de absorção, uma entre 220 e 240 nm, e outra numa dinâmica crescente em 270 nm, principalmente para corrida de concentração  $300\text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sem UV. As bandas de absorção, nesses comprimentos de onda, confirmam a presença de subprodutos hidroxilados, que por sua vez, possuem menor toxicidade com relação aos subprodutos clorados e a molécula de atrazina inicial. Dessa forma, ao analisar os resultados do espectro de absorção encontra-se uma similaridade entre os resultados de pH 3,0 e 5,0, sugere-se então que os mesmos subprodutos possam ser gerados.

Os resultados de carbono orgânico total estão apresentados no gráfico da Figura 24.



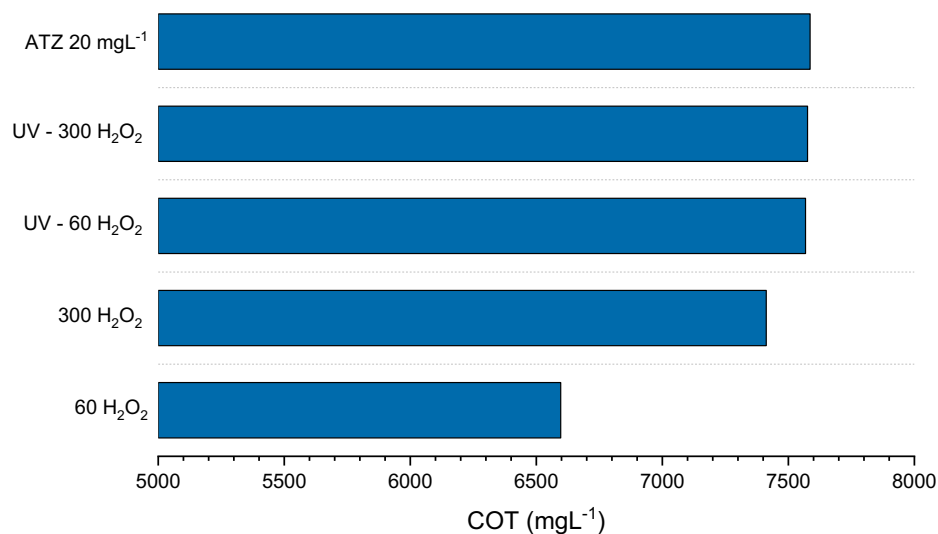


Figura 24 - Concentração de carbono orgânico total (COT) para processo a pH 5,0 com lâmpada de vapor de mercúrio 15 W, nas condições: UV – 300 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV – 60 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 300 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 60 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Pode-se verificar por meio da Figura 24, que os resultados de COT sofreram poucas alterações com relação ao ensaio a anterior (Figura 21), com uma remoção máxima de 13% para o pH 5,0 nas condições de concentração de 60 mgL<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sem UV. Evidenciando a formação de subprodutos com COT elevado.

#### 5.4.2 Processo Fenton e Foto-Fenton

O processo fenton e foto-fenton é baseado na adição de catalisador de ferro e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e é amplamente estudado devido a seu alto poder de oxidação de moléculas orgânicas e recalcitrantes. Geralmente o pH dessas reações é de neutro a ácido, pois em valores alcalinos há a formação de hidróxidos de ferro, que inibem a formação de radicais OH• (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

Nessa etapa foram realizadas duas reações de fenton e outras duas de foto-fenton, no intuito de avaliar o comportamento na degradação da ATZ. Variou-se a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (60 e 300 mgL<sup>-1</sup>) e a incidência de luz UV. O ajuste do pH foi para 3,0, melhor condição que promoveu maior remoção de ATZ. As reações de fenton e foto-fenton foram realizadas com a adição de catalisador de ferro, sulfato ferroso (Fe<sup>2+</sup>) e para as corridas foi fixada uma relação entre [Fe<sup>2+</sup>]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,5. A fonte luminosa empregada foi a lâmpada de vapor de mercúrio (15 W).

A Figura 25 mostra o comportamento da degradação da ATZ em função do tempo para as reações de fenton e foto-fenton a pH 3,0.

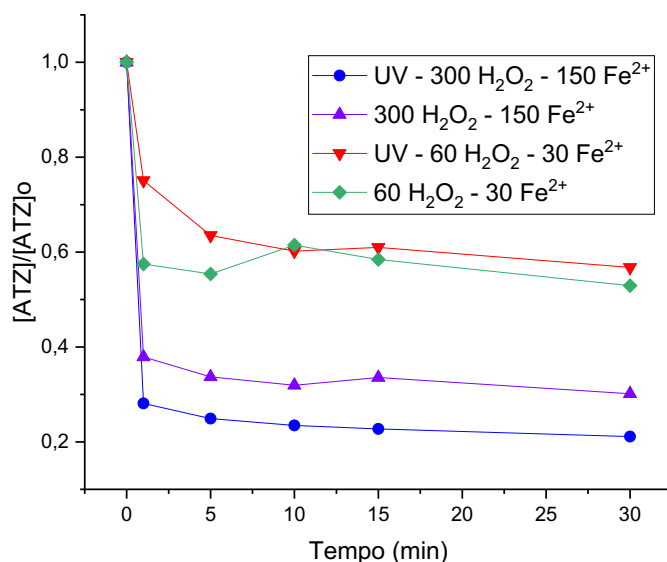


Figura 25 – Decaimento da relação de concentração de ATZ em função do tempo com lâmpada de vapor de mercúrio 15 W para as reações de fenton e foto-fenton. Condições de reação: (o) UV – 300 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 150 mgL<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>, (Δ) 300 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 150 mgL<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>, (▽) UV – 60 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 30 mgL<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup> e (◇) 60 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 30 mgL<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>.

Verifica-se ao analisar a Figura 25 que as condições em que houve maior eficiência da degradação da ATZ foram para os experimentos em que foram empregadas maiores concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, atingindo degradações de 69,84% e 78,87% para o fenton e foto-fenton a 300 mgL<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nessa ordem. Para 60 mgL<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o resultado de degradação apresentou uma média de 45%. A reação de foto-fenton tende a ser mais eficaz, com maior oxidação da ATZ, visto que além da geração de radicais OH• devido a foto-redução de íons de Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup> (Equação 10) ocorre também a homólise da molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equação 2) devido a radiação UV-Vis, para comprimentos de onda inferiores a 600 nm. Além disso, o foto-fenton requer, habitualmente, uma menor quantidade de catalisador de ferro, tornando-o um processo “mais limpo” quando comparado ao processo fenton (POURAN, AZIZ, DAUD, 2015).

Gallard (2000) e Chan e Chu (2003) realizaram estudos envolvendo a cinética de degradação da ATZ a 0,7 μM e 0,01 mM utilizando a reação de fenton clássica e obtiveram altas taxas de oxidação, entre 93 e 100%. No entanto, esses trabalhos analisaram uma ampla faixa de concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, catalisador de ferro e proporção ideal entre os dois reagentes.

Outros trabalhos fizeram o uso de reações do tipo fenton, sem utilizar íons de  $\text{Fe}^{2+}$  livres, sendo substituídos por subprodutos provenientes da indústria ou compostos a base de ferro natural. Hong et al. (2019) examinaram a oxidação da ATZ a 1,0 mM em  $\text{Fe}^{3+}$  e montmorilonita, um mineral de argila que possui íons férricos associados. Após 24 horas a ATZ foi totalmente extinta. Contudo a reação do tipo fenton tende a ser mais lenta do que o processo fenton clássico, uma vez que o tempo de reação tem como base a regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$  e esse processo não utiliza íons de ferro livre.

A Figura 26 mostra o espectro de absorvância ao final dos processos fenton e foto-fenton em 30 minutos.

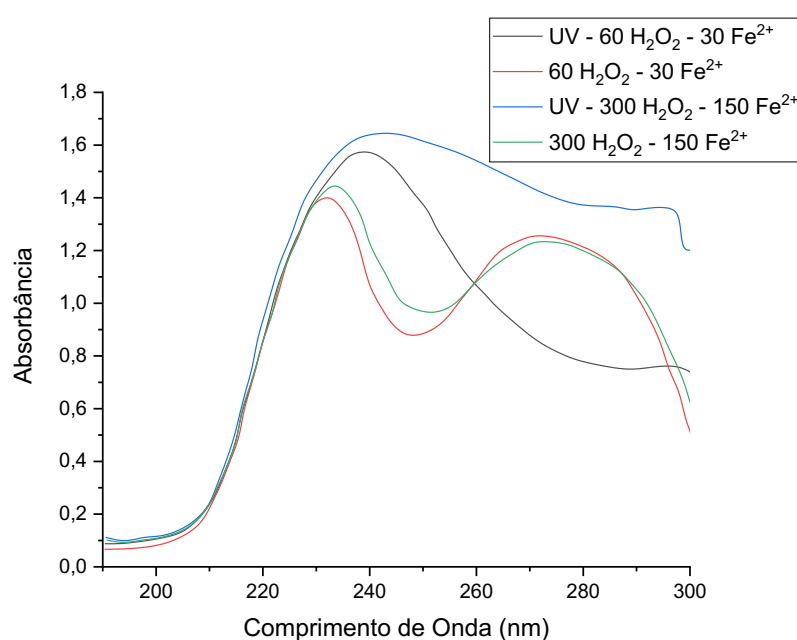


Figura 26 – Espectros de absorvância ao final do processo fenton e foto-fenton, com lâmpada de vapor de mercúrio 15 W, para as condições: UV – 60  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  + 30  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{Fe}^{2+}$ , 60  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  + 30  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{Fe}^{2+}$ , UV – 300  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  + 150  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{Fe}^{2+}$  e 300  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  + 150  $\text{mgL}^{-1}$   $\text{Fe}^{2+}$ .

De acordo com os espectros de absorvância pode-se verificar, por meio da Figura 26, a presença de duas bandas de absorção entre 220 e 240 nm e em 270 nm nos processos sem a incidência de UV. No entanto, quando há a presença de UV, a banda entre 220 e 240 se intensifica para 60  $\text{mgL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Aumentando a concentração para 300  $\text{mgL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o pico de absorvância cresce e sofre uma deformação. Amaral et al. (2014) estudaram a determinação simultânea de ATZ e alguns de seus metabólitos por espectroscopia eletrônica, verificando que quando há dois ou três subprodutos presentes em uma mesma amostra, a análise passa por uma interferência espectral significativa em razão da proximidade dos comprimentos de onda de

absorção dos metabólitos, sendo uma das principais desvantagens dessa técnica. Por esse motivo, esse trabalho tem como objetivo fazer, apenas, uma análise qualitativa/estimativa com relação ao resíduo proveniente dos processos aplicados. Para uma análise quantitativa, seria necessário estudos específicos de análise em HPLC para efetiva determinação destes subprodutos.

A análise de COT para as reações de fenton e foto-fenton, ao final do processo, está presente na Figura 27.

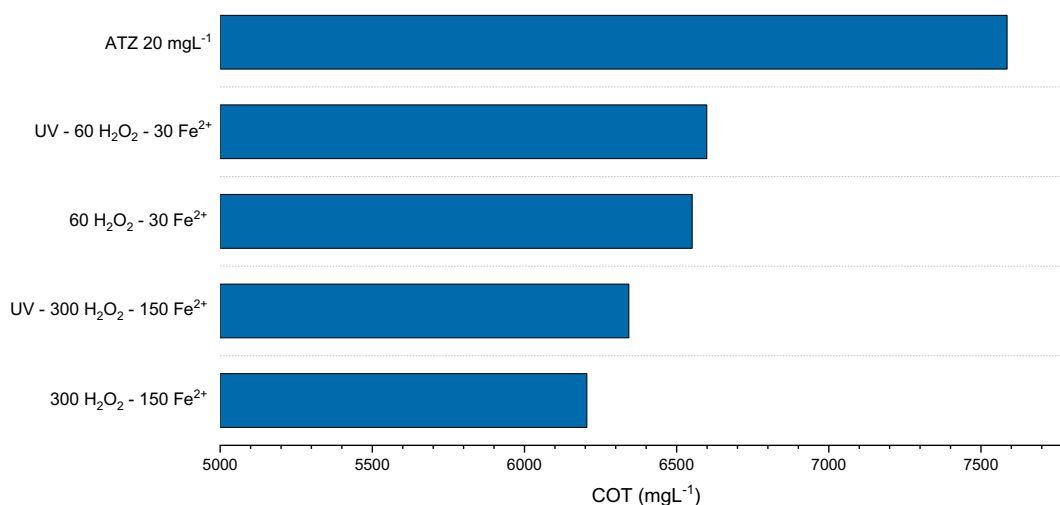


Figura 27 – Concentração de carbono orgânico total (COT) para processo fenton e foto-fenton com lâmpada de vapor de mercúrio 15 W, nas condições: UV – 300 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 150 mgL<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>, UV – 60 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 30 mgL<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>, 300 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 150 mgL<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup> e 60 mgL<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 30 mgL<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>.

O COT dos processos fenton e foto-fenton obtiveram uma média de 15,30% de remoção. Para os experimentos a 300 mgL<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o decaimento no COT foi de 16,38 e 18,20%, para a condição com e sem a incidência de UV, nessa mesma ordem. Portanto, a análise de COT acompanha o resultado de degradação da ATZ (Figura 25), pois para a concentração mais alta de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> houve maior eficiência do processo.

### 5.5 Avaliação da influência do pH, UV, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e [Fe<sup>2+</sup>]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]

O processo de oxidação da ATZ por POA depende de uma série de fatores que influenciam diretamente na sua mineralização. Alguns desses parâmetros são: incidência de UV, tipo de fonte luminosa, pH, adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, formação de radicais OH•, adição de catalisador e tempo reacional. Para determinar quais são as principais contribuições desses processos, primeiramente, foi realizada uma análise estatística que se dividiu em dois

planejamentos fatoriais, no intuito de verificar a importância de variáveis como pH, incidência de UV, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e presença de sulfato ferroso (Fe<sup>2+</sup>). Em seguida, aplicou-se o delineamento do composto central (DCC) com condições que obtiveram resultados favoráveis do planejamento anterior, chegando a uma melhor condição de aplicação do POA. O *software* utilizado para a determinação dos parâmetros estatísticos encontrados nesse trabalho foi o STATISTICA7®.

### 5.5.1 1º Planejamento Fatorial 2<sup>3</sup>

O primeiro planejamento fatorial realizado avaliou as variáveis: pH (3,0 e 5,0), presença de UV e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (300 e 60 mgL<sup>-1</sup>). Como resposta, a concentração de ATZ para o tempo de 30 minutos. As condições aplicadas para esses experimentos foram temperatura de 25 °C, incidência de luz por meio da LPM (15 W), volume total de efluente tratado de 250 mL empregando concentração inicial de 20 mgL<sup>-1</sup> de ATZ. A manutenção do pH foi feita com a solução tampão fosfato apropriada a pH 3,0 e 5,0.

A Tabela 11 dispõe da matriz de experimentos do 1º planejamento fatorial 2<sup>3</sup> aplicado, em que as variáveis pH, presença de UV e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] estão nas suas formas reais e codificadas.

Tabela 11 – Matriz experimental do 1º planejamento fatorial.

Exp.	Variáveis Independentes			pH exp.	UV exp.	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mgL <sup>-1</sup> ) exp.	Resposta [ATZ] (mgL <sup>-1</sup> )
	Codificada						
1	-	-	-	3,0	não incidente	60	10,511
2	+	-	-	5,0	não incidente	60	14,148
3	-	+	-	3,0	incidente	60	11,381
4	+	+	-	5,0	incidente	60	9,628
5	-	-	+	3,0	não incidente	300	11,041
6	+	-	+	5,0	não incidente	300	10,534
7	-	+	+	3,0	incidente	300	10,543
8	+	+	+	5,0	incidente	300	9,316

A variabilidade dos dados alcançada para o 1º planejamento fatorial foi de R<sup>2</sup> = 82,22%. Contudo, para um nível de significância de 5% (p ≤ 0,05), não há confiabilidade estatística para afirmar que algum dos efeitos foi significativo. Na Figura 28 está disposta a distribuição normal dos efeitos, que apresenta todos os efeitos com relação ao valor predito.

