



Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Curso Bacharelado em Química Industrial e
Licenciatura em Química
Departamento de Química – COQUI



CRISTIANE KALINKE
DIOGO MAURICIO BETIOLO

DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA PROVENIENTE DE
LABORATÓRIO DE ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS
UTILIZANDO OS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

Pato Branco, 2011

CRISTIANE KALINKE
DIOGO MAURICIO BETIOLO

**DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA PROVENIENTE DE
LABORATÓRIO DE ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS
UTILIZANDO OS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON**

Trabalho de Conclusão de Curso como
requisito parcial para a conclusão do Curso
Bacharelado em Química Industrial –
habilitação bacharelado da UTFPR –
Campus Pato Branco.

Professor Orientador: Dr. Márcio Barreto
Rodrigues

Professor Co-orientador: Dr. Péricles Inácio
Khalaf

Pato Branco, 2011

FOLHA DE APROVAÇÃO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por nos conceder mais essa vitória e por nos amar especialmente.

Aos nossos pais, pelo apoio e compreensão em todas nossas decisões.

Aos amigos, que se fizeram presentes nesta caminhada e pelos bons momentos proporcionados.

A todos que de alguma forma deixaram sua contribuição em relação aos mais diversos momentos vivenciados.

E principalmente aos orientadores: Prof^o Dr. Marcio Barreto Rodrigues e Prof^o. Dr. Péricles Inácio Khalaf, que aceitaram nos orientar nesta atividade, pela amizade e auxílios prestados.

RESUMO

KALINKE, Cristiane; BETIOLO, Diogo Mauricio. Degradação de Atrazina Proveniente de Laboratório de Análises Cromatográficas Utilizando os Processos Fenton e Foto-Fenton. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

Este trabalho apresenta um estudo de avaliação da degradação da atrazina por processos oxidativos avançados (POAs), defensivo agrícola, de alto risco a saúde humana e ao meio ambiente em geral. O presente estudo foi desenvolvido no Laboratório de Análises Cromatográficas da Central de Análises, localizado em Pato Branco – PR, campus da UTFPR. A atrazina estudada foi proveniente das análises cromatográficas acumulada em função da rotina do laboratório. A concentração do contaminante encontrada foi de $19 \mu\text{g.L}^{-1}$, valor muito superior ao permitido pela legislação brasileira (Portaria nº 1469 de Dezembro de 2000, do Ministério da Saúde) em vigor, que é de $2 \mu\text{g.L}^{-1}$, desta forma, para que seu lançamento possa ser feito em corpos receptores justifica-se um tratamento prévio. Na tentativa de desenvolver uma metodologia eficiente para a degradação da atrazina e seus intermediários, utilizaram-se os POAs Fenton e foto-Fenton com um reator em batelada com capacidade para 500 mL de amostra com controle de temperatura, agitação e fonte de irradiação de 125 watts de capacidade. Os resultados obtidos comprovaram que os POAs se mostraram capazes de degradar a molécula de atrazina. No entanto a formação de subprodutos foi verificada pela presença de picos cromatográficos adicionais em tempos de retenção inferiores ao da atrazina, sugerindo a formação de subprodutos intermediários de natureza aromática e não aromática oriundas do processo de fotodegradação.

Palavras-chave: Degradação. Atrazina. Processos Oxidativos Avançados.

ABSTRACTS

KALINKE, Cristiane; BETIOLO, Diogo Mauricio. Degradation of atrazine from laboratories chromatographic using fenton and photo-fenton processes. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

This work presents an evaluation study of the degradation of atrazine by advanced oxidation processes (AOPs), pesticides, high-risk human health and the environment in general. This study was conducted at the Laboratório de Análises Cromatográficas da Central de Análises, located in Pato Branco – PR, UTFPR campus. Atrazine has been studied from the chromatographic analysis according to the accumulated routine laboratory. The concentration of the contaminant found was a $19 \mu\text{g.L}^{-1}$, much higher than the value allowed by Brazilian legislation (Ordinance N° 1469 of December 2000, the Ministry of Health) in place, which is a $2 \mu\text{g.L}^{-1}$, this way, so that its release can be made into receiving bodies is warranted prior treatment. In an attempt to develop an efficient methodology for the degradation of atrazine and its intermediates, we used the POAs Fenton and photo-Fenton with a batch reactor with a capacity of 500 mL of sample with temperature control, agitation and a source of irradiation of 125 watts of capacity. The results obtained proved that the POAs have been shown to degrade atrazine molecule. However the formation of by products was confirmed by additional chromatographic peak retention times lower than that of atrazine, suggesting the formation of intermediate products are aromatic and non aromatic nature coming from the photodegradation process.

Keywords: Degradation. Atrazine. Advanced Oxidation Processes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular da atrazina.	17
Figura 2 – Esquema de degradação da atrazina.....	19
Figura 3 - Reator de degradação do efluente. A esquerda modelo adaptado de Tiburtius <i>et al.</i> (2005), a direita reator confeccionado.	29
Figura 4 – Perfil cromatográfico do efluente contendo atrazina.	33
Figura 5 - Espectro de massas obtido para os picos de t_r 13,4 e 15,3 (superior) e espectro de massas do seu respectivo padrão de referência NIST (inferior), encontrados na amostra sem tratamento.	34
Figura 6 – Esquema de fragmentação da atrazina, formando (a) atraton e (b) hidróxiatrazina.	35
Figura 7 - Espectro de massas obtido para o pico de t_r 14 minutos (superior) e espectro de massas do seu respectivo padrão de referência NIST (inferior) ...	36
Figura 8 - Espectro de massas obtido para o pico de t_r 13,9 minutos (superior) e espectro de massas do seu respectivo padrão de referência NIST (inferior) ...	37
Figura 9 - Espectro de massas obtido para o pico de t_r 12,1 minutos (superior) e espectro de massas do seu respectivo padrão de referência NIST (inferior) ...	38
Figura 10 - Cromatogramas obtidos na análise do padrão (cromatograma superior) e da amostra bruta ou sem tratamento (cromatograma inferior)	40
Figura 11 - Janelas do monitoramento PDA para o padrão de atrazina $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ (janela superior) e amostra bruta (janela inferior)	41
Figura 12 - Análise 1: $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 75 mg.L^{-1} , $[\text{Fe}^{2+}]$ de $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e sem radiação UV.	42
Figura 13 – Análise 2: $[\text{Fe}^{2+}]$ de 15 mg.L^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 75 mg.L^{-1} e sem radiação UV.	43
Figura 14 – Análise 3: $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 150 mg.L^{-1} , $[\text{Fe}^{2+}]$ de $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e sem radiação UV.....	43
Figura 15 - Análise 4: $[\text{Fe}^{2+}]$ de 15 mg.L^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 150 mg.L^{-1} e sem radiação UV.	44
Figura 16 - Análise 5: $[\text{Fe}^{2+}]$ de $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 75 mg.L^{-1} com irradiação UV.	44
Figura 17 – Análise 7: $[\text{Fe}^{2+}]$ de $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 150 mg.L^{-1} e com irradiação UV.....	44

Figura 18 – Esquema proposto para a rota de fragmentação de atrazina por POAs.....	45
Figura 19 – Janela do PDA mostrando o cromatograma de pico intermediário não-aromático e seu respectivo espectro de varredura UV-VIS.....	46
Figura 20 - Espectro de varredura UV-Vis correspondente ao pico de $t_r = 2,25$ minutos.....	47
Figura 21 - Janela do PDA mostrando o cromatograma de pico intermediário aromático e seu respectivo espectro de varredura UV-VIS.....	47
Figura 22 – Espectro de varredura UV-Vis correspondente ao pico de $t_r = 4,09$ minutos.....	48
Figura 23 – Análise 6: $[Fe^{2+}]$ de 15 mg.L^{-1} , $[H_2O_2]$ de 75 mg.L^{-1} e com irradiação UV.	49
Figura 24 - Análise 8: $[Fe^{2+}]$ de 15 mg.L^{-1} , $[H_2O_2]$ de 150 mg.L^{-1} e com irradiação UV.....	49
Figura 25 - Gráfico de pareto para avaliação da significância dos fatores experimentais estudados. Os fatores que excedem a linha vertical azul são considerados significativos.....	51
Figura 26 - Gráfico de pareto para a avaliação da significância dos fatores experimentais H_2O_2 e Fe.....	52
Figura 27 - Gráfico de pareto para a avaliação da significância dos fatores experimentais radiação e H_2O_2	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da atrazina.	18
Tabela 2 - Potencial de alguns oxidantes comuns.	21
Tabela 3 - Sistemas de Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	22
Tabela 4 – Planejamento fatorial para degradação de atrazina	30
Tabela 5 - Caracterização espectrométrica de água residuária derivada da rotina de análise cromatográfica	35
Tabela 6 – Efeitos estimados para a área de pico de compostos intermediários de atrazina.....	50

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIACIONES E ACRINOMOS

•OH	Radical hidroxila
ATZ	Atrazina
CDET	4-acetoamido-2-cloro-6-etilamino-s-triazina
CDIT	4-acetoamido-2-cloro-6-isopropilalamino-s-triazina
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DEA	Deetilatrazina
DEDIA	Deetilisopropilatrazina
DIA	Deisopropilatrazina
DQO	Demanda Química de Oxigênio
Fe	Ferro
GC-MS	“Gas chromatography - mass spectrometry”
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
k	Constante de velocidade da reação
MS	Ministério da Saúde
PDA	Photodiode Array
pH	Potencial hidrogeniônico
POA's	Processos Oxidativos Avançados
POAs	Processos Oxidativos Avançados
PVC	Cloreto de Poli Vinil
RT	Tempo de retenção
US	Ultrassom
UV	Ultra-violeta
V	Volts
W	Watts

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1 AGROTÓXICOS E O MEIO AMBIENTE	16
3.2 PADRÕES DE QUALIDADE - LEGISLAÇÃO	17
3.3 A ATRAZINA	17
3.3.1 Degradação da Atrazina.....	18
3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS – POAS.....	20
3.4.1 Processo Fenton	22
3.4.2 Processo foto-Fenton ($H_2O_2/ Fe^{2+}/UV$)	26
4 METODOLOGIA	29
4.1 MONTAGEM DO REATOR DE DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE.....	29
4.2 PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE.....	30
4.3 CONTROLE ANALÍTICO.....	31
4.3.1 Determinação Cromatográfica de Atrazina.....	31
4.3.1.1 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas	31
4.3.1.2 Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detector de arranjo de diodos.....	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO EFLUENTE	32
5.1.1 Cromatografia gasosa acoplada e espectrometria de massas	32
5.1.2 Cromatografia Líquida de Alta eficiência acoplada a detector de arranjo de diodos.....	39
5.2 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA`S).....	42
5.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA	50
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	53
REFERÊNCIAS	54
ANEXOS	59
ANEXO A – REATOR DE DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA	60

1 INTRODUÇÃO

Com a crescente conscientização relacionada à poluição do meio ambiente cresce também a preocupação em não gerar resíduos ou gerar menores quantidades com o objetivo de evitar ou atenuar os danos aos ecossistemas. Embora gerem resíduos em menor quantidade, as empresas, instituições de ensino e pesquisa e as prestadoras de serviço em geral também tem sido alvo de freqüente fiscalização em função da variedade e complexidade dos resíduos gerados em suas atividades.

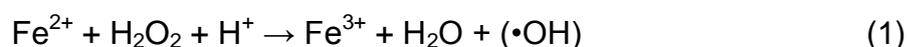
A legislação ambiental no Brasil vem sendo aprimorada a cada dia e junto a ela deve-se aprimorar os processos de tratamento para que seja possível e viável a sua implantação.

A utilização dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) ganha espaço na ciência de degradação de poluentes e engenharia sanitária como uma das técnicas mais promissoras do momento, diversos trabalhos tem sido publicados com as mais diversas finalidades, avaliando e indicando o melhor processo para cada poluente. No entanto, há muito a ser pesquisado nessa área que surgiu a menos de quarenta anos e é isso que move as diversas atividades realizadas na área. Além disso, o seu baixo custo incentiva ainda mais a pesquisa quando comparado com processos de degradação de poluentes atuais.

Dos POAs trabalhados hoje os que mais se destacam são a fotocatalise heterogênea com o dióxido de titânio (TiO_2 , anatase), óxido de zinco (ZnO), e o processo Fenton que utiliza ferro (Fe^{2+}) ou ferro zero na reação de oxidação dos compostos poluentes. Esses processos se caracterizam pela geração de espécies altamente reativas de alto potencial de degradação.

O processo Fenton teve sua origem datada em 1881 quando Fenton (Henry John Horstman Fenton) publicou uma breve descrição das propriedades oxidantes de uma mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos (FREITAS, 2006). Esta mistura tornou-se conhecida como *reagente de Fenton* e a reação ficou conhecida como reação de *Fenton*. Inicialmente, Fenton aplicou esta reação para oxidar ácidos orgânicos como os ácidos fórmico, glicólico, láctico, tartárico, málico, sacárico, glicérico, benzóico, pícrico, dihidroxitartarico, dihidroximaleico e acetilenodicarboxílico (FREITAS, 2006).

Na ausência de sais ferrosos, a degradação de peróxido de hidrogênio procede, mas a uma velocidade muito lenta, com pouca ou quase nenhuma oxidação dos ácidos orgânicos. Mais tarde, estudando a decomposição de peróxido de hidrogênio, Cross *et al* (1893) verificaram que a cinética de decomposição era intensificada quando executada em presença de ácidos orgânicos. Em 1934, Haber e Weiss sugeriram que na decomposição de peróxido de hidrogênio, catalisada por sais de ferro, o radical hidroxila é formado como intermediário ativo via oxidação de íons ferrosos por peróxido de hidrogênio. A reação é apresentada a seguir, reação (1).



A formação do radical hidroxila foi confirmada por Baxendale e Wilson (1957). Mostrando que os reagentes de Fenton iniciam e catalisam a polimerização de olefinas via adição de radical hidroxila à dupla ligação.

Diversos outros íons metálicos apresentaram, em estados de oxidação menores, características do *reagente de Fenton* (por exemplo. Fe(II), Cu(I), Ti(III), Cr(II), Co(II), entre outros) (FREITAS, 2006).

Rodríguez *et al* (2002), ao estudar a degradação de fenol e nitrobenzeno em meio aquoso usando uma combinação de Fe(III) e luz UV, verificaram que a degradação ocorre de modo muito eficiente e apresenta cinética de primeira ordem.

O fenol é um subproduto esperado da reação de degradação da atrazina, devido ao seu anel aromático presente na molécula. Canton e Esplugas (2003) observaram que a mineralização de fenol é mais rápida com o sistema $\text{O}_3/\text{UV}/\text{Fe}^{3+}$ em relação a uma simples ozonólise.

De Laat *et al* (1999) relataram que o processo foto-Fenton é mais eficiente na mineralização de atrazina e acetona quando comparado a outros POAs ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$). É esperada a presença de cor em algum momento do tratamento, por menor que seja ela, isso pode vir a afetar a degradação, devido à absorção de fótons pelos semicondutores.

Hsueh *et al* (2005), ao estudar a descoloração de corantes, verificaram que os processos Fenton e foto-Fenton são eficientes na remoção de cor e que

a alta concentração de peróxido de hidrogênio pode reduzir a eficiência do processo.

Meric (2003) encontrou resultados semelhantes em suas pesquisas com outros corantes. Desta forma, há uma quantidade limite a ser utilizada para o peróxido de hidrogênio mesmo que ele seja um excelente auxiliar na formação de radicais hidroxilas.

A utilização do peróxido de hidrogênio como um oxidante apresenta muitas vantagens em comparação a outros métodos químicos ou fotoquímicos de tratamento de água: é barato, tem estabilidade térmica, tem solubilidade infinita em água, não tem problema de transferência de massa como acontece com gases, gera dois radicais hidroxila para cada molécula de H_2O_2 fotolisada, pode ser estocado no local, os procedimentos de operação são simples e envolvem investimentos de capital mínimos. Como desvantagens, têm-se que a taxa de oxidação química do contaminante é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxila e, nos casos onde os substratos orgânicos absorvem radiação, ocorre uma diminuição no aproveitamento dos fótons emitidos pela fonte luminosa (TEIXEIRA; JARDIM, 2007).

Este trabalho tem como objetivo a degradação de atrazina, resíduo gerado pelo laboratório de análises cromatográficas (Central de Análise), localizada na rodovia PR 183, Km 01, Via do Conhecimento, pelos POAs, sendo eles: o processo Fenton utilizando ferro (Fe^{2+}) em solução e H_2O_2 e o processo Foto-Fenton que utiliza ferro (Fe^{2+}), H_2O_2 e radiação UV. Isso porque, segundo a literatura pesquisada, esses processos quando aplicados em separados não possuem uma resposta significativa, apesar de degradarem os compostos exigem um tempo muito grande aumentando seu custo benefício. Desta forma estes processos foram escolhidos como forma mais eficaz de degradação tendo como base o exposto anteriormente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliação da potencialidade de POAs isolados/combinados para a remediação de compostos de Atrazina proveniente de análises laboratoriais cromatográficas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implementar metodologias analíticas orientadas à caracterização das amostras contendo atrazina e ao controle dos processos de degradação;
- Coletar e caracterizar amostras de efluente laboratorial;
- Otimizar técnicas e processos de tratamento envolvendo POAs ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ processos foto-Fenton);
- Realizar estudos de degradação de amostras de efluente contendo atrazina;
- Avaliar a eficiência dos processos aplicados em termos de seu efeito sobre a biodegradabilidade e a toxicidade da atrazina e seu produtos;
- Comparar a qualidade do efluente tratado e não tratado em atendimento à legislação vigente.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 AGROTÓXICOS E O MEIO AMBIENTE

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Como resultado de uma crescente conscientização deste problema, novas normas e legislações cada vez mais restritivas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental (LUCAS *et al.*, 2008).

A utilização de uma classe especial de agrotóxicos (herbicidas) para garantir melhor produção nas lavouras tem atingido níveis extraordinariamente altos. Esses produtos movimentam bilhões de dólares todos os anos em todo o mundo. Essa realidade faz com que se torne praticamente impossível competir com o crescente mercado agrícola internacional sem que se faça uso desses agentes químicos (TROVÓ *et al.*, 2005).

O grande problema na utilização de herbicidas está relacionado à questão ambiental, pois, pelo fato da maioria apresentar baixa adsorção em solo, chegam a apresentar altos potenciais de lixiviação. Podem ainda apresentar baixa atividade microbiológica, o que os conduzem a serem potenciais contaminantes de águas superficiais (AMARANTE JR. *et al.*, 2002).

Chegando à superfície das águas esses agentes químicos podem vir a contaminar as comunidades que dela se beneficiam através da pesca, na lavagem de utensílios domésticos e até mesmo na utilização para o cozimento de alimentos (COSTA *et al.*, 2007).

Segundo Lagaly (2001), pesticidas e fertilizantes químicos são considerados uma das maiores fontes de contaminação de água potável nos países em desenvolvimento, devido à aplicação de doses elevadas e muitas vezes desnecessárias destes compostos sobre plantas e solo, e também devido ao cultivo em locais próximos a mananciais ou em áreas de recarga do lençol freático.

A atrazina é um dos herbicidas mais utilizados em todo o mundo e tem sido detectada em elevadas concentrações tanto em águas superficiais quanto subterrâneas (LUDOVICE *et al.*, 2003).

3.2 PADRÕES DE QUALIDADE - LEGISLAÇÃO

Segundo a portaria n° 1469 de Dezembro de 2000, do Ministério da Saúde, que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, a concentração de atrazina (Art. 14) não pode ser superior a 2 $\mu\text{g L}^{-1}$, a portaria n° 518 de março de 2004 e a Resolução n° 357 de março de 2005 também estabelecem o mesmo valor como padrão para lançamento e classificação das águas doces (MS, 2000; MS, 2004; MS, 2005).

3.3 A ATRAZINA

A atrazina de nome oficial 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina e massa molecular de 215,68 g.mol^{-1} , Figura 1, é um herbicida seletivo utilizado no controle pré e pós-emergente de ervas daninhas, principalmente em culturas de milho, cana-de-açúcar e sorgo (OUTURAN *et al.*, 2009).

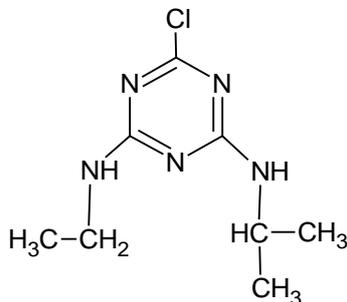


Figura 1 - Estrutura molecular da atrazina.

Fonte: Adaptado de Oturan *et al* (2009).

A atrazina pertence à família das s-triazinas, na qual se incluem os compostos que apresentam na sua estrutura química um anel aromático hexamérico, simétrico, constituído por três átomos de carbono e três átomos de azoto em posições alternadas.

Os herbicidas da família das s-triazinas subdividem-se em três grupos: clorotriazinas, metiltiotriazinas e metoxitriazinas. Esta classificação é feita de acordo com o grupo substituinte da posição 2 do anel que poderá ser um cloro (Cl) (clorotriazinas), um grupo SCH₃ (metiltiotriazinas) ou OCH₃

(metoxitriazinas). Na molécula da atrazina o grupo substituinte é um Cl, o que leva à inclusão deste herbicida no grupo das clorotriazinas (BIRADAR; RAYBURN, 1995).

A atrazina é um composto polar, fracamente básico e sua estabilidade pode ser explicada pela configuração eletrônica de seu anel heterocíclico. A Tabela 1 apresenta a composição físico-química da atrazina.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da atrazina.

Nome Comum	P.F. (°C)	Solubilidade (H ₂ O) a 20-25°C (mg L ⁻¹)	Pressão de vapor a 20°C (mPa)	pK _a 21°C	Densidade (g cm ⁻³)
atrazina	175-177	33	0,04	1,7	1,187

Fonte: Javaroni, Landgraf e Rezende, 1999.

A atrazina atua por inibição da fotossíntese, as plantas sensíveis à atrazina sofrem clorose (amarelecimento das folhas) a qual conduz à necrose dos tecidos (PRADE *et al.*, 1998).

Este herbicida está ainda classificado como um agente tóxico, um desregulador hormonal e um agente carcinogênico da classe C, na qual estão incluídos compostos potencialmente cancerígenos para o homem (BIRADAR; RAYBURN, 1995).

3.3.1 Degradação da Atrazina

A atrazina é uma substância de difícil biodegradação, e por este motivo, há a necessidade de utilização de POAs mais eficientes, como por exemplo, aqueles onde haja produção de radicais hidroxila (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

A transformação de poluentes orgânicos por POAs tem como vantagem o fato de destruí-los e não somente transferi-los de fase (TEIXEIRA; JARDIM, 2004), como nos processos adsortivos.

Estudos realizados por Acero *et al* (2000), comprovam que na degradação da atrazina via processo quem envolvem radicais hidroxila há a formação de uma série de sub-produtos, sendo os principais: Hidróxiatrazina (HA), Deisopropilatrazina (DIA), Deetilatraxina (DEA), Deetilisopropilatrazina

(DEDIA), 4-acetoamido-2-cloro-6-etilamino-s-triazina (CDET), 4-acetoamido-2-cloro-6-isopropilamino-s-triazina (CDIT), entre outros. A Figura 2 demonstra esquematicamente a formação de alguns subprodutos, mediante a degradação da atrazina.

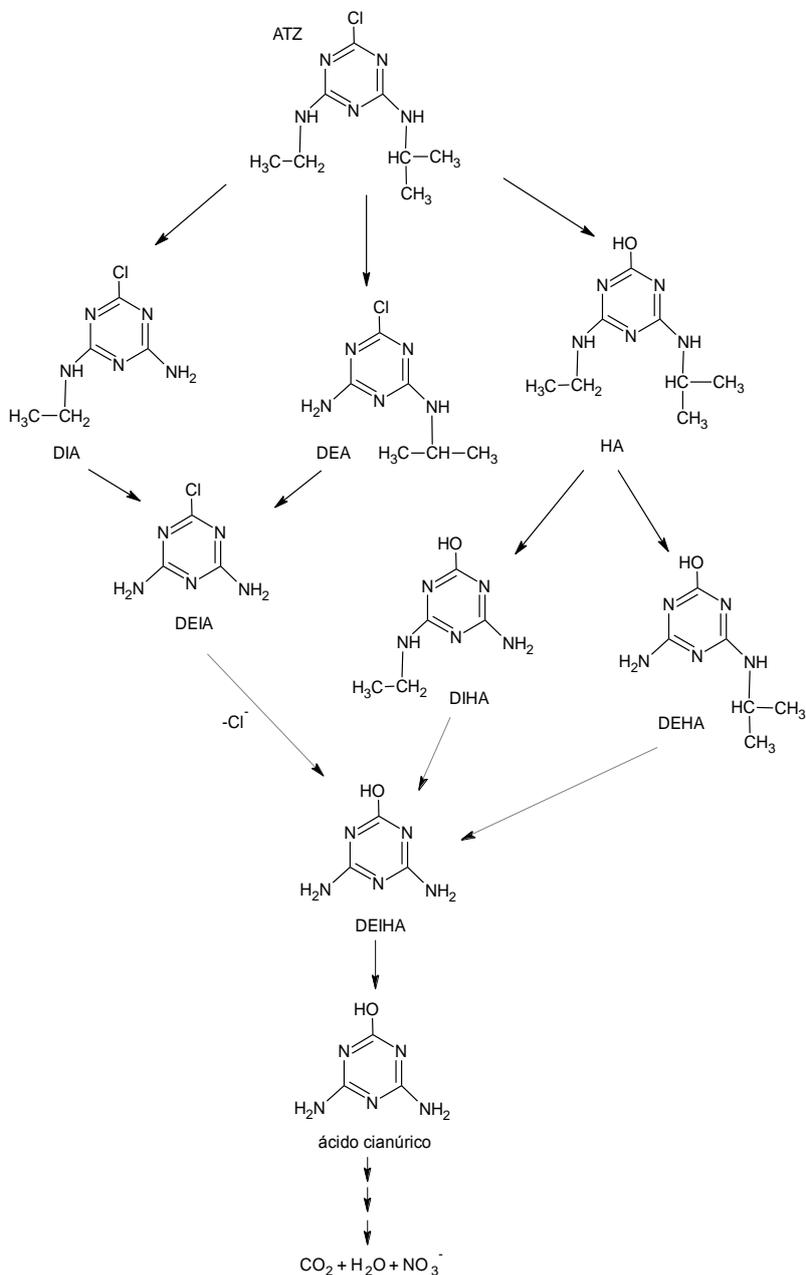


Figura 2 – Esquema de degradação da atrazina

Fonte: Oturan *et al* (2009).