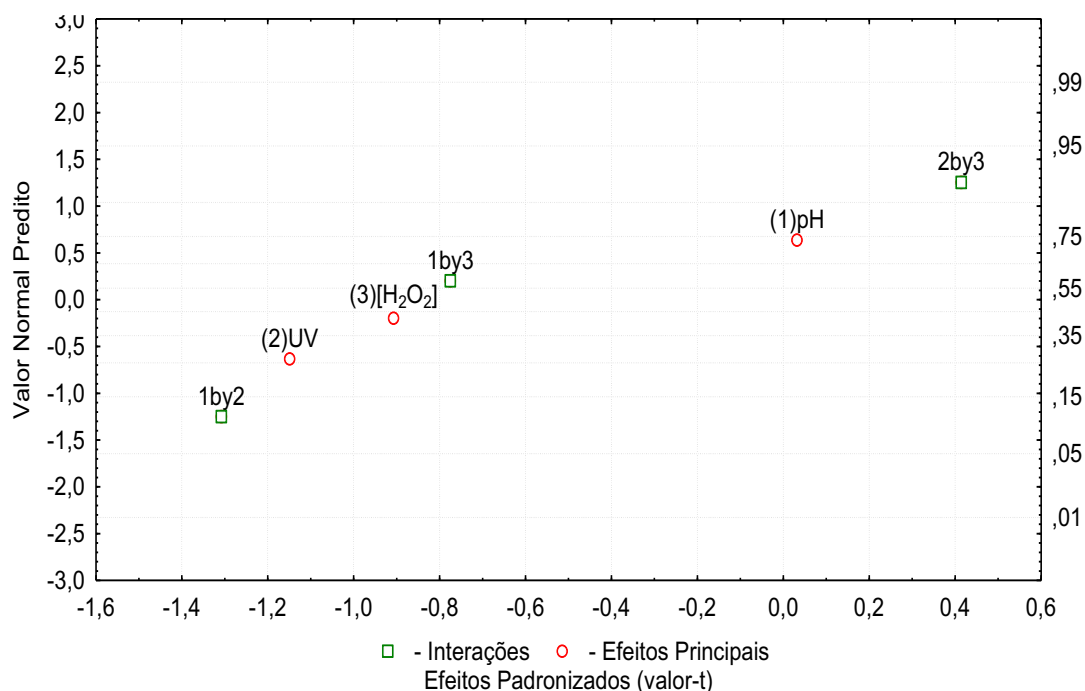


Figura 28 – Distribuição normal dos efeitos do 1º planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

De acordo com a distribuição, todas as fontes de variação estão localizadas suficientemente próximas do zero, o que significa que são da mesma ordem da medida do erro. Apesar do interesse pelos parâmetros que influenciam o processo, é possível identificar a partir da matriz experimental que a resposta [ATZ] não sofre grandes variações resultantes das mudanças de níveis do planejamento.

### 5.5.2 2º Planejamento Fatorial 2<sup>3</sup>

Nessa etapa foi desenvolvido um segundo planejamento fatorial que avaliou a presença de sulfato ferroso (Fe<sup>2+</sup>), concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (300 e 60 mgL<sup>-1</sup>) e presença de UV, e, tendo como resposta, a concentração de ATZ para o tempo de 30 minutos. Algumas condições fixadas no planejamento anterior foram mantidas, como temperatura de 25 °C, incidência de luz por meio da LPM (15 W), volume total de efluente tratado de 250 mL e concentração inicial de 20 mgL<sup>-1</sup> de ATZ. No entanto, a aplicação do sulfato ferroso seguiu uma relação de [Fe<sup>2+</sup>]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,5. Para manter essa relação a concentração de Fe<sup>2+</sup> adicionada foi a metade da concentração de peróxido de hidrogênio. O pH foi fixado em 3,0 e a manutenção do mesmo foi realizada com ajuste pela solução de HCl 4 M nas reações catalisadas por ferro, e tampão fosfato nas corridas de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Na Tabela 12 está a matriz referente ao 2º planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com suas variáveis reais e codificadas.

Tabela 12 – Matriz experimental do 2º planejamento fatorial

Variáveis Independentes							
Exp.	Codificada			Experimental			Resposta
	Fe <sup>2+</sup> cod.	UV cod.	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] cod.	Fe <sup>2+</sup> exp.	UV exp.	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mgL <sup>-1</sup> ) exp.	[ATZ] (mgL <sup>-1</sup> )
1	-	-	-	Não	não incidente	60	10,511
2	+	-	-	Sim	não incidente	60	10,584
3	-	+	-	Não	incidente	60	11,381
4	+	+	-	Sim	incidente	60	11,353
5	-	-	+	Não	não incidente	300	11,041
6	+	-	+	Sim	não incidente	300	6,032
7	-	+	+	Não	incidente	300	10,543
8	+	+	+	Sim	incidente	300	4,226

A variabilidade obtida referente aos dados desse planejamento foi de  $R^2 = 0,9975$ , mostrando um ajuste satisfatório. No gráfico da Figura 29 é possível verificar a distribuição de efeitos com relação ao valor predito.

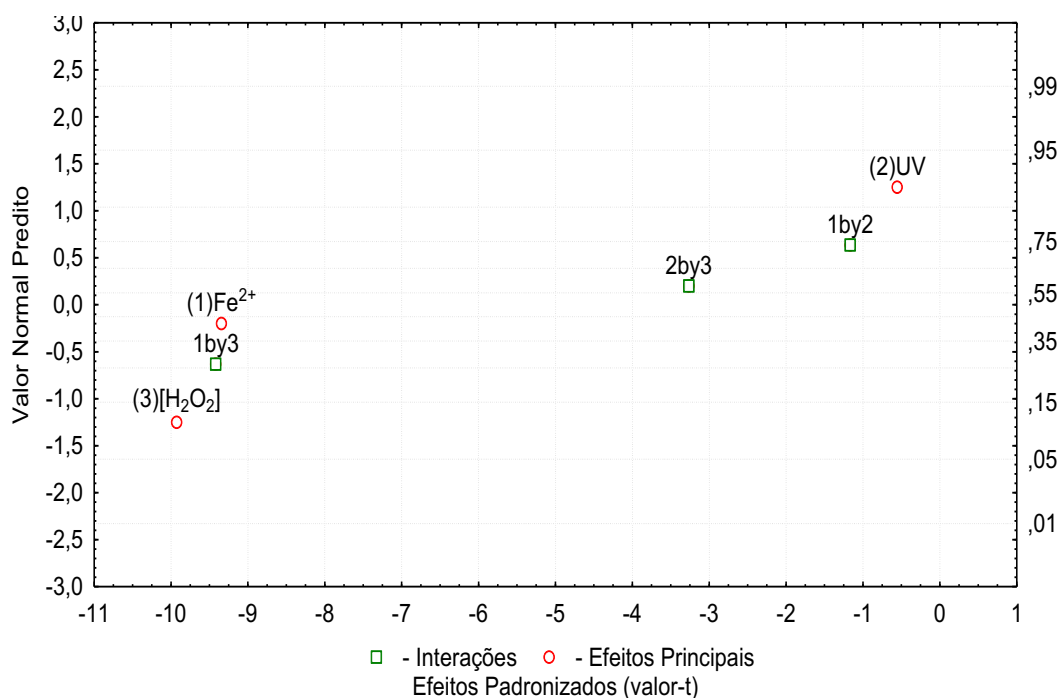


Figura 29 – Distribuição normal dos efeitos do 2º planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

Verifica-se pela Figura 29 que, dois dos efeitos considerados estão situados suficientemente próximos do zero, que são a presença de UV e sua interação com a adição de sulfato ferroso. Como essas medidas são da mesma ordem do erro, desconsiderou-se esses dois

efeitos para o desenvolvimento da análise estatística. Tal resultado pode ser justificado fisicamente, visto que, apenas a ação do UV possui baixa contribuição para a degradação da ATZ (Experimento nº 04 da Tabela 12), assim como sua interação com o sulfato ferroso, sendo a molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que sofre a ação de ambos.

Para um intervalo de confiança de 95%, a Tabela 13 dispõe do quadro de ANOVA referente ao segundo planejamento fatorial já sem a interferência dos efeitos não significativos.

Tabela 13 – Quadro de ANOVA do 2º planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

<b>Fator</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
(1) Fe <sup>2+</sup>	15,91248	1	15,91248	98,3391	0,002181
(3) [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	17,96098	1	17,96098	110,9988	0,001826
1 por 3	16,16087	1	16,16087	99,8742	0,002132
2 por 3	1,94264	1	1,94264	12,0055	0,040496
Erro	0,48544	3	0,16181		
SQ Total	52,46241	7			

Considerando um nível de significância de 5%, ou seja, para  $p \leq 0,05$ , tem-se como efeitos significativos a presença de Fe<sup>2+</sup>, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e as interações entre Fe<sup>2+</sup>-[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e UV-[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]. O Diagrama de Pareto representado na Figura 30 mostra o grau de contribuição de cada um dos efeitos.



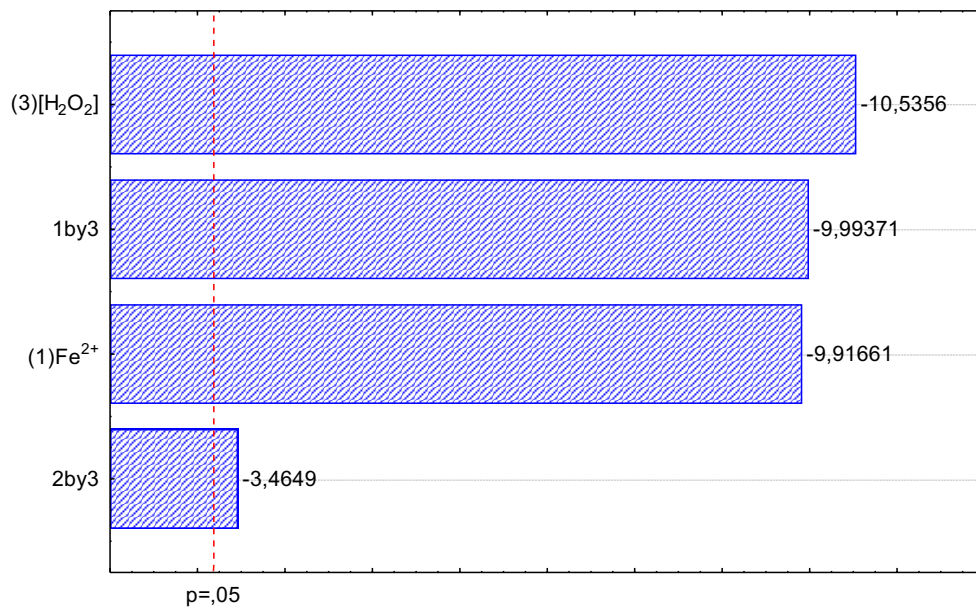


Figura 30 – Diagrama de Pareto do 2º planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

De acordo com o Diagrama, foi possível classificar a ordem de contribuição como  $[H_2O_2] > Fe^{2+}-[H_2O_2] > Fe^{2+} > UV-[H_2O_2]$ . Todas as variáveis de controle que envolveram o peróxido de hidrogênio foram significativas. Esse resultado é coerente com o encontrado na literatura. De acordo com Chen et al. (2011) e Oliveira et al. (2020), ocorre a ação direta do  $H_2O_2$  e a sua quebra pela reação com  $Fe^{2+}$  e UV, formando radicais  $OH^\bullet$ , que são os principais responsáveis pela eficiência do processo.

### 5.5.3 Delineamento do Composto Central (DCC)

O Delineamento do Composto Central (DCC) foi realizado com base nas melhores condições dos dois planejamentos fatoriais anteriores (Itens 5.5.1 e 5.5.2), por esse motivo, nessa etapa, os experimentos desenvolvidos foram do tipo foto-fenton e as condições empregadas no DCC foram: pH 3,0, incidência de UV e tempo de coleta de 45 minutos. A concentração de atrazina foi a mesma dos demais estudos de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  com um volume total de efluente de 250 mL. As variáveis de controle foram concentração de  $H_2O_2$  e a relação entre concentração de  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$  ( $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ ) e as respostas acompanhadas foram porcentagem de remoção de ATZ e  $H_2O_2$  residual.

Os parâmetros analisados sofreram alterações em cinco níveis, de acordo com as Equações 14 e 15 de codificação.

$$X_1 = \frac{[H_2O_2] - 300}{100} \quad (14)$$

$$X_2 = \frac{[Fe^{2+}]/[H_2O_2] - 1}{0,5} \quad (15)$$

A Tabela 14 mostra a matriz de experimentos do DCC, suas variáveis independentes, na sua forma codificada e experimental, como também as respostas.

Tabela 14 – Matriz experimental do Delineamento do Composto Central (DCC).

Exp.	Variáveis Independentes							
	Codificada		Experimental			Resposta		
	x <sub>1</sub> : [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] cod.	x <sub>2</sub> : [Fe <sup>2+</sup> ]/[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] cod.	x <sub>1</sub> : [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mgL <sup>-1</sup> ) exp.	x <sub>2</sub> : [Fe <sup>2+</sup> ]/[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] exp.	[ATZ] (mgL <sup>-1</sup> )	% remoção ATZ	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mgL <sup>-1</sup> )	% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual
1	-1,00	-1,00	200	0,5	6,894	65,531	132,262	66,131
2	-1,00	1,00	200	1,5	4,011	79,947	54,048	27,024
3	1,00	-1,00	400	0,5	4,872	75,642	264,037	66,009
4	1,00	1,00	400	1,5	1,321	93,393	57,873	14,468
5	-1,21	0,00	179	1	4,286	78,571	38,745	21,645
6	1,21	0,00	421	1	1,078	94,610	145,865	34,647
7	0,00	-1,21	300	0,395	3,691	81,544	210,052	70,017
8	0,00	1,21	300	1,605	2,221	88,893	70,626	23,542
9	0,00	0,00	300	1	2,554	87,228	73,176	24,392
10	0,00	0,00	300	1	2,661	86,693	78,702	26,234
11	0,00	0,00	300	1	2,438	87,812	67,225	22,408
12	0,00	0,00	300	1	2,527	87,365	62,974	20,991

A partir do resultado do DCC com relação as respostas escolhidas foi possível construir o gráfico da Figura 31, que dispõe em conjunto cada uma das respostas em função dos experimentos realizados.

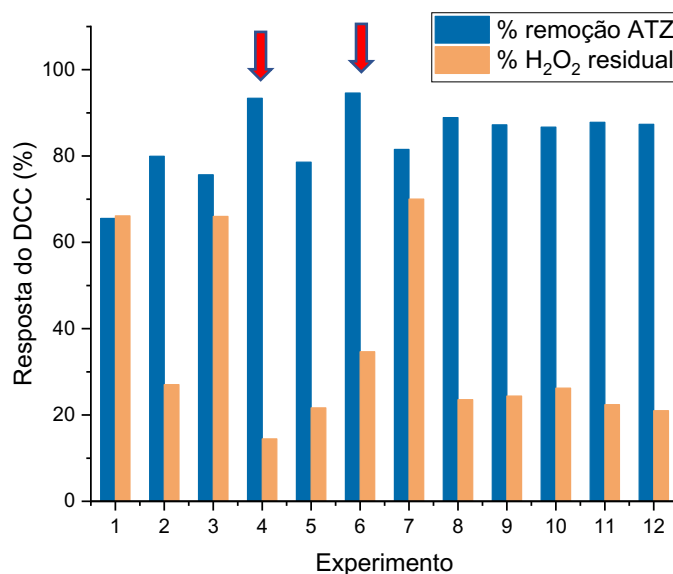


Figura 31 – Respostas de porcentagem de remoção ATZ e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual para cada um dos experimento do DCC.

Analisando a Figura 31 verifica-se que os experimentos 4 e 6 destacaram-se pela alta remoção de ATZ e uma baixa quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual, sendo um dos níveis mais elevados para a [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e intermediário com relação a [Fe<sup>2+</sup>]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]. Baixas concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao final do processo significa que, o mesmo, está sendo consumido quase que integralmente durante a reação, sendo um efeito positivo, visto que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser tóxico ao efluente tratado. O resultado encontrado pelo presente trabalho é condizente com o encontrado por Chan e Chu (2002) que ressalta que uma alta dosagem de ferro não afeta tão diretamente a capacidade de oxidação de um contaminante, pois para valores baixos a intermediários do catalisador, a contribuição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é mais enérgica.

### 5.5.3.1 Resposta: Porcentagem de Remoção de Atrazina

A degradação do herbicida foi examinada através da porcentagem de remoção de ATZ, e não do decaimento de sua concentração. Essa modificação foi realizada no intuito de transformar o incremento da resposta num ponto de máximo.

A Tabela 15 mostra o quadro de ANOVA para a porcentagem de remoção da atrazina com um intervalo de confiança de 95%. A variabilidade dos dados foi de R<sup>2</sup> = 85,62%, o que implica num bom ajuste de acordo com Arslan-Alaton, Tureli e Olmez-Hanci (2009), para o qual um R<sup>2</sup> acima de 80% é considerado satisfatório. A distribuição de resíduos pode ser verificada no Apêndice C1.

Tabela 15 – Quadro de ANOVA do DCC para a resposta porcentagem de remoção de ATZ.

<b>Fator</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
x <sub>1</sub> (L)	266,4370	1	266,4370	1253,835	0,000050
x <sub>1</sub> (Q)	42,2431	1	42,2431	198,793	0,000773
x <sub>2</sub> (L)	243,3223	1	243,3223	1145,059	0,000057
x <sub>2</sub> (Q)	71,2209	1	71,2209	335,161	0,000356
1 (L) por 2 (L)	2,7808	1	2,7808	13,086	0,036311
Falta de Ajuste	104,4668	3	34,8223	163,871	0,000800
Erro	0,6375	3	0,2125		
SQ Total	731,1084	11			

Para os resultados obtidos na Tabela 15, o nível de significância estabelecido foi de 5%,  $p \leq 0,05$ . Verifica-se que os termos  $x_1$  e  $x_2$  são significativos para a resposta de porcentagem de remoção de ATZ, tanto as suas contribuições lineares quanto quadráticas. A interação entre as duas variáveis também possui  $p \leq 0,05$ , portanto, há confiabilidade estatística para afirmar que todas as variáveis de controle foram significativas. A Equação 17 representa o modelo ajustado para a resposta avaliada.

$$\%remoçãoATZ = 6,20136x_1 - 3,13900x_1^2 + 5,92626x_2 - 4,07584x_2^2 + 88,10124 \quad (17)$$

A Figura 32 representa o Diagrama de Pareto referente a porcentagem de remoção de ATZ, onde é possível verificar a influência de cada fonte de variação na resposta.

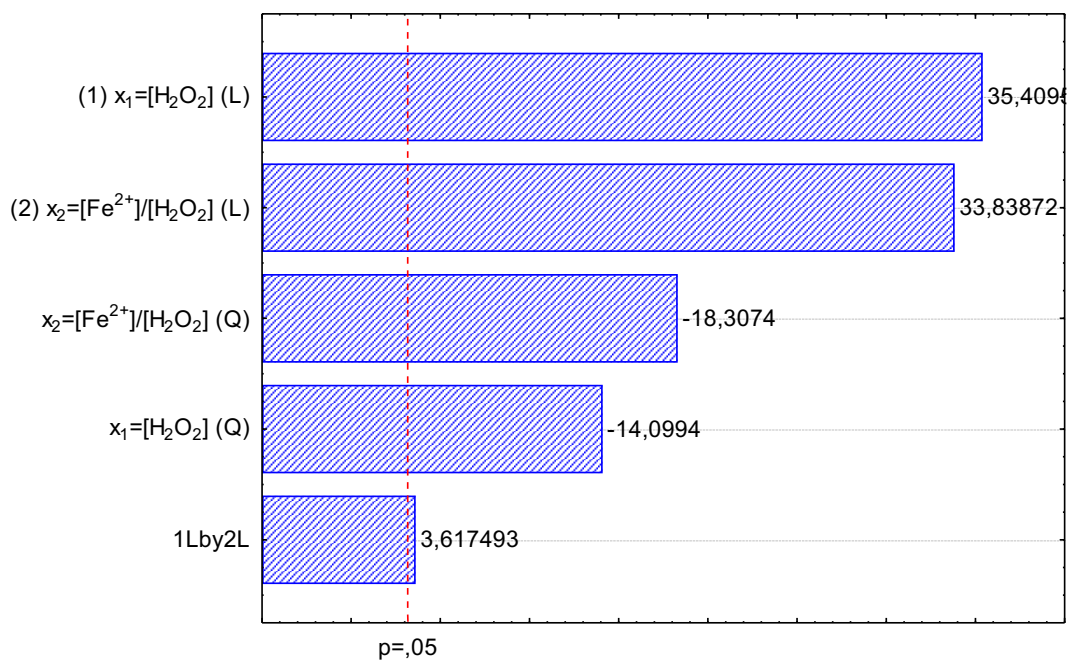


Figura 32 – Diagrama de Pareto do DCC para a resposta de porcentagem de remoção de ATZ.

As variáveis de maior influência na resposta foram as contribuições lineares de  $x_1$  e  $x_2$ . No entanto, o efeito quadrático também foi significativo, indicando que há uma região de máxima resposta para esses parâmetros. Ao considerar que o processo fenton ocorre através de uma reação de segunda ordem, com forte dependência da  $[Fe^{2+}]$  e  $[H_2O_2]$  para formação dos radicais  $OH\bullet$ , tal resultado é consistente com o que foi observado por Sun et al. (2007) em seu trabalho de modelagem cinética do processo fenton na degradação da *p*-Nitroanilina (PNA). Na Figura 33 é apresentada a superfície de resposta para a porcentagem de remoção de ATZ, mostrando que a região de máxima resposta para as variáveis analisadas.

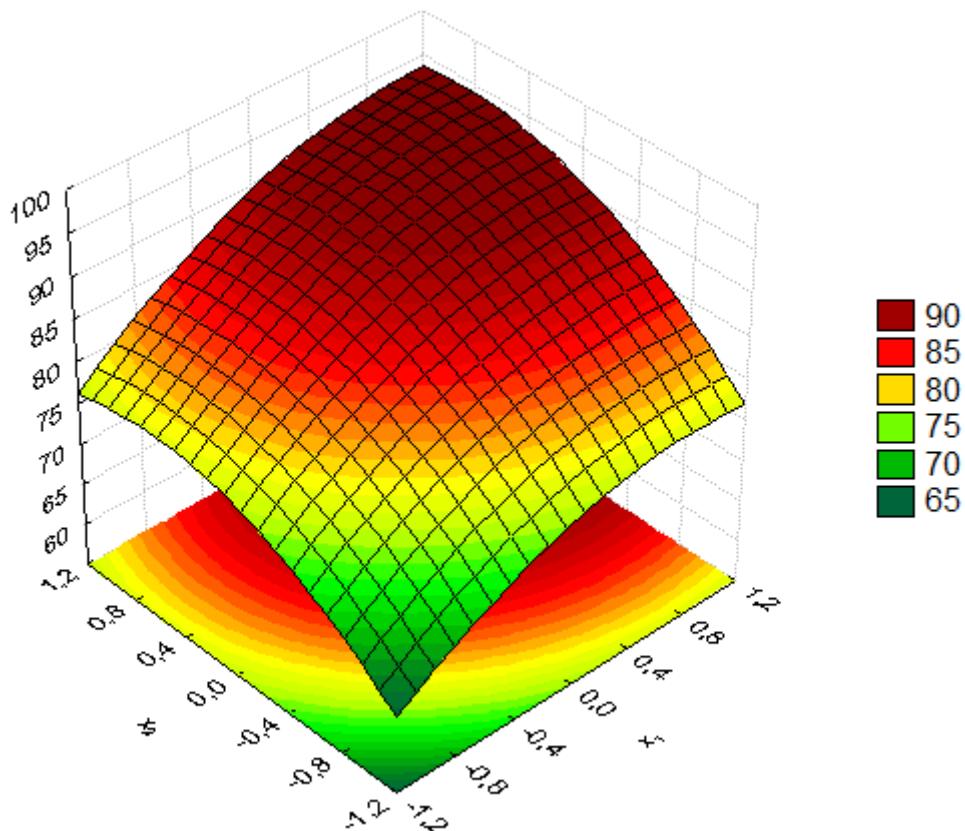


Figura 33 – Superfície de resposta da porcentagem de remoção da ATZ.

### 5.5.3.2 Resposta: Porcentagem de Peróxido de Hidrogênio Residual

A segunda resposta avaliada foi a porcentagem de peróxido de hidrogênio residual das amostras no final do processo de tratamento. Vale salientar que a quantidade remanescente de  $H_2O_2$  pode indicar se o experimento realizado está com excesso desse reagente, situação não ideal para o POA, visto que quando em excesso, a eficiência do processo é atenuada por reações paralelas e compostos inibitórios a formação de radicais  $OH\cdot$ . Desse modo, o interesse final é na minimização dessa resposta em consequência de um cenário em que o máximo de moléculas de  $H_2O_2$  foram consumidas de acordo com sua dosagem inicial.

O quadro de ANOVA para a resposta de porcentagem de  $H_2O_2$  residual é apresentado na Tabela 16. A variabilidade dos dados foi de  $R^2 = 96,43\%$ , o que aponta um bom ajuste para a superfície de resposta. No Apêndice C2 consta a distribuição de resíduos para resposta especificada.

Tabela 16 - Quadro de ANOVA do DCC para a resposta de porcentagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual.

<b>Fator</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
x <sub>1</sub> (L)	1,347	1	1,347	0,2565	0,647394
x <sub>1</sub> (Q)	52,487	1	52,487	9,9941	0,050818
x <sub>2</sub> (L)	3114,053	1	3114,053	592,9486	0,000152
x <sub>2</sub> (Q)	1128,722	1	1128,722	214,9207	0,000688
1 (L) por 2 (L)	38,649	1	38,649	7,3591	0,072994
Falta de Ajuste	144,502	3	48,167	9,1715	0,050760
Erro	15,755	3	5,252		
SQ Total	4495,515	11			

Para os resultados da Tabela 16, o nível de significância empregado foi de 5% ( $p \leq 0,05$ ). Portanto, é seguro estatisticamente afirmar que  $x_2$  é significativo tanto em sua contribuição linear quanto quadrática. Contudo, apenas a contribuição quadrática da variável  $x_1$  possui expressividade na resposta. A Equação 18 mostra o modelo ajustado.

$$\%H_2O_2 \text{ residual} = 3,4990x_1^2 - 21,2008x_2 + 16,2258x_2^2 + 23,4044 \quad (18)$$

Os termos quadráticos são positivos e indicam que há uma região de mínimo para a resposta de porcentagem de peróxido residual. O Diagrama de Pareto na Figura 34 apresenta a importância das variáveis na resposta avaliada neste estudo.

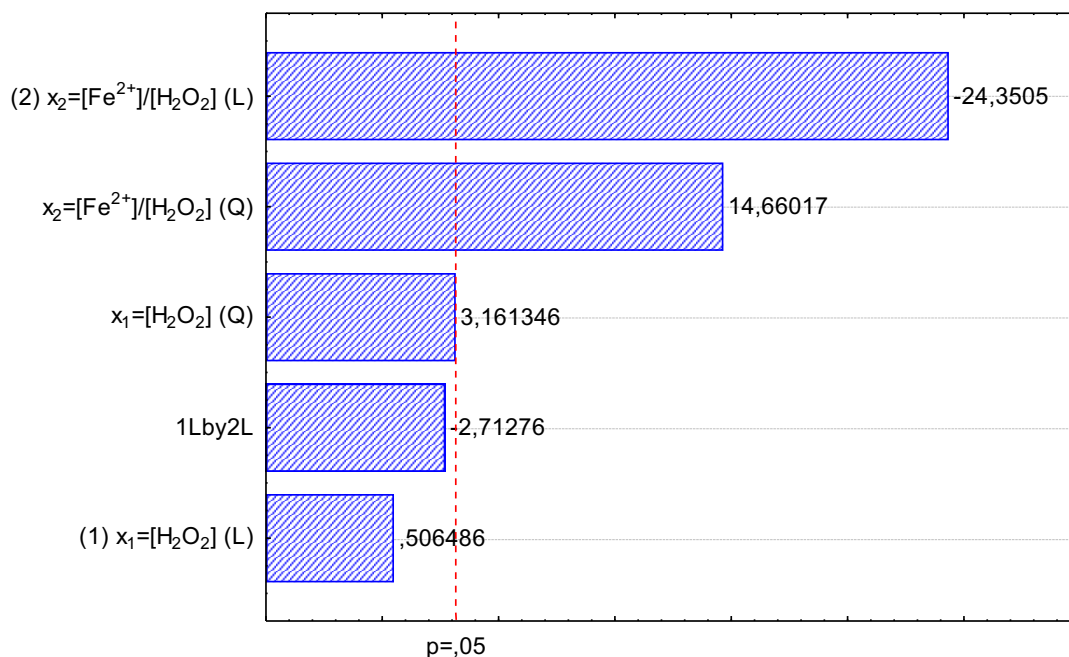


Figura 34 – Diagrama de Pareto do DCC para a resposta de porcentagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual.

Dos cinco parâmetros referentes ao planejamento, o maior incremento na resposta foi em relação a variável  $x_2 = [Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  (linear e quadrática). A contribuição linear de  $x_1 = [H_2O_2]$  não é significativa para a resposta. Estes resultados estão de acordo com o que é verificado na literatura. Segundo Romero et al. (2020), a regeneração do  $Fe^{2+}$  no processo fenton depende da oxidação do  $Fe^{3+}$  por transferência de elétrons presentes no  $H_2O_2$  ou em intermediários de reação, além disso, a geração de radicais reativos e consequente consumo do  $H_2O_2$  depende da concentração de catalisador de ferro, por esse motivo a relação perfeita entre esses dois reagentes é de fundamental importância para a eficiência geral do processo. Neste sentido, os resultados do presente estudo mostram que a relação avaliada ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) no experimento foi adequada para a obtenção de uma menor concentração de  $H_2O_2$  residual e consequentemente maior degradação de ATZ.

A Figura 35 mostra a superfície da resposta analisada com relação as variáveis adotadas no DCC.