3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS – POAS

Os tratamentos químicos têm sido investigados para vários tipos de efluentes, principalmente para tratamentos de resíduos resistentes à degradação biológica. Dentro do variado conjunto de alternativas químicas a cloração pode ser destacada com bastante mérito, principalmente em função da sua utilidade como agente de desinfecção. O maior avanço histórico na desinfecção das águas foi sem dúvida a introdução de cloro como hipoclorito de sódio. O cloro, adicionado em concentrações de 1 a 3 ppm, é atualmente largamente utilizado para desinfetar os suprimentos de água potável e de piscinas. Este tem sido o fator mais importante na prevenção da transmissão de doenças originadas da água. Contudo, a cloração de água doce pode causar a formação de trihalometanos (THM), tais como o clorofórmio, CHCl_3 e outras formas cloradas (SANTOS; KONDO, 2006).

Atualmente, os POAs são reconhecidos como uma das mais eficazes alternativas para a degradação de substratos de relevância ambiental. Os POAs são baseados na geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes, em tempos relativamente pequenos. Esses radicais podem ser formados por vários processos que podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida, além de poderem estar ou não sob irradiação (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

O alto potencial de oxidação do radical hidroxila ($E^0 = + 2,8 \text{ V}$), permite o ataque a substâncias orgânicas, subtraindo dela átomos de hidrogênio e adicionando-se às duplas ligações. A Tabela 2 apresenta o potencial de alguns agentes oxidantes comuns, dentre os quais se encontra o radical hidroxila.

Tabela 2 - Potencial de alguns oxidantes comuns.

Espécie	Potencial de Oxidação (volt)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: Teixeira e Jardim, 2004.

Segundo Freire (2006), o radical $\bullet\text{OH}$ possui tempo de meia-vida na ordem de ns a μs , sendo capaz de oxidar uma ampla gama de compostos orgânicos, ou seja, são relativamente pouco seletivos. Outra característica dos radicais hidroxila que os tornam muito eficientes para degradar compostos poluentes, é a sua rápida cinética de reação, para compostos orgânicos aromáticos observam-se constantes (k) entre 10^6 e 10^{10} $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

De uma maneira geral, o radical $\bullet\text{OH}$ pode oxidar compostos orgânicos e inorgânicos, via três mecanismos diferentes baseados em transferência de elétrons, abstração de hidrogênio ou adição eletrofílica. Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, sonólise, eletroquímica, radiação ultravioleta (UV), fotólise, fotocatalise, fenton, etc.

Dentre estes diferentes métodos, os processos fotoquímicos (homogêneos ou heterogêneos) têm recebido grande atenção nas últimas décadas, principalmente por apresentarem uma alta eficiência na degradação de compostos poluentes.

Os processos, O_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}/\text{UV}$ (pressão reduzida) e fotocatalise heterogênea estão entre os mais empregados em vários estudos sobre a oxidação de compostos orgânicos recalcitrantes aos métodos convencionais de tratamento aplicados, na Tabela 3 são apresentados os principais sistemas de POAs.

Tabela 3 - Sistemas de Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Sistema	Com Irradiação	Sem Irradiação
Homogêneos	H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂
	Feixe de Elétrons	O ₃ /OH ⁻
	US	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)
	H ₂ O ₂ /US	
	UV/US	
	O ₃ /UV	
Heterogêneos	TiO ₂ /O ₂ /UV	Elétro-Fenton
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	

Fonte: Huang *et al*, 1993.

Teixeira e Jardim (2004), em seus estudos, citam os seguintes benefícios dos POAs:

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- São muito usados para compostos refratários a outros tratamentos;
- Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados com outros processos (pré e pós tratamento);
- Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- Geralmente não necessitam um pós tratamento ou disposição final;
- Tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- Possibilitam tratamento *in situ*.

3.4.1 Processo Fenton

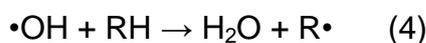
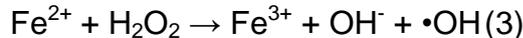
No processo oxidativo avançado H₂O₂/UV, uma lâmpada de radiação ultravioleta de alta intensidade é usada para emitir radiação à solução aquosa contendo poluentes. Peróxido de hidrogênio é adicionado, sendo fotolisado pela radiação ultravioleta incidente para geração de radicais hidroxilas (•OH), de acordo com a reação 2 (ARAÚJO, 2002):



Se o processo ocorre até sua conclusão, os produtos finais são principalmente dióxido de carbono e água, com pequenas quantidades de íons cloreto, nitrato ou sulfato, dependendo dos contaminantes orgânicos, e significa que um tratamento secundário ou disposição de resíduos não são requeridos (ARAÚJO, 2002). Em certas aplicações, catalisadores fotoativos e não-tóxicos são adicionados para aumentar significativamente o desempenho do sistema (XU, 2001).

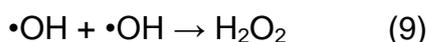
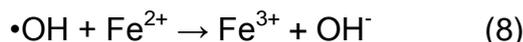
O peróxido de hidrogênio pode produzir radicais hidroxila em processo utilizando íon ferro (Fe^{2+}) em meio ácido. Neste caso, tem-se o chamado reagente de Fenton (CHEN *et al.*, 2001 *apud* Fenton, 1984).

O mecanismo básico de tratamento por Fenton é tradicionalmente atribuído à oxidação por radicais e coagulação química¹ de compostos orgânicos. Se peróxido de hidrogênio é adicionado a um sistema contendo um substrato orgânico (RH) em meio ácido e com excesso de íons ferroso, uma complexa reação de redox ocorrerá (SZPYRKOWICZ *et al.*, 2001, *apud* WALLING e KATO, 1971; ARAÚJO, 2002):



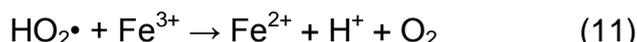
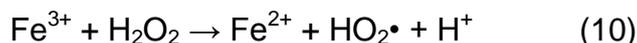
Os íons Fe^{2+} reagem com o peróxido de hidrogênio para gerar radicais $\cdot\text{OH}$ (3), os quais então reagem com os poluentes orgânicos RH, causando sua decomposição química.

Outras reações competitivas que podem também ocorrer são mostradas abaixo (ARAÚJO, 2002):



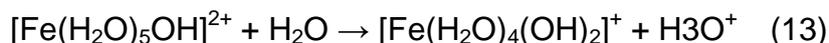
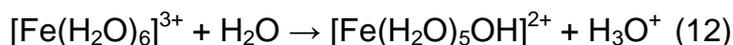
¹A coagulação anula as forças de repulsão entre as partículas coloidais, por meio de mecanismos de ligação e adsorção na superfície da partícula coloidal, pela adição de agentes químicos, denominados de eletrólitos (CPRH, 2001).

A decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é também catalisada pelo íon Fe^{3+} . Neste processo, o peróxido é decomposto a moléculas de água (H_2O) e oxigênio (O_2), e uma concentração estacionária de Fe^{2+} é mantida durante a decomposição, como mostrada nas equações (10) e (11) (ARAÚJO, 2002):

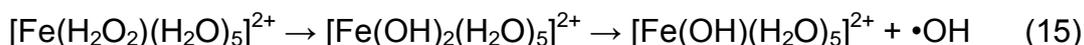
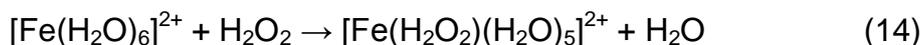


A velocidade inicial de remoção de poluentes orgânicos pelo reagente $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ é muito menor do que a do reagente $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, provavelmente devido à menor reatividade do Fe^{3+} em relação ao H_2O_2 .

O processo de coagulação, que ocorre simultaneamente à oxidação, envolve a formação de complexos de ferro (ARAÚJO, 2002):



O mecanismo de reação do processo Fenton é muito discutido e é um assunto ainda bastante controverso. Propôs-se que as etapas de reação passam pela formação de um complexo de ferro intermediário (BOSSMANN *et al.*, 1998):



Há correntemente um questionamento se a oxidação pelo reagente de Fenton é causada mais por espécies tais como $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ do que pelos radicais hidroxila, sendo que até o momento não se obteve evidências conclusivas.

O ferro atua como catalisador, sendo o íon ferroso regenerado pela reação do íon férrico com H_2O_2 , embora este processo seja relativamente lento, ocasionando a presença de ferro na forma de Fe^{3+} , em sua maioria (ARAÚJO, 2002).

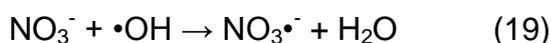
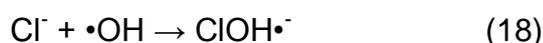
A eficiência do processo Fenton depende profundamente de fatores tais como pH da solução, quantidade de peróxido de hidrogênio adicionada e dosagem de íon ferroso.

O Reagente de Fenton é mais efetivo a pH entre 2,0 e 4,0 com um pH ótimo de aproximadamente 3,0 (AHN *et al.*, 2001; SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1996; SZPYRKOWIC *et al.*, 2001; APLIN; WAITE, 2000; HERRERA *et al.*, 2000).

SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, (1996) explica que o sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}_2$ tem uma atividade catalítica máxima a pH entre 2,8 e 3,0. Um decréscimo no pH reduz essa atividade catalítica, sendo que a baixos pH, a complexação do Fe^{3+} com H_2O_2 (mostrada na equação 10) é inibida.

Em pH elevado, flocos e precipitados de ferro podem se formar. A inatividade do reagente de Fenton a pH maiores que 4 pode ocorrer devido a três fatores: decomposição mais rápida de H_2O_2 em água e oxigênio; ou a ausência de produção de radicais hidroxila pela reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 nesta região de pH (APLIN; WAITE, 2000).

A presença de certos íons tais como carbonatos e ânions de ácidos utilizados para acidificar efluentes, podem prejudicar a atuação do radical $\bullet\text{OH}$ e estes íons, como pode ser visto nas equações abaixo (GALINDO *et al.*, 2001):



Excessos de peróxido de hidrogênio também contribuem para o “seqüestro” dos radicais hidroxila, ocorrendo reação entre o radical $\bullet\text{OH}$ e o H_2O_2 , reduzindo a eficiência de degradação do poluente, segundo a equação abaixo (BALANOSKY *et al.*, 2000; HERRERA *et al.*, 2000; GALINDO *et al.*, 2001).



O reagente de Fenton é bastante adequado para a oxidação de compostos presentes em águas residuárias que sejam tóxicos ou que inibam o tratamento biológico. Embora ofereça as vantagens de redução de DQO, cor e toxicidade, este processo também possui desvantagens, visto que o mecanismo pode também envolver floculação, e, deste modo, impurezas podem ser transferidas da água para o lodo (em processos industriais). Já o processo H_2O_2/UV não possui este problema, pois o peróxido de hidrogênio é o único reagente químico utilizado, que ao fim é decomposto em oxigênio (SLOKAR; LE MARECHAL, 1998).

3.4.2 Processo foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$)

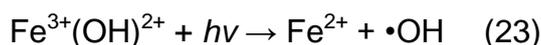
A velocidade de remoção de poluentes orgânicos e a mineralização com os reagentes Fe^{2+}/H_2O_2 e Fe^{3+}/H_2O_2 podem ser consideravelmente aumentada por radiação ultravioleta ou luz visível. Este processo é chamado de foto-Fenton.

Uma pequena quantidade de catalisador contendo Fe^{2+} é adicionada à água, o pH é ajustado para um valor entre 2 e 4, e segue-se um tratamento com radiação.