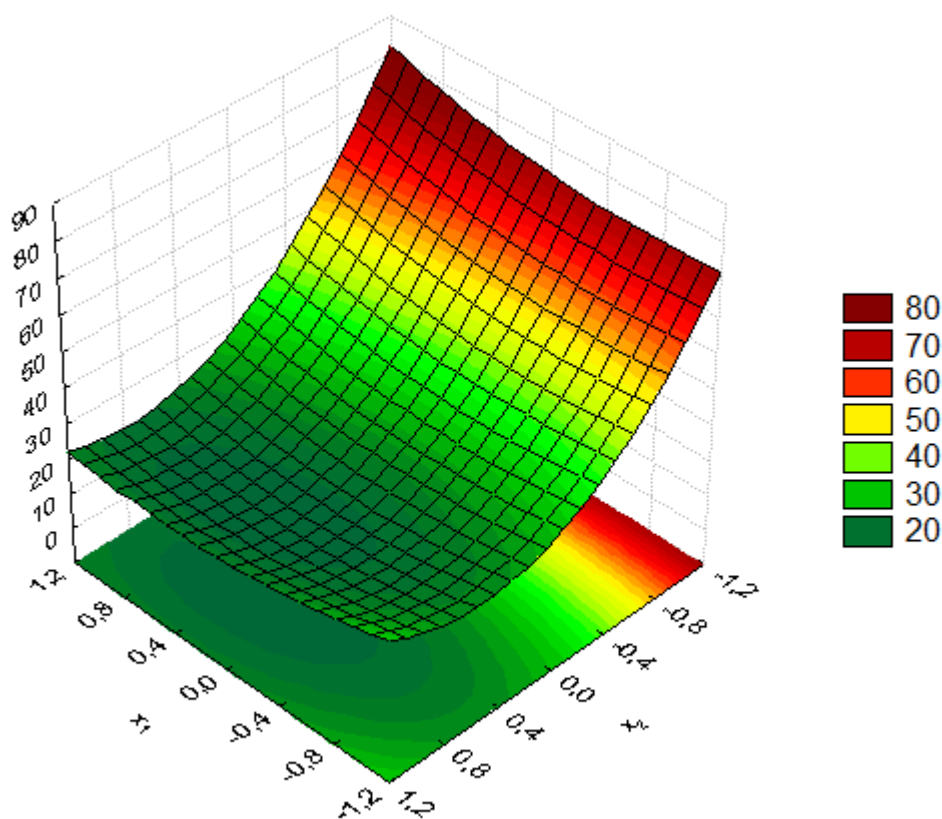


Figura 35 – Superfície de resposta da porcentagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual.

De acordo com o gráfico da Figura 35, observa-se que a resposta de porcentagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual é potencializada para alta aplicação de  $x_2$ , enquanto  $x_1$  tem como resultado uma região mais alargada, ou seja, para quaisquer valores codificados de  $x_1$  entre -0,8 e 1,2 é esperado cerca de 20% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual.

### 5.5.3.3 Desejabilidade

A partir do DCC foi identificada a condição ideal de multiresposta, dentro do intervalo de dados empregado. Essa condição é fornecida pela função *Desirability* do STATISTICA®. A porcentagem de remoção de ATZ e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual foram simultaneamente avaliadas, maximizando e minimizando, respectivamente, as respostas de acordo com o desejável para o processo.

Na Figura 36 está disposto o índice de desejabilidade das múltiplas respostas analisadas no DCC.

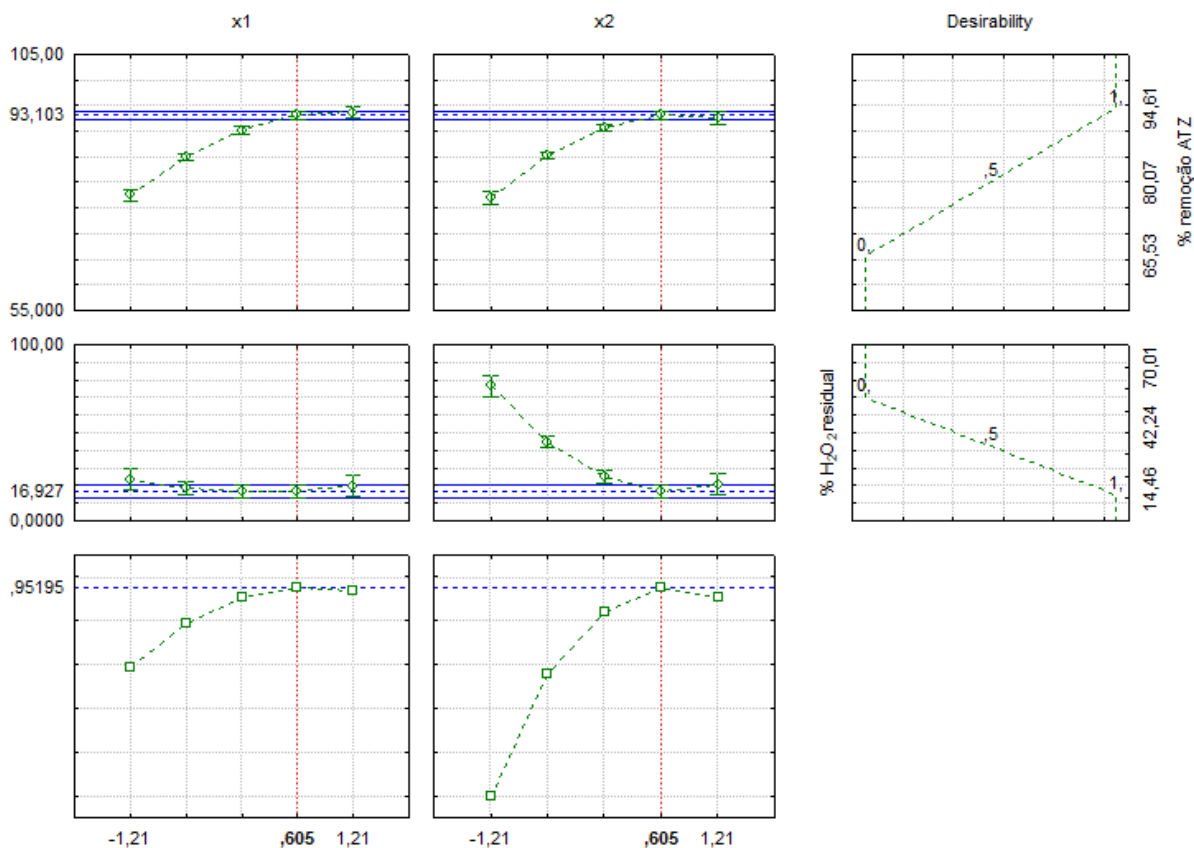


Figura 36 – Índice de desejabilidade e respostas previstas no DCC.

O resultado da aplicação da função *Desirability* alcançou uma porcentagem remoção de ATZ de 93,103% (maximização) e 16,927% para porcentagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual (minimização). Essa condição ideal ocorre para  $x_1 = x_2 = 0,605$ , forma codificada das fontes de variação. A Tabela 17 mostra quais valores as variáveis independentes devem ter para atingir a melhor situação para as respostas.

Tabela 17 – Valores reais e codificados indicados pela função desejabilidade para as variáveis independentes.

Variáveis Independentes	Codificada	Real
$x_1=[\text{H}_2\text{O}_2]$	0,605	360,5
$x_2=[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$	0,605	1,3

### 5.5.3.4 Experimento de Validação na Condição Ideal

Para investigação do comportamento do processo na condição ideal do DCC foi realizado um experimento de confirmação nas seguintes condições:  $x_1 = [\text{H}_2\text{O}_2] = 360,5 \text{ mgL}^{-1}$  e  $x_2 = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,3$ . Além das duas respostas especificadas no DCC também foram analisados parâmetros como pH e COT. A Tabela 18 dispõe de um comparativo entre as respostas calculadas a partir da função *Desirability* e obtidas experimentalmente.

Tabela 18 – Comparação entre as respostas calculadas pelo modelo na condição definida pela *Desirability*.

<b>Tipo de Resposta</b>	<b>Calculado</b>	<b>Real</b>	<b>% de Erro</b>
% remoção ATZ	93,103	93,777	0,007
% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual	16,927	17,044	0,007

Analisando a Tabela 18, verifica-se que os resultados das respostas obtidas experimentalmente estão intimamente relacionados ao que foi encontrado pela análise usando a função *Desirability*, visto que a porcentagem do erro para ambas é de 0,007, indicando uma boa aproximação entre os valores calculados e reais.

A Tabela 19 mostra os valores iniciais e finais das respostas do experimento avaliado nas condições operacionais estabelecidas pela função *Desirability*.

Tabela 19 – Caracterização inicial e final dos parâmetros de estudo.

<b>Parâmetros</b>	<b>Inicial</b>	<b>Final</b>	<b>% Remoção</b>
[ATZ] (mgL <sup>-1</sup> )	20,000	1,244	93,777
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] residual (mgL <sup>-1</sup> )	360,500	61,443	17,044
COT (mgL <sup>-1</sup> )	7586	7166	5,530
pH	3,000	1,930	-

Como pode ser observado na Tabela 19, o valor do COT sofreu uma queda percentual de 5,53%, semelhante aos resultados encontrados e discutidos sobre COT anteriormente (Figuras 21 e 24). Este resultado vem reforçar o comportamento esperado que é abordado por Chen et al. (2011) e Romero et al. (2020), no qual relacionam a baixa remoção dessa resposta decorrente da formação de subprodutos com elevado carbono orgânico total.

O pH do processo sofreu uma diminuição considerável, de 3,00 para 1,930, ou seja, a condição de acidez foi intensificada. Esse comportamento pode ser atribuído a partir da formação de compostos ácidos, decorrentes da reação de foto-fenton. Alguns trabalhos como Burrows et al. (2002), Khan et al. (2013) e Moreira et al. (2017) relataram a presença de ácido cianúrico e amelina (DEIHA) como um dos produtos finais de processos de degradação da ATZ com incidência de luz UV-C.

Na condição ideal obtida pelo presente trabalho, o processo foto-fenton se mostra como uma alternativa ao tratamento do composto herbicida ATZ, visto que elevadas eficiências foram alcançadas, tanto na remoção de ATZ quanto no resultante de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao final do processo. No entanto, antes de realizar a disposição final do efluente tratado, deve-se corrigir o pH para um valor próximo da neutralidade.

#### 5.5.3.4.1 Avaliação do Tempo Reacional

Ainda na condição dita como ideal a partir da função *Desirability* foi realizada uma avaliação com relação ao tempo de reação, visto que no DCC foram fixados tempos de 45 minutos para análise estatística. Portanto, na Figura 37 está representado o comportamento de degradação da ATZ para um tempo de 120 minutos.

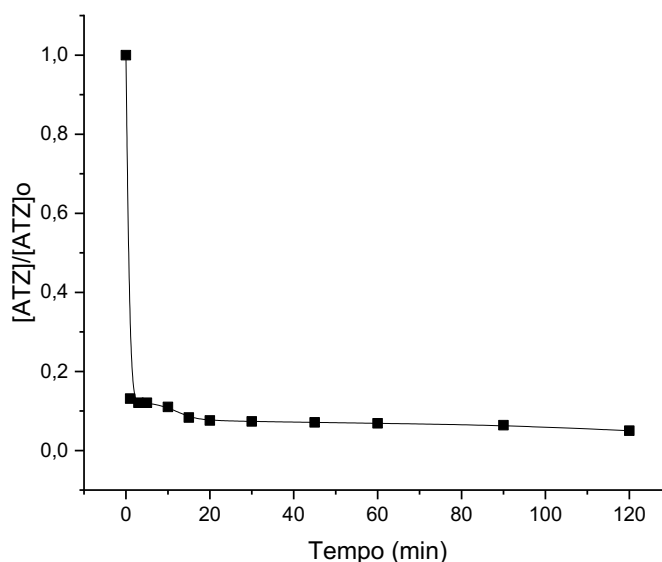


Figura 37 – Decaimento da relação de concentração de ATZ em função do tempo para a condição experimental indicada pela função *Desirability*.

A avaliação do tempo reacional indica que o decaimento da concentração de ATZ ocorre majoritariamente nos primeiros minutos de reação, com 86,88% de remoção de ATZ em apenas

1,0 minuto. No entanto, ao decorrer de 120 minutos, a remoção de ATZ alcança 94,98% de eficiência, sugerindo que o tempo reacional pode ser um fator de relevância para a remoção da ATZ e possivelmente o processo possa alcançar a total degradação ao aplicar um limite maior.

A alta eficiência do processo fenton e sua rápida degradação foi discutida por Saltmiras e A Lemley (2002) que aplicou o método de fenton clássico a ATZ e determinou a capacidade de oxidação deste pesticida e seus subprodutos, alcançando uma remoção <1% da concentração inicial em apenas 3 minutos.

#### 5.5.3.4.2 Avaliação da Toxicidade

A fitotoxicidade do experimento de validação da condição ideal foi verificada por meio de bioensaios com semente de alface (*Lactuca sativa*). O pH das amostras de efluente utilizadas foi corrigido (6,5 a 7,5) havendo então a precipitação do  $Fe^{3+}$ , em seguida, foi feita a coleta do sobrenadante para avaliação da toxicidade.

O teste foi realizado para 6 amostras, entre elas: água deionizada (controle negativo); solução de acetonitrila (ACN) a 2%, no intuito de verificar se há efeito de toxicidade do solvente utilizado para solubilização da ATZ; soluções de ATZ a 20 e 10  $mgL^{-1}$ ; e por fim os efluentes puro (100%) e diluído (50%) proveniente do experimento realizado na condição alcançada pela função desejabilidade.

O trabalho de Alcantara-Cobos et al. (2020) estabelece uma faixa de toxicidade para os valores calculados a partir dos índices de germinação das sementes (GS) e alongamento da radícula (AR): 0 a -0,25 (toxicidade baixa), -0,25 a -0,50 (toxicidade moderada), -0,50 a -0,75 (toxicidade alta) e -0,75 a -1,00 (toxicidade muito alta). Na Tabela 20 podem ser verificados os índices GS e AR assim como a faixa de toxicidade em que cada amostra se encontra.

Tabela 20 – Índices de toxicidade para bioensaio com *Lactuca sativa*.

Amostras	GS	AR	Toxicidade
Controle (-)	0	0	-
Sol. 2% ACN	-0,25	-0,159	Baixa
ATZ 20 $mgL^{-1}$	-0,625	-0,246	Alta
ATZ 10 $mgL^{-1}$	0	-0,261	Moderada
100%	-0,5	-0,652	Alta
50%	-0,125	-0,13	Baixa

A partir dos resultados obtidos pode-se observar que a solução de acetonitrila 2% não é completamente atóxica a espécie *Lactuca sativa*, apresentando baixa toxicidade. Comparando

os resultados de toxicidade e suas respectivas diluições, obteve-se no pré-tratamento ATZ a 20 mgL<sup>-1</sup> (alta) e ATZ a 10 mgL<sup>-1</sup> (moderada) e pós-tratamento para efluente puro (alta) e efluente diluído em 50% (baixa).

Para o efluente puro, mesmo com a intensa remoção de ATZ (93,77%) alcançada por essa condição, o resultado de toxicidade sugere que há a formação de subprodutos com toxicidade elevada. No entanto, avaliando o efluente diluído em 50%, o resultado foi de baixa toxicidade. Segundo Choi, Kim e Lee (2013) que realiza um estudo envolvendo os subprodutos dos processos UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação da ATZ, a toxicidade dos intermediários de reação seguem a seguinte ordem: HA > ATZ > DEA ~ DIA > DEHA, sendo DEHA e DEIHA dois compostos que não apresentaram nenhuma toxicidade utilizando a método toxicológico em *Daphnia magna*.

O resultado encontrado pela análise com *Lactuca sativa* indica que a elevada toxicidade encontrada no efluente puro pode estar relacionada com a presença de hidroxiatrazina (HA), visto que esse composto é um dos primeiros subprodutos gerados pelo processo foto-fenton (Apêndice A4), entretanto, para a diluição em 50% o resultado de baixa toxicidade pode revelar a coexistência de subprodutos como DEA, DIA, DEHA e DEIHA. Xu et al. (2019) afirmam que os subprodutos da desalquilação da ATZ (DEA e DIA) são menos tóxicos e os produtos hidroxilados (DEHA e DEIHA) não apresentam toxicidade em organismos aquáticos. Além disso, o efeito do Fe<sup>3+</sup> residual na toxicidade total não pode ser negligenciado.

## 6. CONCLUSÕES

Esse trabalho possibilitou a verificação de diferentes POA como: fotólise, peroxidação, foto-peroxidação, fenton e foto-fenton no comportamento de degradação do composto herbicida atrazina. Os resultados observados nesse trabalho foram:

- Na avaliação dos dois tipos de fontes luminosas utilizadas, a lâmpada de multi-vapor metálico (150 W) foi caracterizada como UV-Vis com irradiância máxima de  $1600 \mu\text{W cm}^{-2} \text{nm}^{-1}$  e a lâmpada de baixa pressão de mercúrio (15 W) dentro do UV-C com  $2800 \mu\text{W cm}^{-2} \text{nm}^{-1}$ .
- Para o processo a pH 3,0 o uso do UV-C foi mais eficaz com 47,29% de degradação da ATZ a  $300 \text{mgL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- O processo a pH 5,0 obteve 53,42% de remoção de ATZ e se mostrou mais efetivo em comparação ao pH 3,0, destacando a importância desse parâmetro no UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- Nos processos fenton e foto-fenton foi atribuído pH 3,0, sendo o método de maior eficiência dentre os estudados para remoção da ATZ, com taxas de 69,84 e 78,87% de decomposição.
- As análises qualitativas de subprodutos pela varredura espectral e Carbono Orgânico Total foram complementares. As varreduras espectrais possibilitaram a verificação de bandas de absorção que se formaram em comprimentos de onda diferentes do característico da ATZ (220 nm), sugerindo a presença de subprodutos hidroxilados como a hidroxiatrazina (HA) – 240 nm, hidroxietilatrazina (DEHA) – 234 nm e hidroxisopropilatrazina (DIHA) – 234 nm.
- O COT manteve uma constância de seus resultados, para todos os processos, com baixa mineralização da ATZ decorrente da formação de analitos com alto teor de carbono orgânico.
- A análise estatística subdividiu-se em dois Planejamentos Fatoriais  $2^3$  e um Delineamento do Composto Central. O primeiro fatorial avaliou a relevância das variáveis pH, presença de UV e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  na resposta de [ATZ], não havendo confiabilidade estatística para afirmar que alguma das variáveis foi significativa na resposta ( $p > 0,05$ ). O segundo Planejamento Fatorial  $2^3$  analisou a presença de catalisador de ferro, UV e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  também na resposta de [ATZ] e os parâmetros significativos,  $p \leq 0,05$ , foram: concentração de peróxido de hidrogênio, presença de catalisador de ferro, e as interações  $\text{Fe}^{2+}$ - $[\text{H}_2\text{O}_2]$  e UV- $[\text{H}_2\text{O}_2]$ .
- No DCC, a influência das variáveis de controle  $x_1 = [\text{H}_2\text{O}_2]$  e  $x_2 = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$  foi verificada de maneira individual para cada uma das respostas (porcentagem de remoção de

ATZ e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual) e em seguida de modo simultâneo com auxílio da ferramenta estatística desejabilidade. Para a resposta de porcentagem de remoção de ATZ, todos os efeitos foram significativos, tanto em suas contribuições lineares quanto quadráticas. Para a resposta de porcentagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual, a relação [Fe<sup>2+</sup>]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] foi mais significativa em suas contribuições, o que deixa claro o quão relevante é a presença de Fe<sup>2+</sup> no consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

- Os resultados experimentais da condição ideal multiresposta foram 93,77% de porcentagem de remoção de ATZ e 17,04% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual, coerentes com os valores calculados, o que revela uma boa predição do processo a partir do método aplicado.

- Para a fitotoxicidade obteve-se no pré-tratamento ATZ a 20 mgL<sup>-1</sup> (alta toxicidade) e ATZ a 10 mgL<sup>-1</sup> (moderada toxicidade) e pós-tratamento para efluente puro (alta toxicidade) e efluente diluído em 50% (baixa toxicidade).



## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nos processos fenton e foto-fenton há uma faixa operacional muito curta com relação ao pH, pois para valores abaixo de 4,0 ocorre a precipitação e formação de lodo de hidróxido férrico. O efluente final necessita de correção de pH e contém material catalítico que pode sofrer despejo incorreto de acordo com a disposição final adotada. De acordo com Pouran, Aziz e Daud (2015) essas desvantagens podem ser solucionadas empregando catalisadores heterogêneos, pois, os mesmos, tem a capacidade de ampliar a faixa de trabalho de pH. Alguns dos compostos utilizados são minerais de ferro, ferritas, zeólitas, alumina, entre outros compostos a base de ferro nativo ou não nativo. Contudo, esses processos possuem taxa de oxidação mais lenta por não fornecerem íons livres em seu sistema.

A concentração de ATZ utilizada no presente estudo para a maioria dos experimentos foi de 20 mgL<sup>-1</sup>. Visto que a solubilidade desse composto em água é de 33,0 mgL<sup>-1</sup> em temperatura ambiente, vale investigar o comportamento dos POA avaliados em uma menor concentração de ATZ, na casa dos µgL<sup>-1</sup>, pois são nessas condições que a ATZ é detectada no solo e em águas residuais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUBAKAR, Yusuf; TIJJANI, Habibu; EGBUNA, Chukwuebuka; ADETUNJI, Charles Oluwaseun; KALA, Smriti; KRYEZIU, Toskë L.; IFEMEJE, Jonathan C.; PATRICK-IWUANYANWU, Kingsley C.. Pesticides, History, and Classification. **Natural Remedies For Pest, Disease And Weed Control**, [S.L.], p. 29-42, 2020. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-819304-4.00003-8>.

AHMED, Mohammad Boshir; ZHOU, John L.; NGO, Huu Hao; GUO, Wenshan; THOMAIDIS, Nikolaos S.; XU, Jiang. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 323, p. 274-298, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>.

ALBUQUERQUE, Felícia Pereira de; OLIVEIRA, Jhones Luiz de; MOSCHINI-CARLOS, Viviane; FRACETO, Leonardo Fernandes. An overview of the potential impacts of atrazine in aquatic environments: perspectives for tailored solutions based on nanotechnology. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 700, p. 134868, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134868>.

ALCANTARA-COBOS, A.; GUTIÉRREZ-SEGURA, E.; SOLACHE-RÍOS, M.; AMAYA-CHÁVEZ, A.; SOLÍS-CASADOS, D.A.. Tartrazine removal by ZnO nanoparticles and a zeolite-ZnO nanoparticles composite and the phytotoxicity of ZnO nanoparticles. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 302, p. 110212, ago. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110212>.

AMARAL, Bianca do; ARAUJO, Jéssica A. de; PERALTA-ZAMORA, Patricio G.; NAGATA, Noemi. Simultaneous determination of atrazine and metabolites (DIA and DEA) in natural water by multivariate electronic spectroscopy. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 117, p. 262-267, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2014.07.008>.

ANDREOZZI, R; CAPRIO, V; INSOLA, A; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 53, n. 1, p. 51-59, 15 out. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0920-5861\(99\)00102-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0920-5861(99)00102-9).

APHA, 2018. Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater, 23rd Ed.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, DC. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.104>.

ARAÚJO, Karla Santos de; ANTONELLI, Raissa; GAYDECZKA, Beatriz; GRANATO, Ana Claudia; MALPASS, Geoffroy Roger Pointer. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science**, [S.L.], v. 11, n. 2, p. 387, 15 abr. 2016. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrograficas (IPABHi). <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1862>.

ARNOLD, Scott M.; HICKEY, William J.; HARRIS, Robin F.. Degradation of Atrazine by Fenton's Reagent: condition optimization and product quantification. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 29, n. 8, p. 2083-2089, ago. 1995. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es00008a030>.

ARSLAN-ALATON, Idil; TURELI, Gokce; OLMEZ-HANCI, Tugba. Optimization of the photo-Fenton-like process for real and synthetic azo dye production wastewater treatment using response surface methodology. **Photochemical & Photobiological Sciences**, [S.L.], v. 8, n. 5, p. 628, 2009. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1039/b817423g>.

BALESTEROS, M. R. Desenvolvimento e otimização de metodologia para análise de atrazina e seus produtos de degradação por cromatografia líquida de alta eficiência e eletroforese capilar. 2009. 134 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Ciências Exatas - Departamento de Química Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2009.

BARREIRO, Juliana C.; CAPELATO, Milton Duffles; MARTIN-NETO, Ladislau; HANSEN, Hans Christian Bruun. Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ferrihydrite system. **Water Research**, [S.L.], v. 41, n. 1, p. 55-62, jan. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2006.09.016>.

BELTRÁN, F.J.; OVEJERO, G.; ACEDO, B.. Oxidation of atrazine in water by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide. **Water Research**, [S.L.], v. 27, n. 6, p. 1013-1021, jun. 1993. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(93\)90065-p](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(93)90065-p)

BENEVIDES, Jorgeana Almeida J.; MARINHO, Glória. DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS POR FUNGOS - UMA REVISÃO. **Holos**, [S.L.], v. 2, p. 110, 20 abr. 2015. Instituto Federal de Educacao, Ciencia e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN). <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2015.1488>.

BIGUS, Paulina; TOBISZEWSKI, Marek; NAMIEŚNIK, Jacek. Historical records of organic pollutants in sediment cores. **Marine Pollution Bulletin**, [S.L.], v. 78, n. 1-2, p. 26-42, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.11.008>.

BOMBARDI, L. M., 1972 - Geografia do Uso de Agrotóxicos no Brasil e Conexões com a União Europeia / Larissa Mies Bombardi. - São Paulo: FFLCH - USP, 2017. 296 p.

BOTITSI, Helen; TSIPI, Despina; ECONOMOU, Anastasios. Current Legislation on Pesticides. **Applications In High Resolution Mass Spectrometry**, [S.L.], p. 83-130, 2017. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-809464-8.00004-x>.

BRASIL. ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/agrotoxicos>. Acessado em 05 de agosto de 2019. (a)

BRASIL. ANVISA - Resolução-RDC nº 294, de 29 de julho de 2019. Diário Oficial da União. 29 de julho de 2019. (b)

BRASIL. ANVISA - Resolução-re nº 42, de 3 de janeiro de 2019. Diário Oficial da União, Suplemento ANVISA/Agência Nacional de Vigilância Sanitária/Diretoria de Autorização e Registro Sanitários/Gerência-Geral de Toxicologia. 03 de janeiro de 2019. (c)

BRASIL. MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/noticias/diario-oficial-traz-registro-de-42-defensivos-agricolas-objetivo-e-aumentar-concorrenca-e-baratear-custo-dos-produtos>. Acessado em 29 de julho de 2019. (d)

BRASIL. MS - Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017. Anexo XX. Do controle e da vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (Origem: PRT MS/GM 2914/2011). Diário Oficial [da] União, Poder Executivo, Brasília, n. 190, 03 out. 2017. Suplemento, p. 443-449. Disponível em: <http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=03/10/2017&jornal=1040&pagina=443&totalArquivos=716>. Acesso em: 21 de julho 2020. (e)

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução no 396 de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Diário Oficial [da] União, Brasília, no 66, 07 abr. 2008. Seção 1, p. 66-68. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>. Acesso em: 21 de julho de 2020. (f)

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução no 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial [da] União, Brasília, no 53, 18 mar. 2005. Seção 1, p. 58-63. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 21 de julho de 2020. (g)

BROVINI, Emília Marques; DEUS, Beatriz Corrêa Thomé de; VILAS-BOAS, Jéssica Andrade; QUADRA, Gabrielle Rabelo; CARVALHO, Luana; MENDONÇA, Raquel Fernandes; PEREIRA, Renata de Oliveira; CARDOSO, Simone Jaqueline. Three-bestseller pesticides in Brazil: freshwater concentrations and potential environmental risks. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 771, p. 144754, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144754>.

BOURGINE, F. P; CHAPMAN, J. I; KERAI, H.; DUVAL, J. L; GREEN, J. G; HAMILTON, D.. The Degradation of Atrazine and Other Pesticides by Photolysis. **Water And Environment Journal**, [S.L.], v. 9, n. 4, p. 417-422, ago. 1995. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1747-6593.1995.tb00959.x>.

BURROWS, H.D.; L, M. Canle; SANTABALLA, J.A.; STEENKEN, S.. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. **Journal Of Photochemistry And Photobiology B: Biology**, [S.L.], v. 67, n. 2, p. 71-108, jun. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1011-1344\(02\)00277-4](http://dx.doi.org/10.1016/s1011-1344(02)00277-4).

CALDAS, Eloisa Dutra. É veneno ou é remédio? agrotóxicos, saúde e ambiente. **Cadernos de Saúde Pública**, [S.L.], v. 21, n. 1, p. 339-341, fev. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0102-311x2005000100042>.

CANDIOTI, Luciana Vera; ZAN, María M. de; CÁMARA, María S.; GOICOECHEA, Héctor C.. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. **Talanta**, [S.L.], v. 124, p. 123-138, jun. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.01.034>.

CARMO, Diego Almeida.; CARMO, Ana Paula Barbosa; PIRES, Jandyra Maria Bento; OLIVEIRA, Jaime L. M. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 8, n. 1, p. 133-143, 2013. <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1073>.

CHAN, Kwai-Hing; CHU, Wei. Model Applications and Intermediates Quantification of Atrazine Degradation by UV-Enhanced Fenton Process. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 54, n. 5, p. 1804-1813, mar. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf052572e>.

CHAN, K.H.; CHU, W.. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, [S.L.], v. 51, n. 4, p. 305-311, abr. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535\(02\)00812-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535(02)00812-3).

CHAVES, Fernanda Pereira; GOMES, Giselle; DELLA-FLORA, Alexandre; DALLEGRAVE, Alexsandro; SIRTORI, Carla; SAGGIORO, Enrico Mendes; BILA, Daniele Maia. Comparative endocrine disrupting compound removal from real wastewater by UV/Cl and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: effect of pH, estrogenic activity, transformation products and toxicity. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 746, p. 141041, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141041>.

CHEN, Cheng; YANG, Shaogui; GUO, Yaping; SUN, Cheng; GU, Chenggang; XU, Bin. Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: products and pathways. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 172, n. 2-3, p. 675-684, dez. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.050>.

CHEN, Huilun; BRAMANTI, Emilia; LONGO, Iginio; ONOR, Massimo; FERRARI, Carlo. Oxidative decomposition of atrazine in water in the presence of hydrogen peroxide using an innovative microwave photochemical reactor. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 186, n. 2-3, p. 1808-1815, fev. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.065>.

CHENG, Min; ZENG, Guangming; HUANG, Danlian; LAI, Cui; XU, Piao; ZHANG, Chen; LIU, Yang; WAN, Jia; GONG, Xiaomin; ZHU, Yuan. Degradation of atrazine by a novel Fenton-like process and assessment the influence on the treated soil. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 312, p. 184-191, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.033>.

CHOI, Hyun-Jin; KIM, Daekeun; LEE, Tae-Jin. Photochemical degradation of atrazine in UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: pathways and toxic effects of products. **Journal Of Environmental Science And Health, Part B**, [S.L.], v. 48, n. 11, p. 927-934, 2 nov. 2013. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/03601234.2013.816587>.