O aumento das velocidades de reação é provavelmente devido a (SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1996):

- Foto-redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} ;
- Foto-descarboxilação de complexos de carboxilato férrico;
- Fotólise de H_2O_2 .

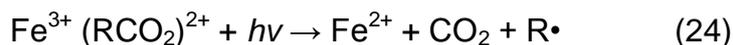
Foto-redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} - a incidência de radiação ultravioleta ao íon $Fe(III)$ hidroxilado $Fe(III)(OH)^{2+}$ e o radical $\bullet OH$:



Esta é uma reação dependente do comprimento de onda da luz, sendo que a geração de Fe^{2+} e o $\bullet OH$ diminui com o aumento do comprimento de onda. Além da produção de radicais hidroxila da eq. (23), tem-se que o íon Fe^{2+}

gerado pode participar da reação de Fenton, gerando radicais •OH adicionais e, portanto, acelerando a remoção dos contaminantes orgânicos.

Foto-descarboxilação de complexos de carboxilato férrico – os íons Fe^{3+} formam complexos estáveis e pares de íons associados com carboxilatos e policarboxilatos (por exemplo, o ânion do ácido oxálico). Estes complexos são fotoquimicamente ativos e geram íons Fe^{2+} quando irradiados, conforme pode ser visto abaixo:



O radical $\text{R}\cdot$ pode sofrer degradação ao reagir com oxigênio (O_2) dissolvido. Os íons Fe^{2+} podem, por sua vez, participar da reação de Fenton, gerando radicais •OH adicionais. Os carboxilatos são formados durante a oxidação fotocatalítica de poluentes orgânicos e, portanto, a foto-descarboxilação, como mostrado na equação (24), geralmente desenvolve um papel importante no tratamento e mineralização de contaminantes orgânicos.

Variáveis que afetam diretamente as taxas de degradação, sendo as mais reportadas:

No processo foto-Fenton, segundo Teixeira e Jardim (2007), a concentração de ferro Fe^{2+} que se obteve melhor resultado foi de 0,1 ppm, isso porque em concentrações maiores a uma queda na absorção dos fótons devido a presença de cor na solução causada principalmente pelos subprodutos gerados na degradação de poluentes impedindo que a reação de Fenton ocorra naturalmente, o que é esperado na degradação da atrazina devido seus subprodutos fenólicos.

Concentração do efluente: em efluentes mais diluídos tem-se uma maior absorção de fótons no semicondutor, no entanto a reação de degradação depende de seus subprodutos serem totalmente degradados, tem sido observado comportamento correspondente a reação de pseudo primeira ordem, o que provoca uma diferença significativa, quando o efluente esta com concentração alta a taxa de reação é máxima e a reação é de ordem zero (ALATON *et al.*, 2002; TEIXEIRA; JARDIM, 2007).

Variáveis como pH, temperatura, força iônica: os processos de foto-reação são sensíveis a pequenas variações destes parâmetros, uma vez que

influenciam grandemente a adsorção da matéria orgânica no semicondutor (CHO *et al.*, 2002; WISZNIOWSKI *et al.*, 2004);

Inorgânicos: na presença de ânions CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , NO_3^- e de cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , exercem influência sobre a taxa de degradação pois podem gerar cor no efluente e além disso formar subprodutos mais difíceis de serem degradados. O tipo de efeito e a magnitude de sua influência dependem de vários fatores inclusive do efluente (WANG *et al.*, 2005). Os íons carbonatos e cloretos retardam o processo de degradação, uma vez que atuam como seqüestradores de radical hidroxila (CHO *et al.*, 2002; WISZNIOWSKI *et al.*, 2004; PERA-TITUS *et al.*, 2004);

Presença de oxigênio e outros agentes oxidantes: de acordo com Sarria *et al.*, (2002), as taxas de degradação fotoquímica de substratos orgânicos são maiores quando há adição de oxigênio ou de várias outras espécies oxidantes (peróxido de hidrogênio, por exemplo).

Geração de produtos característicos de reação: algumas matrizes submetidas ao processo fotocatalítico acabam formando produtos resistentes ao tratamento impedindo assim, a mineralização completa do efluente.

Costa *et al* (2007) evidenciaram a presença, em uma matriz com solução de AT (atrazina) $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e filme de $\text{TiO}_2\text{:Ag}$ (0,15 % Ag) exposta à irradiação UV, a presença de intermediários (dietilatrazina, deisopropilatrazina, hidroxiatrazina e clorodiaminotriazina) onde os mesmos necessitaram de um tempo superior a 24 horas para serem degradados.

4 METODOLOGIA

4.1 MONTAGEM DO REATOR DE DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE

O reator seguiu o modelo descrito na Figura 3, composto por um reservatório em PVC com capacidade para 500 mL, com as seguintes dimensões: tubo externo de 100 mm de diâmetro e 165 mm de altura, tubo interno de 75 mm e 180 mm de altura. Foi revestido por uma camisa em PVC com circulação de água, para refrigeração do sistema com mangueiras de silicone. Para controle da temperatura, também foi acoplado ao reator um termômetro. Um orifício localizado na parte superior do reator facilitou a coleta de amostras, que foram realizadas com uso de uma seringa. Na parte inferior do tubo de 100 mm utilizou-se de uma tampa (100 mm) para suportar o tubo de 75 mm e o de 100 mm, utilizando-se de cola de silicone para a vedação de todo o reator. Na parte superior utilizou-se de uma tampa (75 mm) para suportar a lâmpada e o bocal, com um orifício de 33 mm de diâmetro.

A fonte de UV, para o tratamento foto-Fenton, consistiu de uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, com bulbo protetor de quartzo (diâmetro interno de 30 mm e externo de 33 mm), fixada dentro do reservatório. Todo o sistema foi isolado por uma caixa de madeira (dimensões: altura - 80 cm, largura - 70 cm e profundidade - 60 cm), para maior proteção dos operantes, devido ao uso da radiação UV.

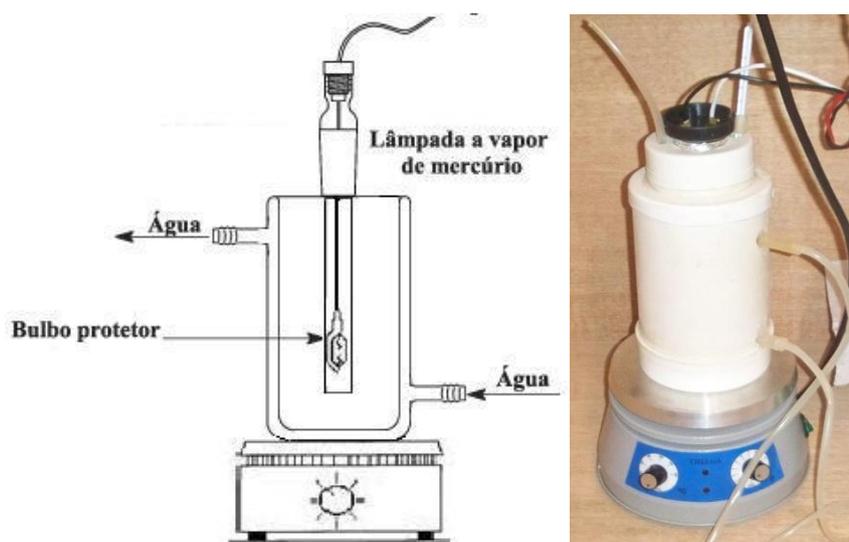


Figura 3 - Reator de degradação do efluente. A esquerda modelo adaptado de Tiburtius *et al.* (2005), a direita reator confeccionado.

4.2 PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE

Os testes para os processos fenton e foto-fenton, basearam-se na metodologia simplificada na Tabela 4. Utilizou-se solução de ferro $15 \mu\text{g.L}^{-1}$ e peróxido de hidrogênio 10 vezes mais concentrada, de acordo com a metodologia imposta por Tiburtius *et al* (2005).

Sendo empregada como metodologia tanto o processo fenton como o foto-fenton, intercalou-se os reagente de ferro e peróxido de hidrogênio com a utilização da lâmpada de mercúrio, a fim de obter o maior número possível de combinações, totalizando 8 testes possíveis (NETO *et al.*, 2010).

Tabela 4 – Planejamento fatorial para degradação de atrazina

Análise	Ferro	Peróxido de Hidrogênio	Radiação UV
01	-	-	-
02	+	-	-
03	-	+	-
04	+	+	-
05	-	-	+
06	+	-	+
07	-	+	+
08	+	+	+

A concentração dos reagentes está baseada nas quantidades máximas para lançamento, de acordo com a resolução n° 357 do CONAMA de 2005. Para o ferro, a resolução prevê que o limite de lançamento é de $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$.

Cada teste teve 30 minutos de duração, decorrido este período foram retiradas alíquotas cujos pHs foram ajustados para $7,0 \pm 0,5$, centrifugadas e filtradas com membrana Millipore $0,45 \mu\text{m}$ sendo então conduzidas para análises cromatográficas, visando a detecção qualitativa e quantitativa de atrazina. A correção do pH e a filtração foi promovida com o objetivo de interromper as reações radicalares pela precipitação e remoção do ferro disponível em solução.

4.3 CONTROLE ANALÍTICO

4.3.1 Determinação Cromatográfica de Atrazina

4.3.1.1 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

Extrato a base de éter etílico contendo os analitos de interesse (atrazina) foram obtidos a partir de amostras homogeneizadas do efluente em estudo, tendo sido realizado três extrações sucessivas de 30 mL de éter para 90 mL de amostra. Os extratos foram reunidos, concentrados e uma alíquota foi injetada segundo as condições descritas abaixo.

As determinações foram efetuadas utilizando-se um GC-MS modelo MS 210 marca Varian, equipado com injetor tipo “split/splitless” a 260 °C. Os analitos foram separados em uma coluna capilar DB-5MS (30 m x 0,25 mm) com fase estacionária de 0,25 µm de espessura. A temperatura da interface é de 240 °C e foi utilizado hélio (99,999%) como gás de arraste, com fluxo constante de 1,2 mL.min⁻¹. As curvas analíticas para todos os analitos são realizadas periodicamente injetando-se nas condições supracitadas padrões autênticos de atrazina, dietilatrazina, diisopropilatrazina e simazina em triplicata, na faixa de 02 a 20 µg.L⁻¹.

4.3.1.2 Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detector de arranjo de diodos

Utilizou-se HPLC em fase reversa com coluna C18. Para análise e quantificação do herbicida em estudo utilizou-se fase móvel metanol/água (65:35, V:V), eluição isocrática, fluxo 0,8 mL.min⁻¹ e comprimento de onda 220 nm (COSTA *et al.*, 2007).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO EFLUENTE

5.1.1 Cromatografia gasosa acoplada e espectrometria de massas

Como descrito no item 4, para dimensionar o potencial poluente do efluente derivado das atividades de análises cromatográficas, uma amostra do mesmo, após extração com éter etílico foi analisado através de cromatografia gasosa acoplada e espectrômetro de massa.

As Figuras 4 a 8 ilustram os cromatogramas obtidos e a Tabela 5 enfatiza as características cromatográficas e espectrométricas que levaram a identificação dos compostos. É importante salientar que além destas informações (tempo de retenção, área normalizada, fragmentos iônicos de pico base e de íon molecular), foi utilizada a biblioteca “*NIST MS Search* versão 2008” contida no software do equipamento como auxílio na identificação dos compostos.