DAAM, Michiel A.; CHELINHO, Sónia; NIEMEYER, Júlia C.; OWOJORI, Olugbenga J.; SILVA, P. Mangala C.s. de; SOUSA, José Paulo; VAN GESTEL, Cornelis A.M.; RÖMBKE, Jörg. Environmental risk assessment of pesticides in tropical terrestrial ecosystems: test procedures, current status and future perspectives. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [S.L.], v. 181, p. 534-547, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.06.038>.

DIAS, Agata Cristina Lima; SANTOS, Juliana Mattos Bohrer; SANTOS, Ana Silvia Pereira; BOTTREL, Sue Ellen Costa; PERERIA, Renata de Oliveira. OCORRÊNCIA DE ATRAZINA EM ÁGUAS NO BRASIL E REMOÇÃO NO TRATAMENTO DA ÁGUA: revisão bibliográfica. **Revista Internacional de Ciências**, [S.L.], v. 8, n. 2, p. 149-168, 4 dez. 2018. Universidade de Estado do Rio de Janeiro. <http://dx.doi.org/10.12957/ric.2018.34202>.

DORES, E. F. G. de C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – análise preliminar. **Química Nova**, v. 24, n. 01, p. 27 – 36 2001. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422001000100007>.

EUROPEAN PHARMACOPOEIA, 5.ed. Strasbourg: France, European Directorate for the Qualit of Medicines, 2005.

EVGENIDOU, E.; FYTIANOS, K.. Photodegradation of Triazine Herbicides in Aqueous Solutions and Natural Waters. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 50, n. 22, p. 6423-6427, out. 2002. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf0202887>.

GALLARD, H. Kinetic modelling of Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. **Water Research**, [S.L.], v. 34, n. 12, p. 3107-3116, 15 ago. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354\(00\)00074-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354(00)00074-9).

GARBELLINI, Gustavo S.; PEDROSA, Valber A.; SALAZAR-BANDA, Giancarlo R.; AVACA, Luis A.. Metodologias eletroanalíticas para a determinação de herbicidas triazínicos por voltametria de onda quadrada e técnicas de deconvolução. **Química Nova**, [S.L.], v. 30, n. 8, p. 2025-2034, 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000800039>.

GARRIDO-RAMÍREZ, E.G.; MORA, M.L.; MARCO, J.F.; URETA-ZAÑARTU, M.s.. Characterization of nanostructured allophane clays and their use as support of iron species in a heterogeneous electro-Fenton system. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 86, p. 153-161, dez. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.10.001>.

GADHE, Abhijit; SONAWANE, Shriram S.; VARMA, Mahesh N.. Optimization of conditions for hydrogen production from complex dairy wastewater by anaerobic sludge using desirability function approach. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 38, n. 16, p. 6607-6617, maio 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.078>.

GOMES, Hiago de O.; MENEZES, Jorge Marcell C.; COSTA, José Galberto M. da; COUTINHO, Henrique Douglas M.; TEIXEIRA, Raimundo Nonato P.; NASCIMENTO, Ronaldo F. do. A socio-environmental perspective on pesticide use and food production. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [S.L.], v. 197, p. 110627, jul. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110627>.

GONÇALVES, Bárbara R.; GUIMARÃES, Ronaldo O.; BATISTA, Letícia L.; UEIRA-VIEIRA, Carlos; STARLING, Maria Clara V.M.; TROVÓ, Alam G.. Reducing toxicity and antimicrobial activity of a pesticide mixture via photo-Fenton in different aqueous matrices using iron complexes. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 740, p. 140-152, out. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140152>.

HONG, Ran; ZHANG, Lin; ZHU, Wei; GU, Cheng. Photo-transformation of atrazine in aqueous solution in the presence of Fe<sup>3+</sup>-montmorillonite clay and humic substances. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 652, p. 224-233, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.199>.



HOUTMAN, Corine J.. Emerging contaminants in surface waters and their relevance for the production of drinking water in Europe. **Journal Of Integrative Environmental Sciences**, [S.L.], v. 7, n. 4, p. 271-295, dez. 2010. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/1943815x.2010.511648>.

IBAMA, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Relatórios de comercialização de agrotóxicos. 2019. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/relatorios/quimicos-e-biologicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#historicodecomercializacao>. Acesso em: 18 de Maio de 2021.

JAVARONI, Rita de Cássia A.; LANDGRAF, Maria Diva; REZENDE, Maria Olímpia O.. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, [S.L.], v. 22, n. 1, p. 58-64, fev. 1999. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40421999000100012>.

JING, Liang; CHEN, Bing; WEN, Diya; ZHENG, Jisi; ZHANG, Baiyu. Pilot-scale treatment of atrazine production wastewater by UV/O<sub>3</sub>/ultrasound: factor effects and system optimization. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 203, p. 182-190, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.027>.

KHAN, Javed Ali; HE, Xuexiang; KHAN, Hasan M.; SHAH, Noor S.; DIONYSIOU, Dionysios D.. Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, UV//Fe<sup>2+</sup> and UV//Fe<sup>2+</sup> processes: a comparative study. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 218, p. 376-383, fev. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.055>.

KONG, Xiujuan; JIANG, Jin; MA, Jun; YANG, Yi; LIU, Weili; LIU, Yulei. Degradation of atrazine by UV/chlorine: efficiency, influencing factors, and products. **Water Research**, [S.L.], v. 90, p. 15-23, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.068>.

LAAT, J. de; GALLARD, H.; ANCELIN, S.; LEGUBE, B.. Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and Fe(II) or Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Chemosphere**, [S.L.], v. 39, n. 15, p. 2693-2706, dez. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535\(99\)00204-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535(99)00204-0).

LONDRES, Flavia. Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida. – Rio de Janeiro: AS-PTA – Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, 2011. 190 p.: il.; 23 cm.

LORENZO, María; CAMPO, Julián; PICÓ, Yolanda. Analytical challenges to determine emerging persistent organic pollutants in aquatic ecosystems. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 103, p. 137-155, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2018.04.003>.

MILLA, Sylvain; DEPIEREUX, Sophie; KESTEMONT, Patrick. The effects of estrogenic and androgenic endocrine disruptors on the immune system of fish: a review. **Ecotoxicology**, [S.L.], v. 20, n. 2, p. 305-319, 6 jan. 2011. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10646-010-0588-7>.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R.. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, [S.L.], v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 11 jul. 2017. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>.

MOREIRA, Ailton. J.; BORGES, Aline C.; GOUVEA, Luis F.C.; MACLEOD, Tatiana C.O.; FRESCHI, Gian P.G.. The process of atrazine degradation, its mechanism, and the formation of metabolites using UV and UV/MW photolysis. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [S.L.], v. 347, p. 160-167, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.07.022>.

NAIDU, R.; WONG, M.H.. Contaminants of emerging concern. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 463-464, p. 1077-1078, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.085>.

NCIBI, Mohamed Chaker; MAHJOUB, Borhane; MAHJOUB, Olfa; SILLANPÄÄ, Mika. Remediation of Emerging Pollutants in Contaminated Wastewater and Aquatic Environments: biomass-based technologies. **Clean - Soil, Air, Water**, [S.L.], v. 45, n. 5, p. 1700101, 17 mar. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/clen.201700101>.

OLIVEIRA, Mirela C.; NOGUEIRA, Raquel F. Pupo; GOMES NETO, José A.; JARDIM, Wilson F.; ROHWEDDER, Jarbas J. R.. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**, [S.L.], v. 24, n. 2, p. 188-190, abr. 2001. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422001000200007>.

OLIVEIRA, Milina de; FRIHLING, Breno Emanuel Farias; VELASQUES, Jannaina; MAGALHÃES FILHO, Fernando Jorge Corrêa; CAVALHERI, Priscila Sabioni; MIGLIOLO, Ludovico. Pharmaceuticals residues and xenobiotics contaminants: occurrence, analytical techniques and sustainable alternatives for wastewater treatment. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 705, p. 135568, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135568>.

PACÁKOVÁ, Věra; FTULÍK, Karel; JISKRA, Jan. High-performance separations in the determination of triazine herbicides and their residues. **Journal Of Chromatography A**, [S.L.], v. 754, n. 1-2, p. 17-31, nov. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9673\(96\)00408-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9673(96)00408-6).

PARWEEN, T.; JAN, S.. Pesticides and environmental ecology. **Ecophysiology Of Pesticides**, Academic Press, Cambridge, MA, 332 pp. [S.L.], p. 1-38, 2019.

PEÑA-GUZMÁN, Carlos; ULLOA-SÁNCHEZ, Stefanie; MORA, Karen; HELENA-BUSTOS, Rosa; LOPEZ-BARRERA, Ellie; ALVAREZ, Johan; RODRIGUEZ-PINZÓN, Manuel. Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: a review of the current literature. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 237, p. 408-423, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>.

PIMENTEL, David. Amounts of pesticides reaching target pests: environmental impacts and ethics. **Journal Of Agricultural And Environmental Ethics**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 17-29, mar. 1995. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02286399>.

POURAN, Shima Rahim; AZIZ, A.R. Abdul; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [S.L.], v. 21, p. 53-69, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.005>.

RADJENOVIC, Jelena; BAGASTYO, Arseto; ROZENDAL, René A.; MU, Yang; KELLER, Jürg; RABAEY, Korneel. Electrochemical oxidation of trace organic contaminants in reverse osmosis concentrate using RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub>-coated titanium anodes. **Water Research**, [S.L.], v. 45, n. 4, p. 1579-1586, fev. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.035>.

RACKE, K. D.; SKIDMORE, M. W.; HAMILTON, D. J.; UNSWORTH, J. B.; MIYAMOTO, J.; COHEN, S. Z.. Pesticides Report 38. Pesticide fate in tropical soils (Technical Report). **Pure**

**And Applied Chemistry**, [S.L.], v. 69, n. 6, p. 1349-1372, 1 jan. 1997. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1351/pac199769061349>.

REDDY, P. Venkata Laxma; KIM, Ki-Hyun. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 285, p. 325-335, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.036>.

RIBAS, Priscila Pauly; MATSUMURA, Aida Terezinha Santos. A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente. **Revista Liberato**, [S.L.], v. 10, n. 14, p. 149-158, 2009. Revista Liberato. <http://dx.doi.org/10.31514/rliberato.2009v10n14.p149>.

RICHARDSON, S; PLEWA, M; WAGNER, E; SCHOENY, R; DEMARINI, D. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. **Mutation Research/Reviews In Mutation Research**, [S.L.], v. 636, n. 1-3, p. 178-242, nov. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mrrev.2007.09.001>.

ROMERO, Romina; CONTRERAS, David; SEPÖLVEDA, Mónica; MORENO, Nataly; SEGURA, Cristina; MELIN, Victoria. Assessment of a Fenton reaction driven by insoluble tannins from pine bark in treating an emergent contaminant. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 382, p. 120982-120991, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120982>.

ROZAS, Oscar; VIDAL, Cristiane; BAEZA, Carolina; JARDIM, Wilson F.; ROSSNER, Alfred; MANSILLA, Héctor D.. Organic micropollutants (OMPs) in natural waters: oxidation by uv/h<sub>2</sub>o<sub>2</sub> treatment and toxicity assessment. **Water Research**, [S.L.], v. 98, p. 109-118, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.069>.

RUSIECKI, J. A.; ROOS, A. de; LEE, W. J.; DOSEMECI, M.; LUBIN, J. H.; HOPPIN, J. A.; BLAIR, A.; ALAVANJA, M. C. R.. Cancer Incidence Among Pesticide Applicators Exposed to Atrazine in the Agricultural Health Study. **Jnci Journal Of The National Cancer Institute**, [S.L.], v. 96, n. 18, p. 1375-1382, 14 set. 2004. Oxford University Press (OUP). <http://dx.doi.org/10.1093/jnci/djh264>.

SALTMIRAS, D; A LEMLEY,. Atrazine degradation by anodic Fenton treatment. **Water Research**, [S.L.], v. 36, n. 20, p. 5113-5119, dez. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354\(02\)00223-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354(02)00223-3).

SHARMA, Akanksha; SHUKLA, Ananya; ATTRI, Kriti; KUMAR, Megha; KUMAR, Puneet; SUTTEE, Ashish; SINGH, Gural; BARNWAL, Ravi Pratap; SINGLA, Neha. Global trends in pesticides: a looming threat and viable alternatives. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [S.L.], v. 201, p. 110812, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110812>.

SHIN, Seoyoun; YOON, Hyeonseok; JANG, Jyongsik. Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts. **Catalysis Communications**, [S.L.], v. 10, n. 2, p. 178-182, nov. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2008.08.027>.

SILVA, Carla Grazieli Azevedo da; COLLINS, Carol H.. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, [S.L.], v. 34, n. 4, p. 665-676, 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422011000400020>.

SOUSA, João C.G.; RIBEIRO, Ana R.; BARBOSA, Marta O.; PEREIRA, M. Fernando R.; SILVA, Adrián M.T.. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 344, p. 146-162, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.058>.

SOUZA, Vanessa Rios de; POPOVIĆ, Vladimir; WARRINER, Keith; KOUTCHMA, Tatiana. A comparative study on the inactivation of *Penicillium expansum* spores on apple using light emitting diodes at 277 nm and a low-pressure mercury lamp at 253.7 nm. **Food Control**, [S.L.], v. 110, p. 107039, abr. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.107039>.

STOCKHOLM CONVENTION. The 16 new POPs. In: An Introduction to the Chemicals Added to the Stockholm Convention as Persistent Organic Pollutants by the Conference of the Parties, p. 25, 2017.

SUN, Jian-Hui; SUN, Sheng-Peng; FAN, Mao-Hong; GUO, Hui-Qin; QIAO, Li-Ping; SUN, Rui-Xia. A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 148, n. 1-2, p. 172-177, set. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.022>.

TEIXEIRA, Silvio César Godinho; CANELA, Maria Cristina. Degradação do pesticida Padron® por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. **Química Nova**, [S.L.], v.

30, n. 8, p. 1830-1834, 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000800007>.

TEODOSIU, Carmen; GILCA, Andreea-Florina; BARJOVEANU, George; FIORE, Silvia. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: a review on processes and environmental performances assessment. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 197, p. 1210-1221, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.247>.

TREBST, Achim. The Mode of Action of Triazine Herbicides in Plants. **The Triazine Herbicides**, [S.L.], p. 101-110, 2008. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-044451167-6.50011-8>.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Atrazine Human Health Risk Assessment. Office of chemical safety and pollution prevention, Washington, D.C. 2018.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis. Prepared for the Risk Assessment Forum U.S. Environmental Protection Agency Washington, D.C. 1997.

WU, Chunfa; LUO, Yongming; GUI, Tong; HUANG, Yujuan. Concentrations and potential health hazards of organochlorine pesticides in shallow groundwater of Taihu Lake region, China. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 470-471, p. 1047-1055, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.056>.

XU, Ximeng; CHEN, Weiming; ZONG, Shaoyan; REN, Xu; LIU, Dan. Atrazine degradation using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-sepiolite catalyzed persulfate: reactivity, mechanism and stability. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 377, p. 62-69, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.05.029>.

YADAV, Ishwar Chandra; DEVI, Ningombam Linthoingambi; SYED, Jabir Hussain; CHENG, Zhineng; LI, Jun; ZHANG, Gan; JONES, Kevin C.. Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: a comprehensive review of india. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 511, p. 123-137, abr. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.041>.

YANG, Nan; LIU, Yanping; ZHU, Jia; WANG, Zhongqiang; LI, Jinwei. Study on the efficacy and mechanism of Fe-TiO<sub>2</sub> visible heterogeneous Fenton catalytic degradation of atrazine. **Chemosphere**, [S.L.], v. 252, p. 126333, ago. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126333>.

ZHANQI, G; SHAOGUI, Y; NA, T; CHENG, S. Microwave assisted rapid and complete degradation of atrazine using TiO<sub>2</sub> nanotube photocatalyst suspensions. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 145, n. 3, p. 424-430, 16 jul. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.042>.

## ANEXO

### ANEXO A – Padrões para agrotóxicos em água

#### ANEXO A1 - Resolução CONAMA N° 357 de 17/03/2005

"Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências"

<b>Parâmetro Orgânico (<math>\mu\text{gL}^{-1}</math>)</b>	<b>Classe 1</b>	<b>Classe 2</b>	<b>Classe 3</b>
<b>Lindano (g-HCH)</b>	0,02	0,02	2
<b>Clordano (cis+trans)</b>	0,04	0,04	0,3
<b>Dieldrin</b>	0,005 <sup>b</sup>	0,005 <sup>b</sup>	0,03 <sup>b</sup>
<b>Aldrin</b>	0,005 <sup>b</sup>	0,005 <sup>b</sup>	0,03 <sup>b</sup>
<b>Endossulfan (a+b+sulf)</b>	0,056	0,056	0,22
<b>Endrin</b>	0,004	0,004	0,2
<b>Heptacloro</b>	0,01 <sup>a</sup>	0,01 <sup>a</sup>	0,03 <sup>a</sup>
<b>Hep.Epoxido</b>	0,01 <sup>a</sup>	0,01 <sup>a</sup>	0,03 <sup>a</sup>
<b>Metoxicloro</b>	0,03	0,03	20
<b>Mirex<sup>c</sup></b>	0,001	0,001	0,001
<b>Toxafeno</b>	0,01	0,01	0,21
<b>DDT</b>	0,002 <sup>d</sup>	0,002 <sup>d</sup>	1,0 <sup>d</sup>
<b>Hexaclorobenzeno</b>	0,0065	0,0065	-
<b>Demeton (o+s)</b>	0,1	0,1	14
<b>Gution</b>	0,005	0,005	0,005
<b>Malationa</b>	0,1	0,1	100
<b>Paration</b>	0,04	0,04	35
<b>Carbaril</b>	0,02	0,02	70
<b>Alacloro</b>	20	20	-
<b>Atrazina</b>	2	2	2
<b>Glifosato</b>	65	65	280
<b>Metolacloro</b>	10	10	-
<b>Simazina</b>	2	2	-
<b>Trifluralina</b>	0,2	0,2	-
<b>2,4-D</b>	4	4	30
<b>2,4,5TP</b>	10	10	10
<b>2,4,5T</b>	2	2	2

a= Heptacloro + Heptacloro epóxido; b= Dieldrin+Aldrin; c= Mirex = dodecacloro pentaciclodecano; d= DDT(pp'-DDT+pp'-DDE+pp'-DDD)



**ANEXO A2 - Portaria de Consolidação nº 5/MS/GM de 28/09/2017 (Anexo XX)**

“Do controle e da vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (Origem: PRT MS/GM 2914/2011)”

<b>Agrotóxicos</b>	<b>(µgL<sup>-1</sup>)</b>
<b>2,4 D + 2,4,5 T</b>	30
<b>Alaclor</b>	20
<b>Aldicarbe + Aldicarbesulfona +Aldicarbesulfóxido</b>	10
<b>Aldrin + Dieldrin</b>	0,03
<b>Atrazina</b>	2
<b>Carbendazim + benomil</b>	120
<b>Carbofurano</b>	7
<b>Clordano</b>	0,2
<b>Clorpirifós + clorpirifós-oxon</b>	30
<b>DDT+DDD+DDE</b>	1
<b>Diuron</b>	90
<b>Endossulfan (a b e sais) (3)</b>	20
<b>Endrin</b>	0,6
<b>Glifosato + AMPA</b>	500
<b>Lindano (gama HCH) (4)</b>	2
<b>Mancozebe</b>	180
<b>Metamidofós</b>	12
<b>Metolacloro</b>	10
<b>Molinato</b>	6
<b>Parationa Metílica</b>	9
<b>Pendimentalina</b>	20
<b>Permetrina</b>	20
<b>Profenofós</b>	60
<b>Simazina</b>	2
<b>Tebuconazol</b>	180
<b>Terbufós</b>	1,2
<b>Trifluralina</b>	20

**ANEXO A3 - Resolução CONAMA N° 396 de 03/04/2008**

"Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências."

<b>Agrotóxico (µgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Consumo Humano</b>	<b>Dessedentação de animais</b>	<b>Irrigação</b>	<b>Recreação</b>
<b>Alaclor</b>	20	-	-	3
<b>Aldicarb+ald. Sulfona+ald. Sulfóxido</b>	10	11	54,9	-
<b>Aldrin+Dieldrin</b>	0,03	-	-	1
<b>Atrazina</b>	2	5	10	-
<b>Bentazona</b>	300	-	-	400
<b>Carbofuran</b>	7	45	-	30
<b>Clordano (cis+trans)</b>	0,2	-	-	6
<b>Clorotalonil</b>	30	170	5,8	-
<b>Clorpirifós</b>	30	24	-	2
<b>2,4-D</b>	30	-	-	100
<b>DDT<sup>1</sup></b>	2	-	-	3
<b>Endossulfan II e Endossulfan sulfato</b>	-	-	40	0,02 pra cada
<b>Endrin</b>	0,6	-	-	1
<b>Glifosato + Ampa</b>	500	280	0,13 <sup>2</sup> 0,06 <sup>3</sup> 0,04 <sup>4</sup>	200
<b>Heptacloro epóxido</b>	0,03	-	-	3
<b>Hexaclorobenzeno</b>	1	0,52	-	-
<b>Lindano (gama-BHC)</b>	2	4	-	10
<b>Malationa</b>	190	-	-	-
<b>Metolacloro</b>	10	50	28	800
<b>Metoxicloro</b>	20	-	-	-
<b>Molinato</b>	6	-	-	1
<b>Pendimetalina</b>	20	-	-	600
<b>Pentaclorofenol</b>	9	-	-	10
<b>Permetrina</b>	20	-	-	300
<b>Propanil</b>	20	-	-	1000
<b>Simazina</b>	2	10	0,5	-
<b>Trifluralina</b>	20	45	-	500

1. DDT (pp'-DDT+pp'-DDE+pp'-DDD); 2. Taxa de irrigação ≤ 3500 m<sup>3</sup>/ha 5. 3500; 3. Taxa de irrigação ≤ 7000 m<sup>3</sup>/ha 6. 7000;

4. Taxa de irrigação ≤ 12000 m<sup>3</sup>/há

## APÊNDICE

### APÊNDICE A – Vias de Degradação da ATZ por POA

#### APÊNDICE A1 – Via de degradação da ATZ pelo processo de fotólise

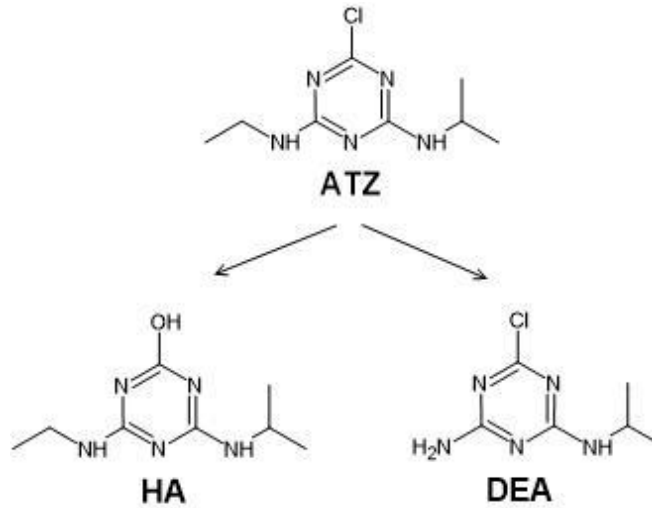


Figura A1 – Rota de degradação da ATZ pelo processo de fotólise e seus subprodutos  
(Adaptado de Moreira et al., 2017).

APÊNDICE A2 – Via de degradação da ATZ pelo processo de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

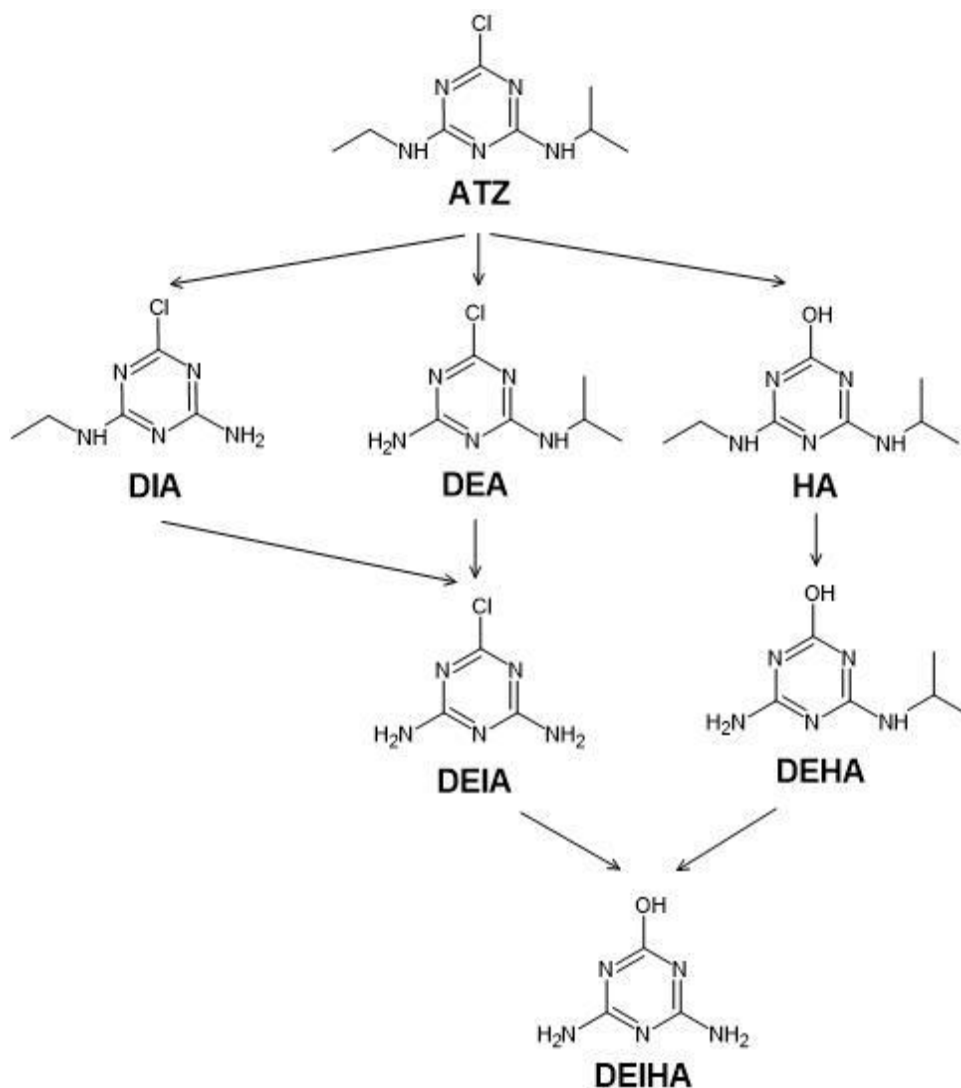


Figura A2 – Rota de degradação da ATZ pelo processo de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e seus subprodutos (Adaptado de Choi, Kim e Lee, 2013).

APÊNDICE A3 – Via de degradação da ATZ pelo processo de fenton

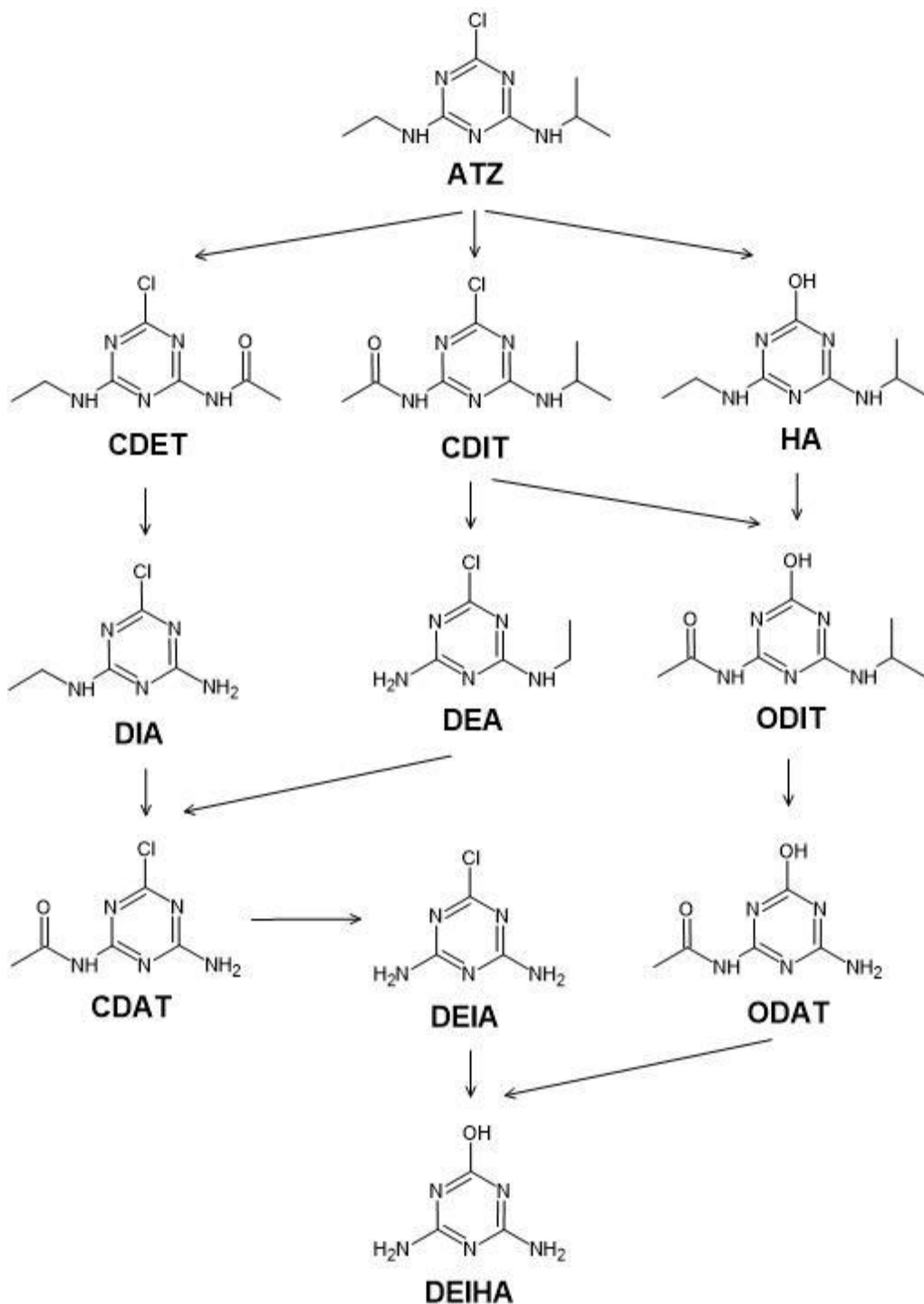


Figura A3 – Rota de degradação da ATZ pelo processo de fenton e seus subprodutos (Adaptado de Chan e Chu, 2006).