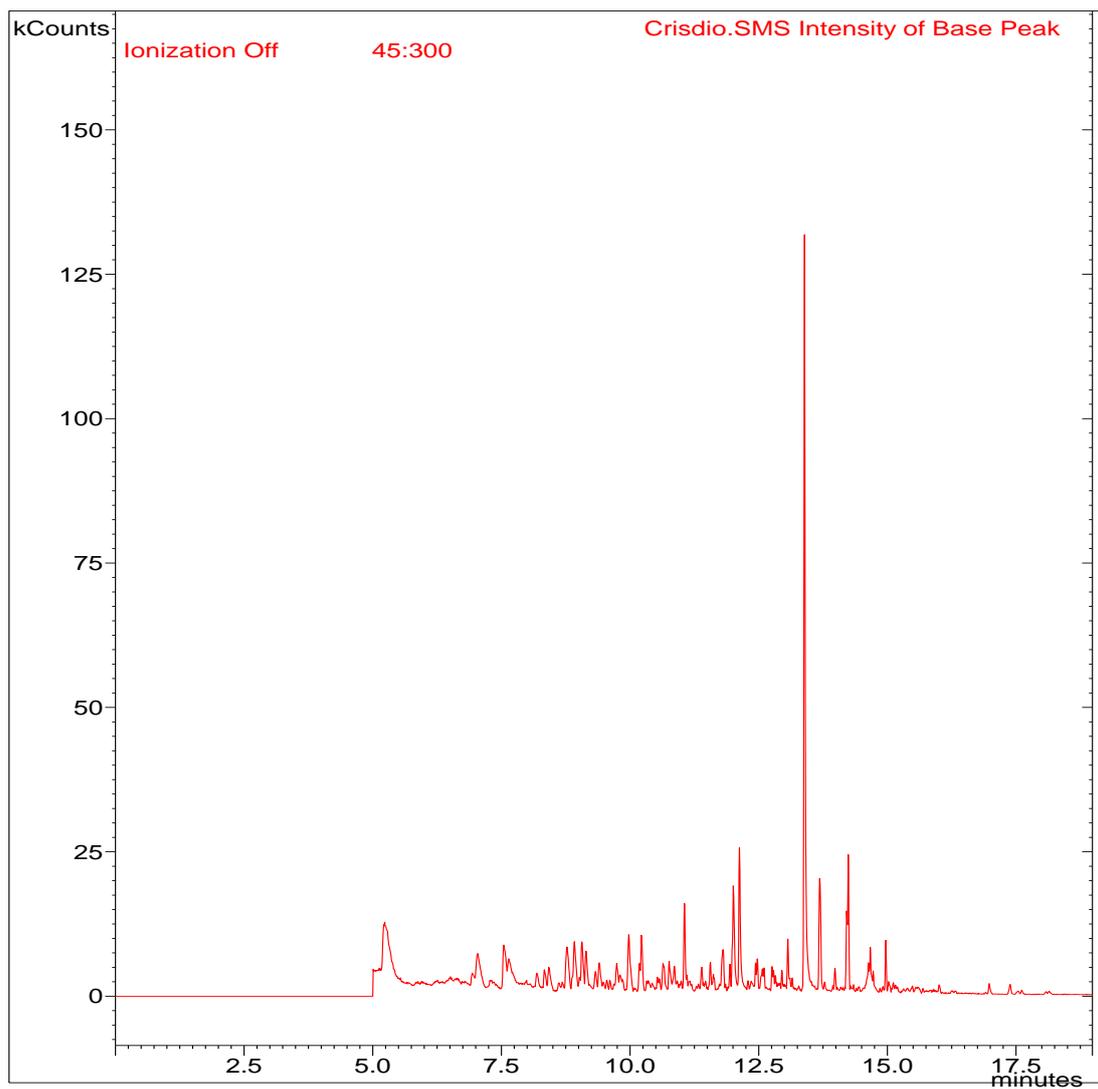


Figura 4 – Perfil cromatográfico do efluente contendo atrazina.

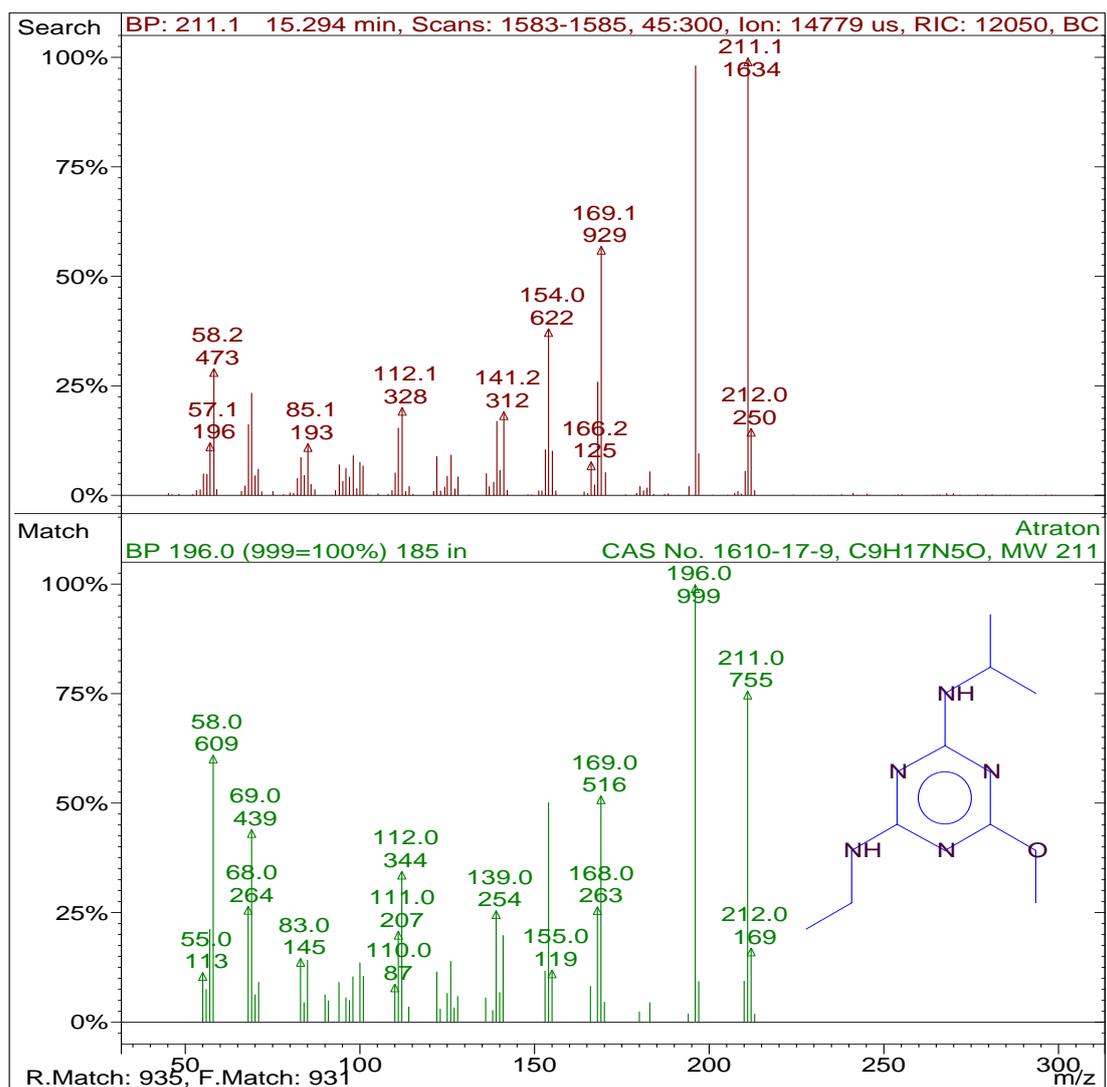


Figura 5 - Espectro de massas obtido para os picos de t_r 13,4 e 15,3 (superior) e espectro de massas do seu respectivo padrão de referência NIST (inferior), encontrados na amostra sem tratamento.

Pelo espectro de massas do efluente cromatográfico, pôde-se realizar a fragmentação da atrazina (Figura 6), obtendo-se os compostos atraton ($M = 211$) e hidróiatrazina ($M = 196$), um dos principais subprodutos formados a partir da degradação do herbicida atrazina.

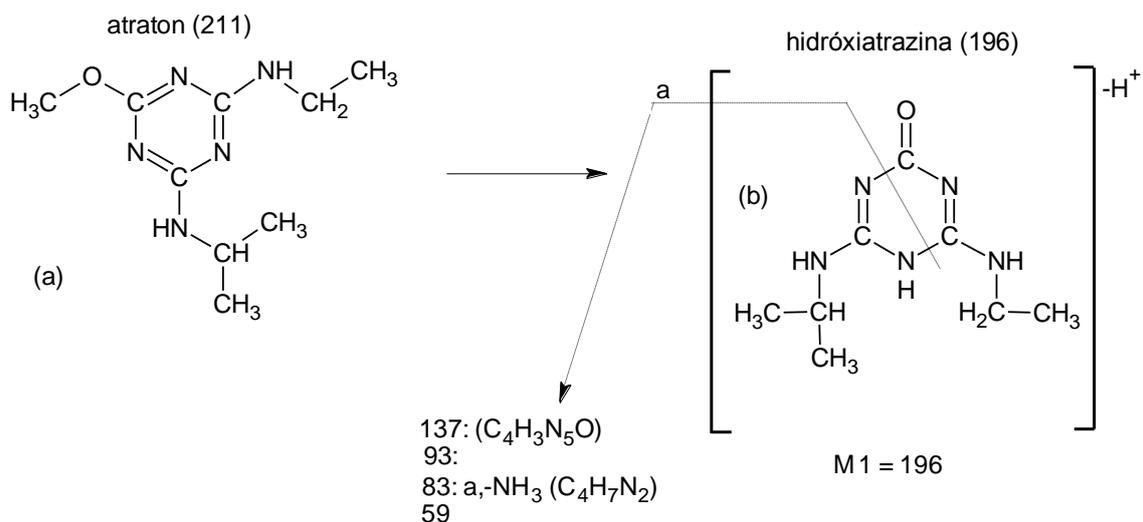


Figura 6 – Esquema de fragmentação da atrazina, formando (a) atraton e (b) hidróxiatrazina.

Conforme descrito na tabela 5, além do composto em estudo (atrazina), foi possível identificar, em concentrações relativamente menores outros compostos, todos relacionados as atividades de pesquisa e serviços realizadas junto ao equipamento.

Tabela 5 - Caracterização espectrométrica de água residuária derivada da rotina de análise cromatográfica

Tempo de retenção (min)	Fragmentos iônicos (m/z)	Composto*
13,4 e 15,3	212, 196	Atrazina
14,0	262, 233	Fenol, 2,6-bis (1,1 dimetiletil), 4-metiletil
12,1	129, 171	Ácido dimetil éster octanodióico**
13,4	185, 152	Ácido dimetil éster nonadióico**

*Identificados com auxílio da biblioteca NIST (National Institute of Standards and Technology)

**Compostos com índices de similaridade menor que 90%

A partir das análises realizadas pela cromatografia gasosa, essas substâncias foram identificadas e podem ser observadas nos espectros das Figuras 7, 8 e 9.

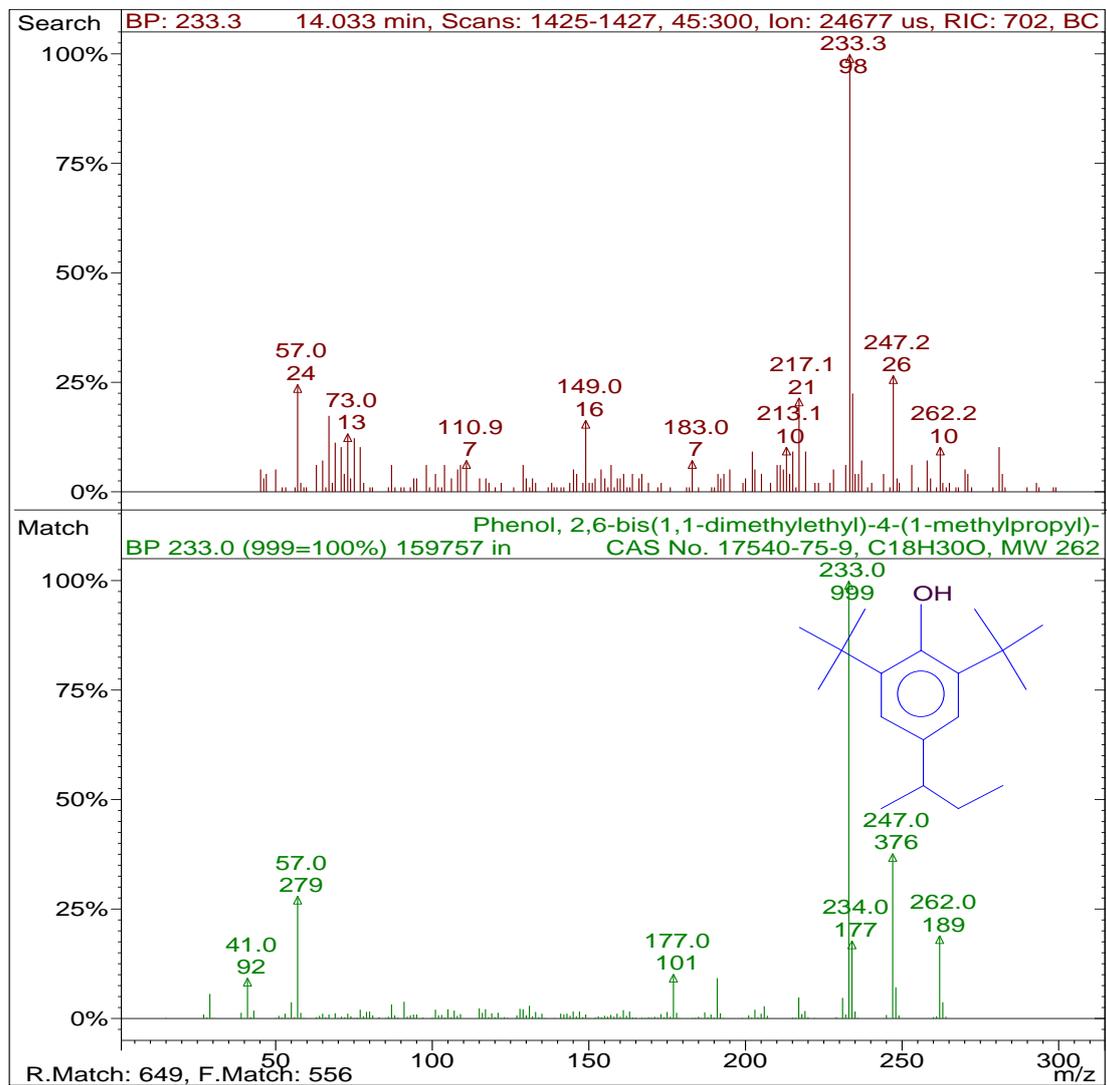


Figura 7 - Espectro de massas obtido para o pico de t_r 14 minutos (superior) e espectro de massas do seu respectivo padrão de referência NIST (inferior)

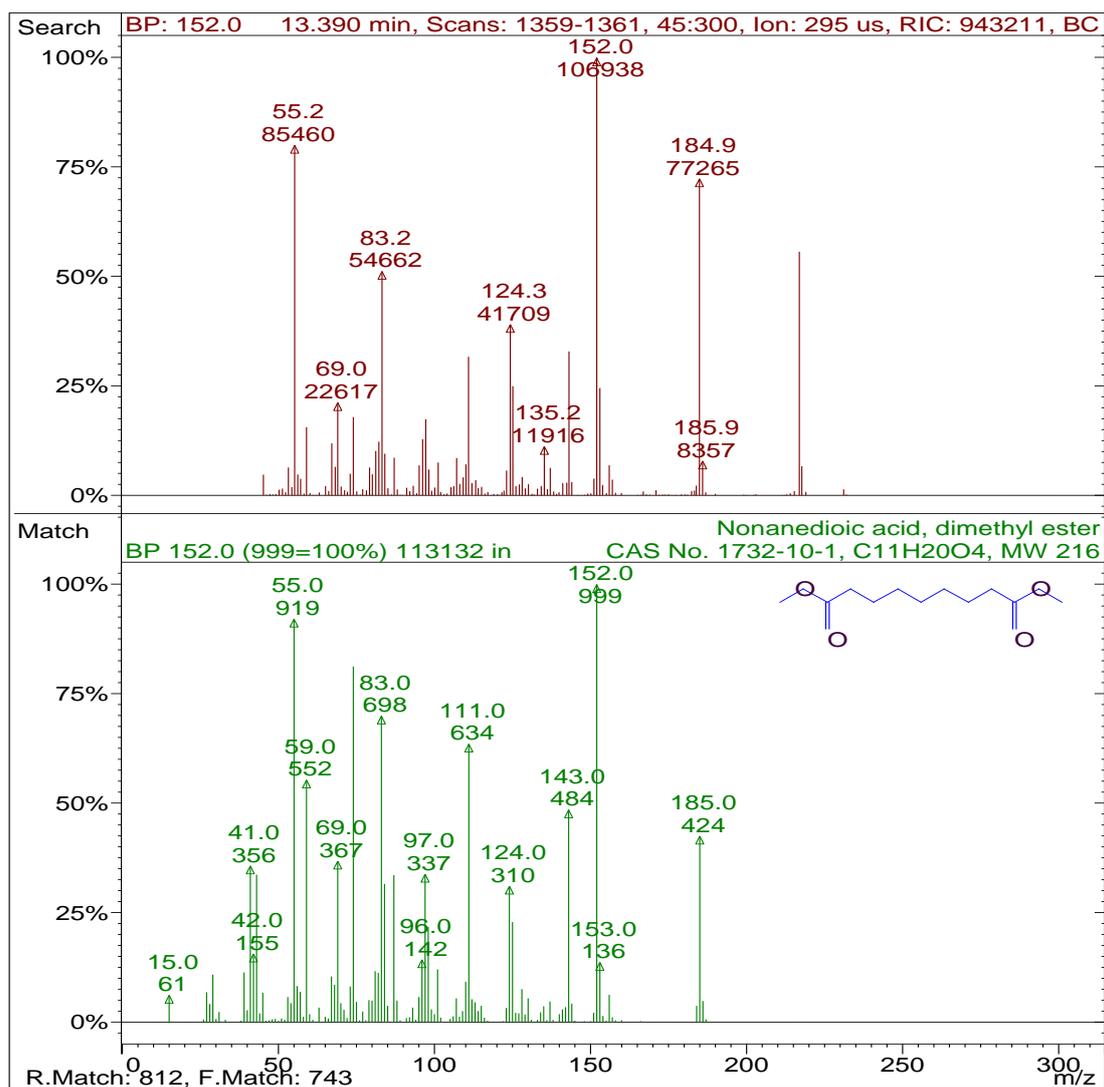


Figura 8 - Espectro de massas obtido para o pico de t_r 13,9 minutos (superior) e espectro de massas do seu respectivo padrão de referência NIST (inferior)

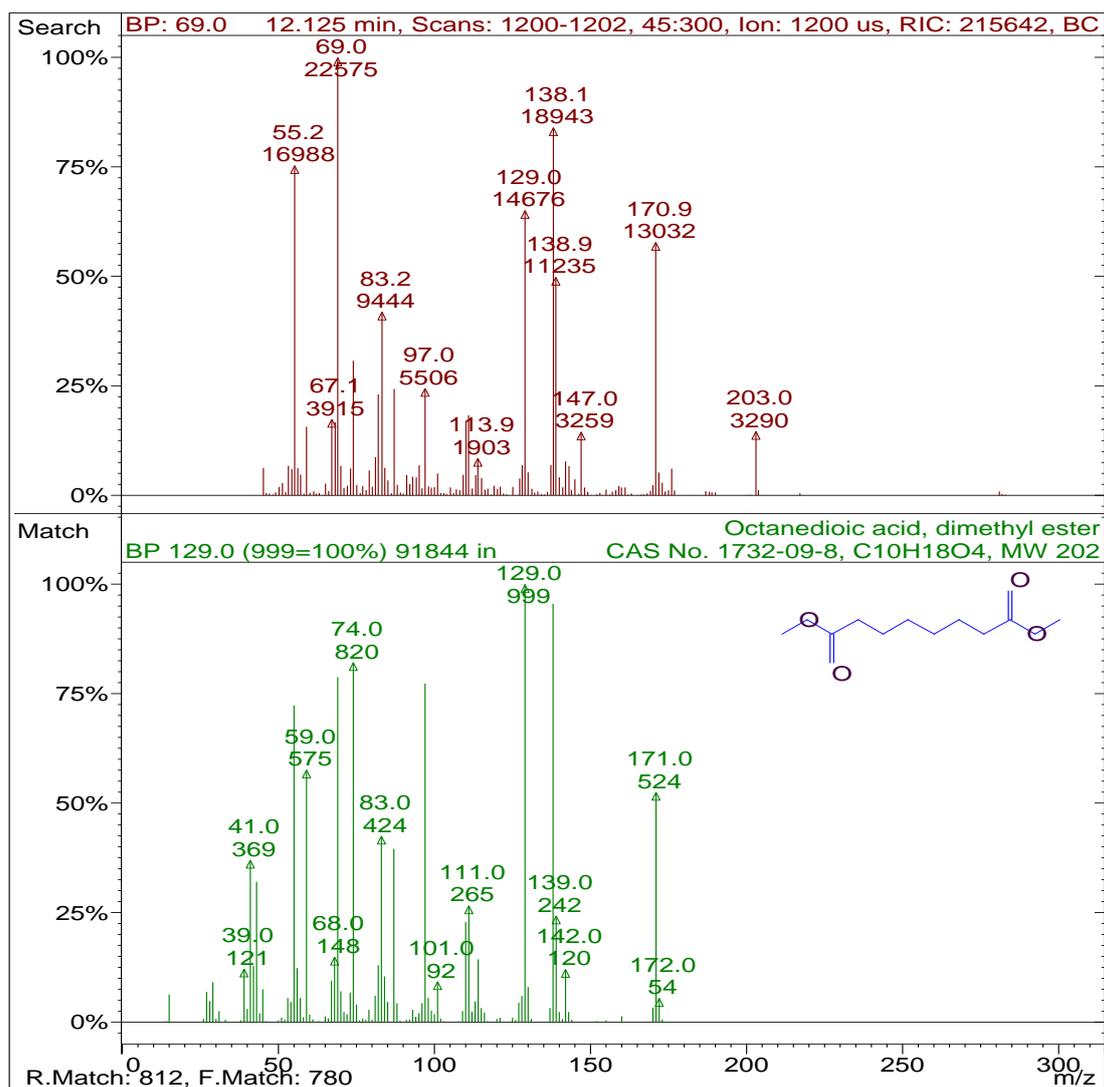


Figura 9 - Espectro de massas obtido para o pico de t_r 12,1 minutos (superior) e espectro de massas do seu respectivo padrão de referência NIST (inferior)

5.1.2 Cromatografia Líquida de Alta eficiência acoplada a detector de arranjo de diodos

A água residuária oriunda das rotinas cromatográficas foi também analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Embora a CLAE com detecção UV ou UV-VIS para monitoramento de comprimentos de ondas pontuais sejam empregadas mais usualmente na quantificação de analitos de interesse, sua associação com detectores do tipo PDA (arranjo de diodos) permitem a obtenção de informações espectrais (espectro UV-VIS), que contribuem, com auxílio de padrões autênticos, para a caracterização dos compostos separados.

A Figura 10 ilustra os cromatogramas para o padrão de atrazina de concentração $200 \mu\text{g L}^{-1}$ e para a amostra bruta (sem tratamento). A Figura 11 mostra as janelas do software no momento do uso do recurso PDA. Como pode ser observado, embora os tempos de retenção para os picos no padrão e na amostra bruta não coincidam totalmente (15 minutos para o padrão e 14,4 para a amostra), os espectros ultravioleta extraídos dos respectivos picos são equivalentes sugerindo similaridades estruturais.

Fazendo-se uso da curva padrão construída a partir de padrões de atrazina, a área do pico identificado pelo t_r 14,4 minutos resultou em aproximadamente $19 \mu\text{g.L}^{-1}$, o que é relativamente superior aos limites máximos permitidos pela legislação ambiental vigente de $2,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ (CONAMA 357/2005).

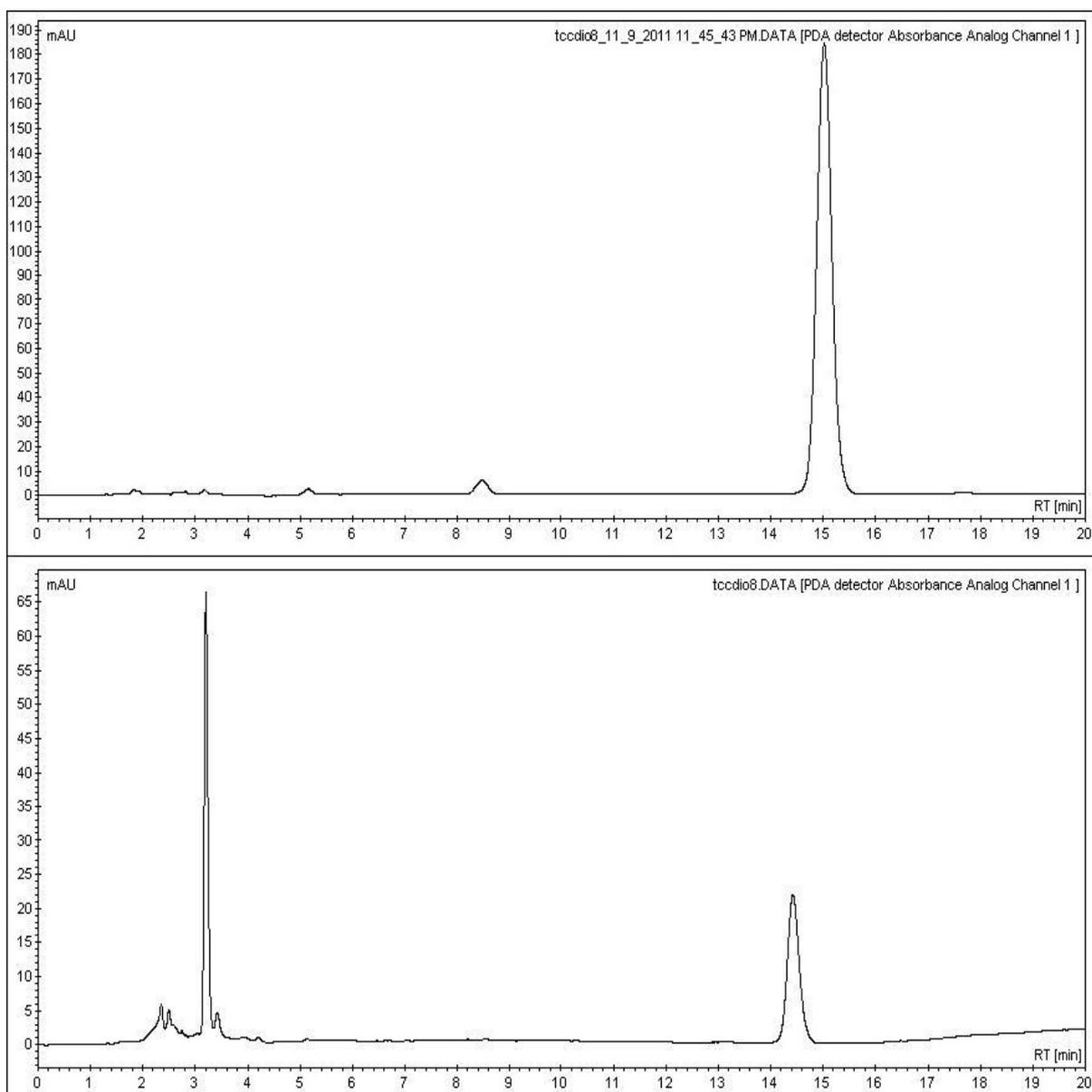


Figura 10 - Cromatogramas obtidos na análise do padrão (cromatograma superior) e da amostra bruta ou sem tratamento (cromatograma inferior)

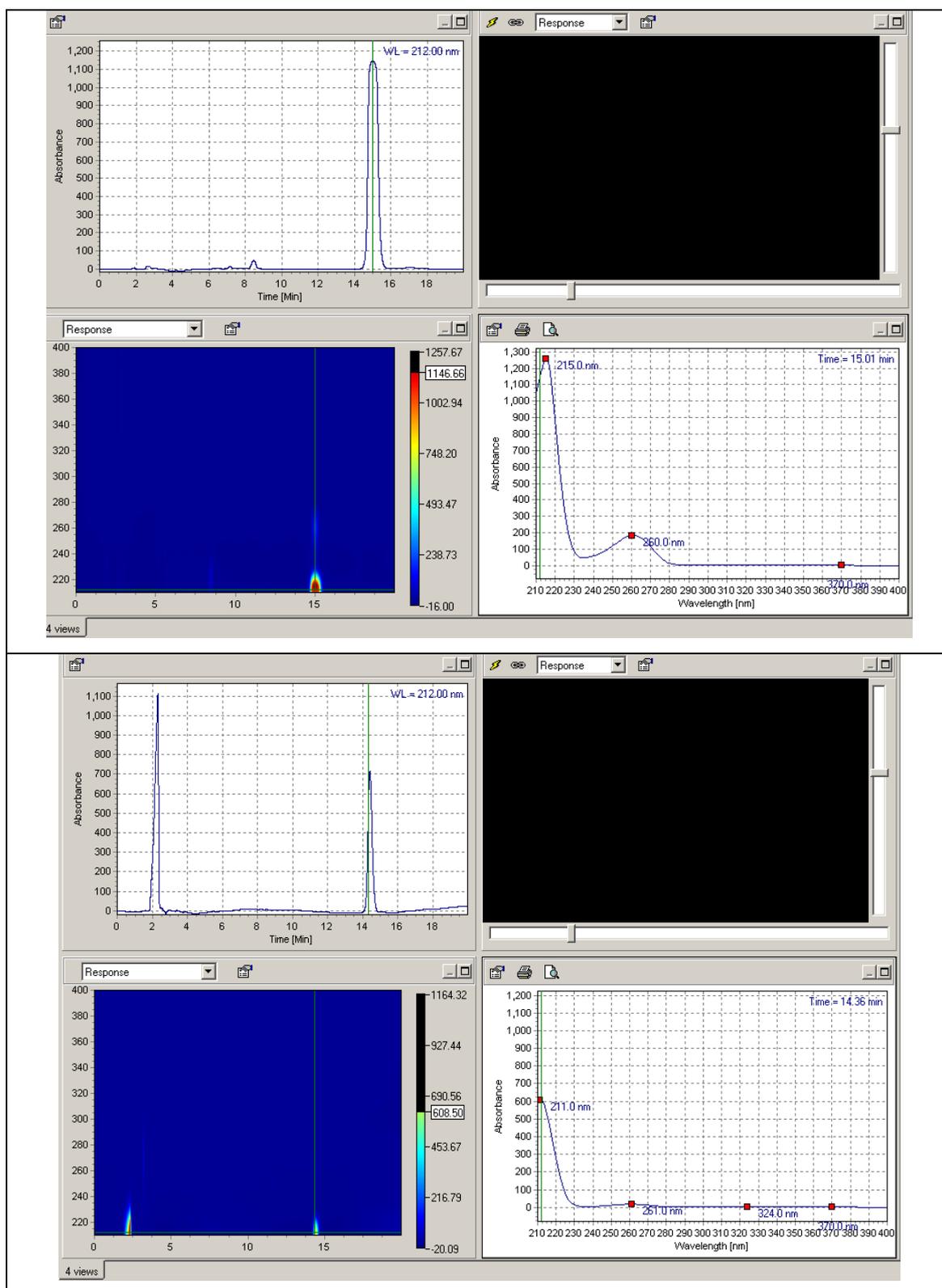


Figura 11 - Janelas do monitoramento PDA para o padrão de atrazina 200 µg.L⁻¹ (janela superior) e amostra bruta (janela inferior)

5.2 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA`S)

Conforme mencionado no item 4 foi conduzido um delineamento experimental para verificar o efeito das variáveis $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$ e presença de radiação UV sobre a degradação dos componentes da água residuária de cromatografia líquida, com ênfase à atrazina.

Os cromatogramas obtidos para as soluções resultantes segundo cada condição experimental determinada pelo planejamento estão representados nas figuras abaixo.

As Figuras 12, 13 e 14 apresentam os espectros referentes às análises 1, 2 e 3 do planejamento fatorial. Onde se tem as concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio variando de 7,5 a 15 e de 75 a 150 $mg L^{-1}$ respectivamente, todos sem uso de radiação UV. Pode-se notar que no t_r próximo a 14 e 15 minutos não foi detectada a presença de atrazina, demonstrando que para estes ensaios houve total degradação do composto e ainda é possível observar a formação de novos picos em tempos de retenção inferiores ao da atrazina o que sugere a produção de compostos intermediários de degradação de natureza relativamente mais polares do que o da atrazina como, por exemplo, aldeídos e ácidos carboxílicos de cadeia curta e não aromática.

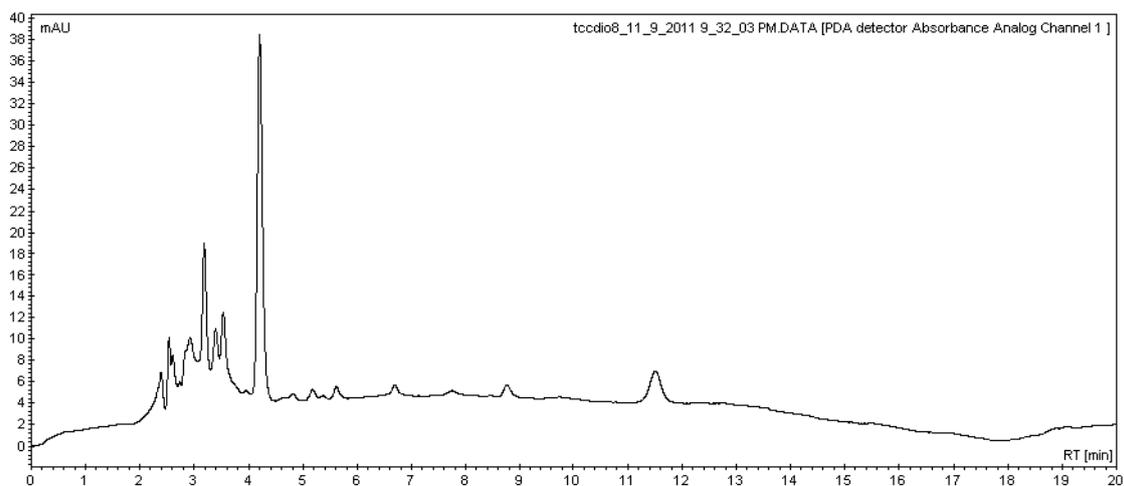


Figura 12 - Análise 1: $[H_2O_2]$ de $75 mg.L^{-1}$, $[Fe^{2+}]$ de $7,5 mg.L^{-1}$ e sem radiação UV.

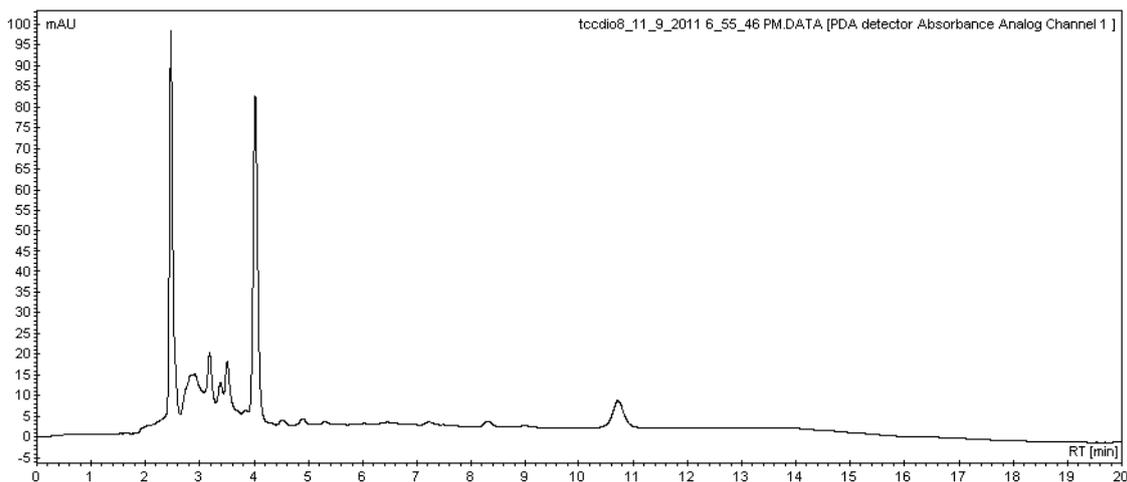


Figura 13 – Análise 2: $[\text{Fe}^{2+}]$ de 15 mg.L^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 75 mg.L^{-1} e sem radiação UV.

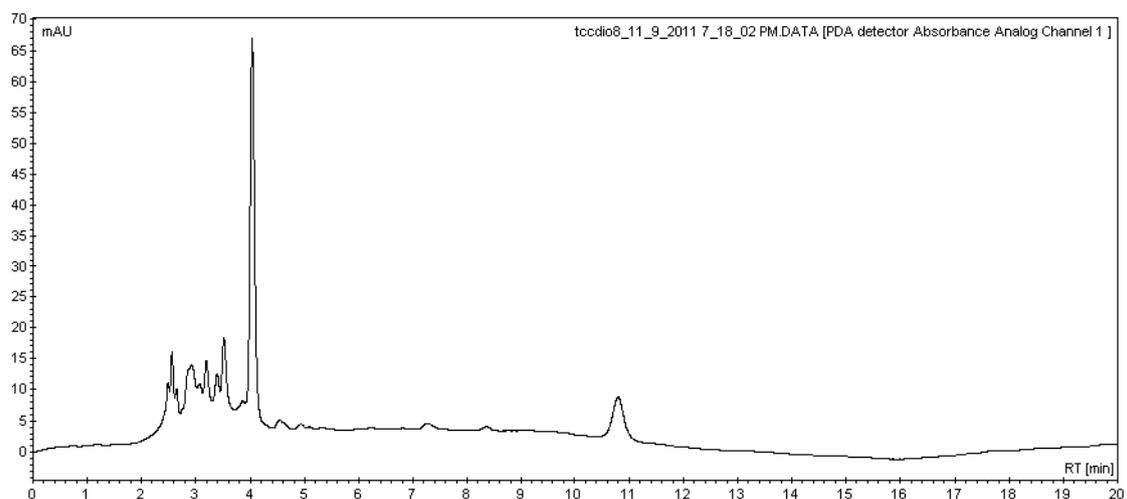


Figura 14 – Análise 3: $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 150 mg.L^{-1} , $[\text{Fe}^{2+}]$ de $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e sem radiação UV.

As Figuras 15, 16 e 17, demonstram os espectros de varredura UV-VIS correspondentes aos ensaios 4, 6 e 7 respectivamente, houve uma semelhança muito grande entre esses experimentos, nota-se pela formação de picos muito próximos quando comparados, além de estarem em escala semelhante. Os picos com t_r entre 2 e 5 minutos são polares, e por isso saem rapidamente no espectro de cada análise. Nota-se que não há picos de atrazina em nenhum dos três espectros, evidenciando a degradação desta substância, no entanto, percebe-se dois picos de baixa intensidade, nos intervalos de t_r 09:30 a 11:15 para o cromatograma da Figura 15, t_r 11:00 a 12:30 para o cromatograma da figura 16 e t_r 09:30 a 11:30 minutos para o cromatograma da Figura 17, relativo aos ensaios 4, 6 e 7, respectivamente.

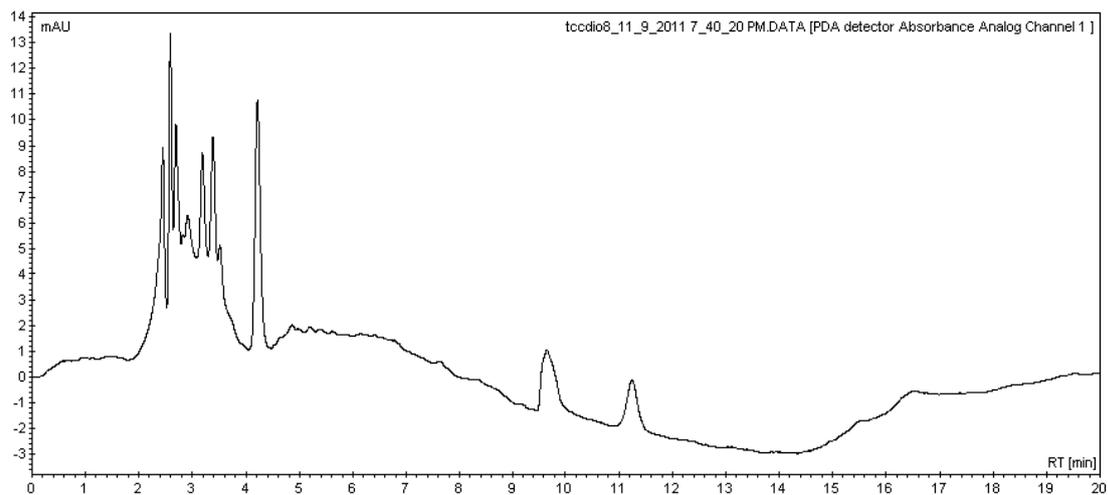


Figura 15 - Análise 4: $[\text{Fe}^{2+}]$ de 15 mg.L^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 150 mg.L^{-1} e sem radiação UV.

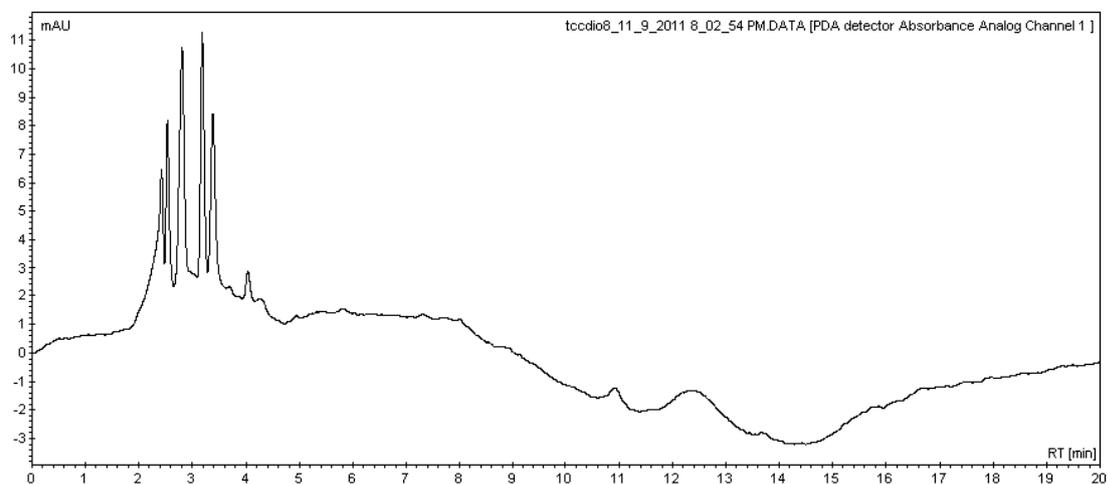


Figura 16 - Análise 5: $[\text{Fe}^{2+}]$ de $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 75 mg.L^{-1} com irradiação UV.

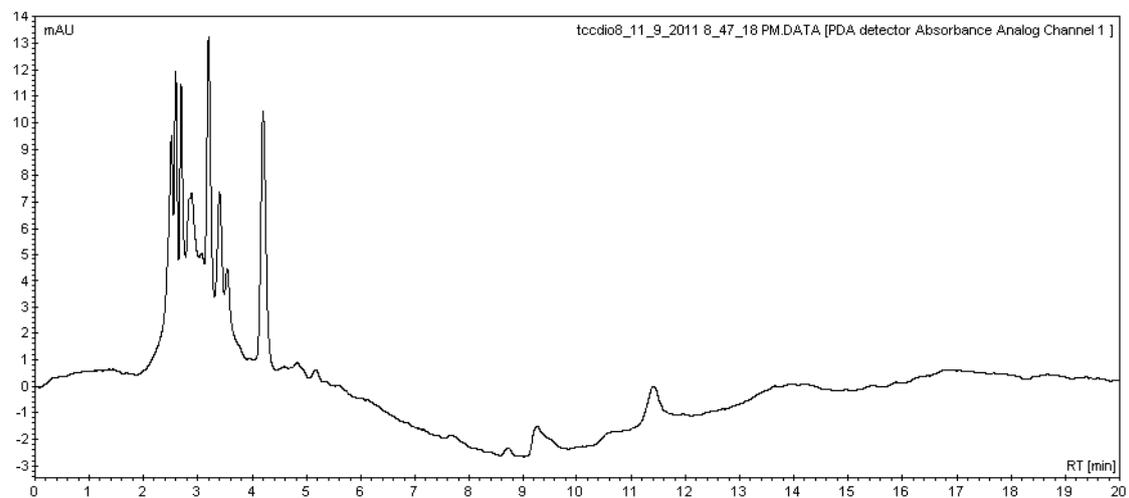


Figura 17 - Análise 7: $[\text{Fe}^{2+}]$ de $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 150 mg.L^{-1} e com irradiação UV.

Para os picos comentados nas Figuras 15, 16 e 17, que não apresentam características de anéis aromáticos, pode-se dizer que com a degradação da atrazina os compostos 1, 3, 4 e 5 situados na Figura 18 podem ser os responsáveis pelos picos não-aromáticos.

Para um estudo mais avançado de compostos intermediários tomou-se como referência dois picos principais formados pela degradação da atrazina, e que formam substâncias nos primeiros minutos da corrida cromatográfica.

O primeiro composto a ser discutido caracteriza-se por um pico de alta intensidade, formado próximo ao t_r de 2 minutos (Figuras 19 e 20), e o segundo pico mais evidente dentre os intermediários se forma próximo ao t_r de 4 minutos (Figuras 21 e 22).

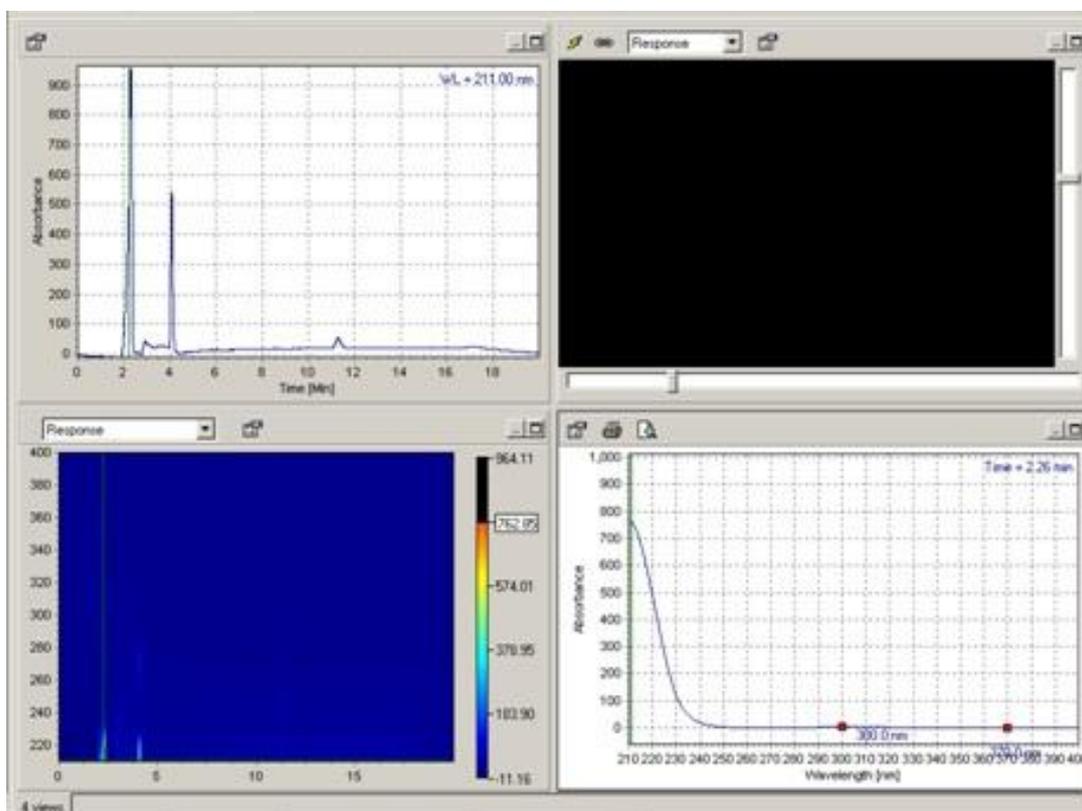


Figura 19 – Janela do PDA mostrando o cromatograma de pico intermediário não-aromático e seu respectivo espectro de varredura UV-VIS

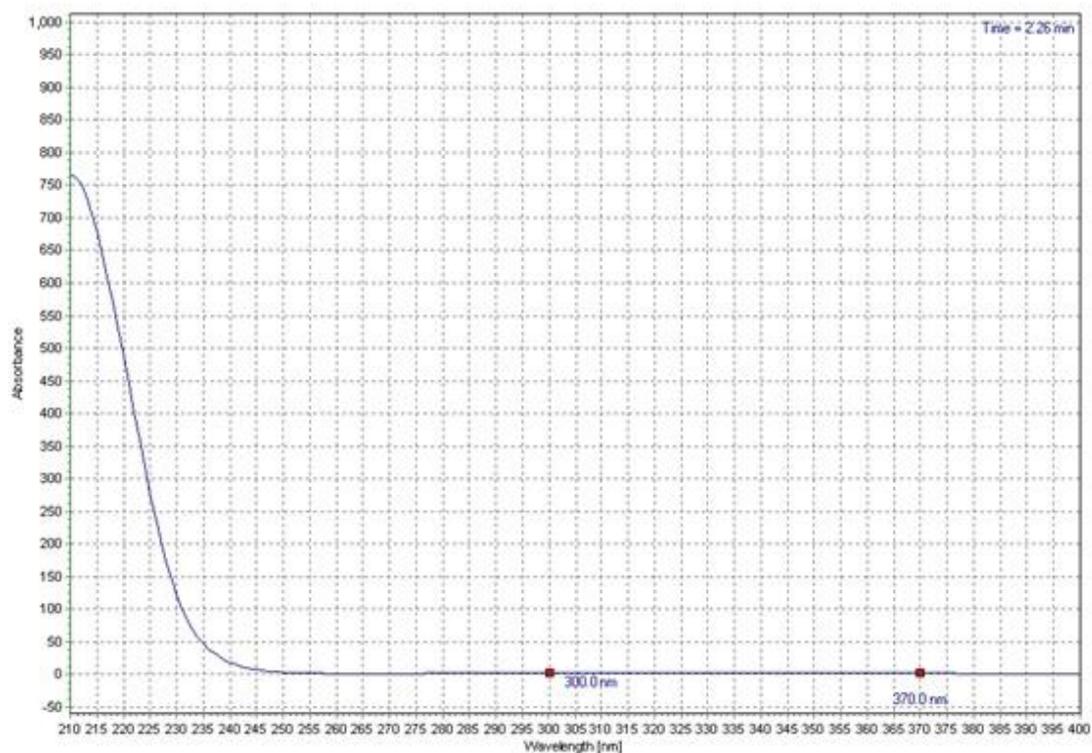


Figura 20 - Espectro de varredura UV-Vis correspondente ao pico de $t_r = 2,25$ minutos