**APÊNDICE A4 – Via de degradação da ATZ pelo processo de foto-fenton**

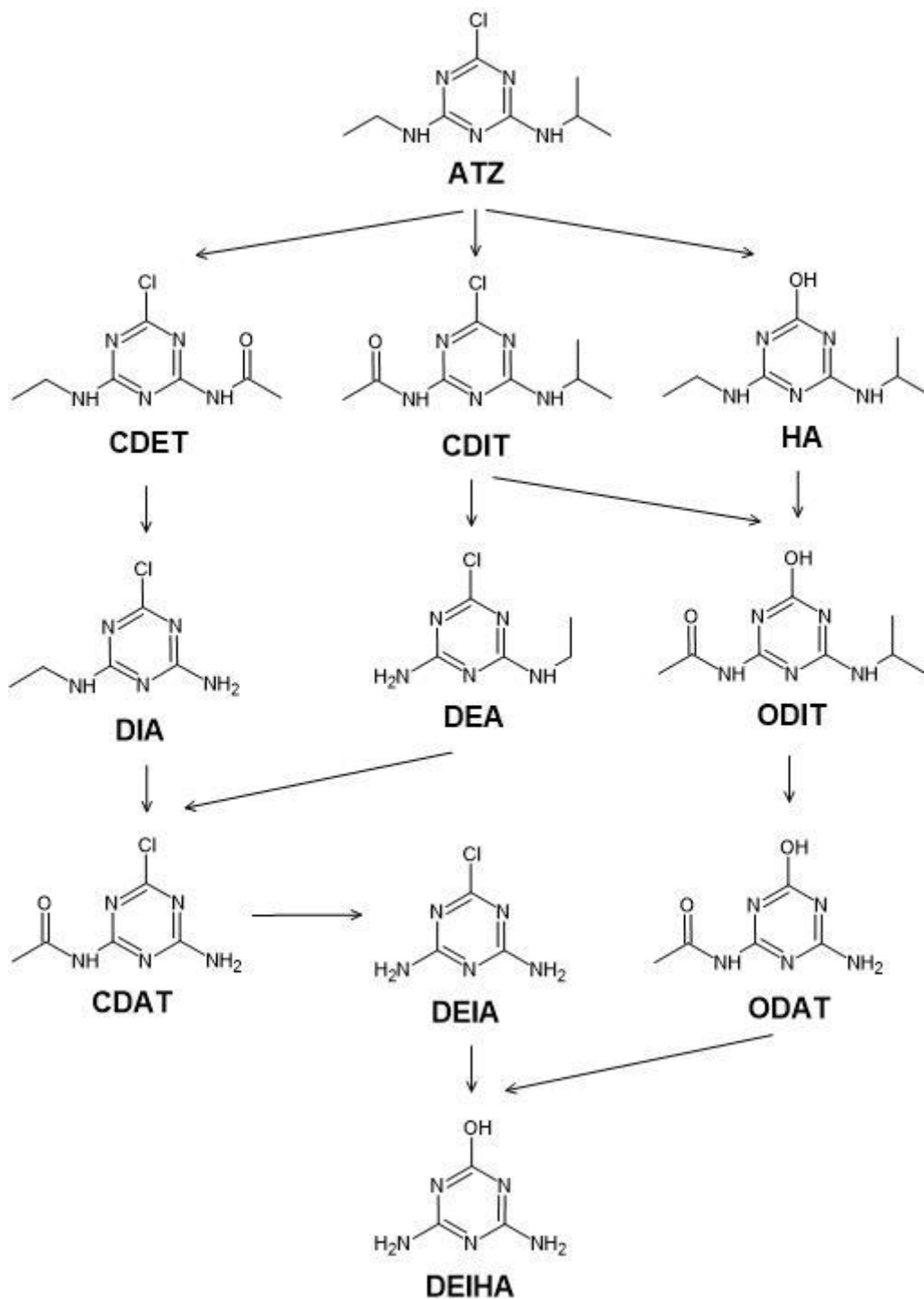


Figura A4 – Rota de degradação da ATZ pelo processo de foto-fenton e seus subprodutos (Adaptado de Arnold, Hickey e Harris, 1995).

## APÊNDICE B – Curvas Padrões

**APÊNDICE B1 – Valores de referência para curva de calibração de peróxido de hidrogênio residual.**

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mgL <sup>-1</sup> )	Absorbância			Abs (média)
150	0,694	0,704	0,692	0,696 (± 0,0052)
75	0,338	0,337	0,336	0,337 (± 0,0008)
50	0,218	0,222	0,219	0,219 (± 0,0017)
25	0,080	0,078	0,079	0,079 (± 0,0008)
10	0,046	0,047	0,049	0,047 (± 0,0012)

\*Os valores entre parêntesis indicam a o desvio-padrão das medidas da triplicata.

**APÊNDICE B2 – Curva Padrão para quantificação do peróxido de hidrogênio.**

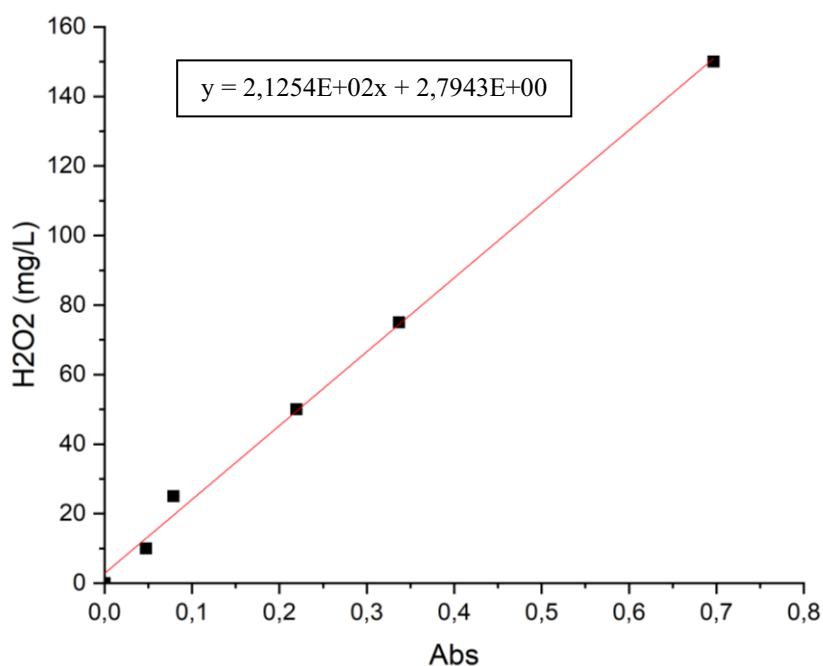


Figura B2 – Curva Padrão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### APÊNDICE B3 – Cromatograma da ATZ.

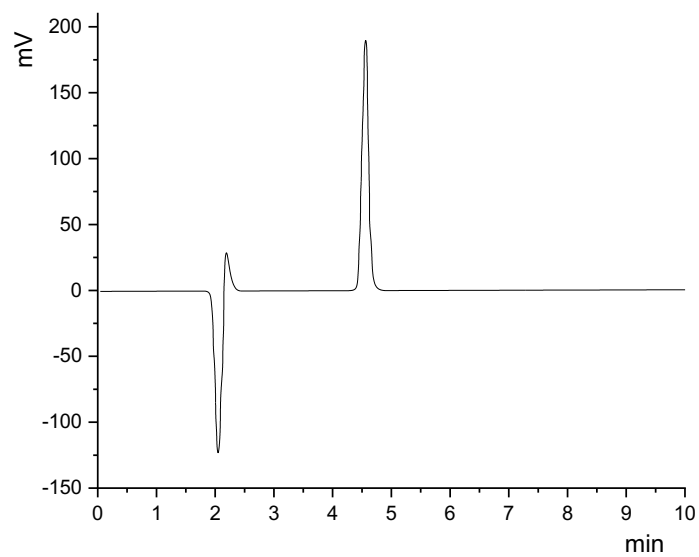


Figura B3 – Cromatograma da ATZ a 20 mgL<sup>-1</sup>.

### APÊNDICE B4 – Curva Padrão para quantificação da atrazina.

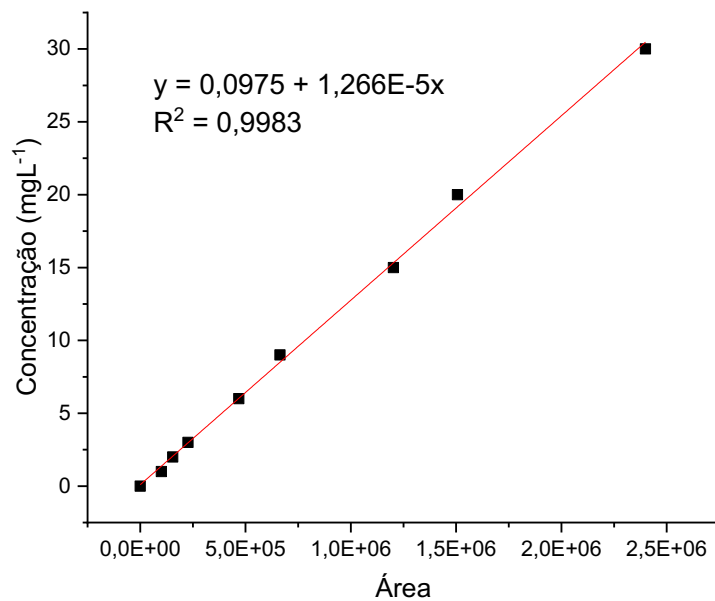


Figura B4 – Curva Padrão de ATZ.



**APÊNDICE C – Distribuição dos Resíduos com relação ao Valor Predito  
para as respostas do DCC**

**APÊNDICE C1 – Distribuição do Resíduo para a Resposta de Porcentagem de Remoção  
de ATZ**

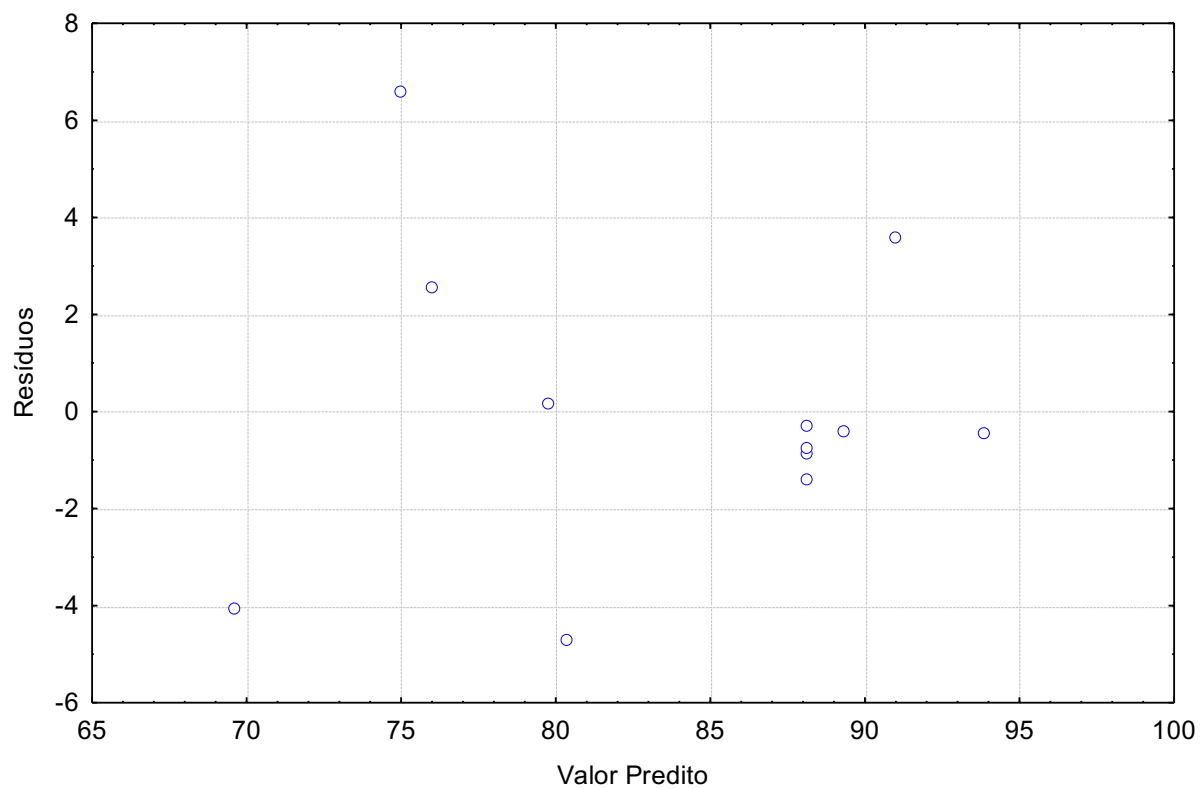


Figura C1 – Resíduo versus valor predito para porcentagem de remoção da ATZ.

## APÊNDICE C2 – Distribuição do Resíduo para a porcentagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual

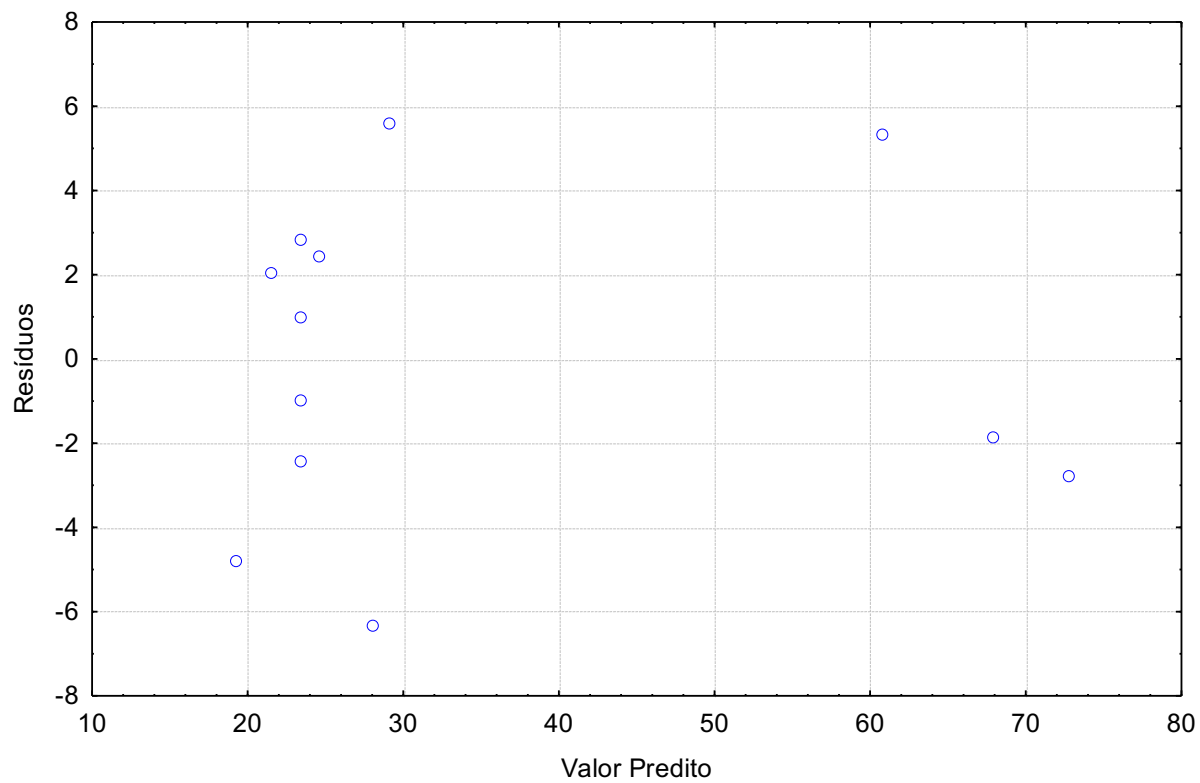


Figura C2 – Resíduo versus valor predito para porcentagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual.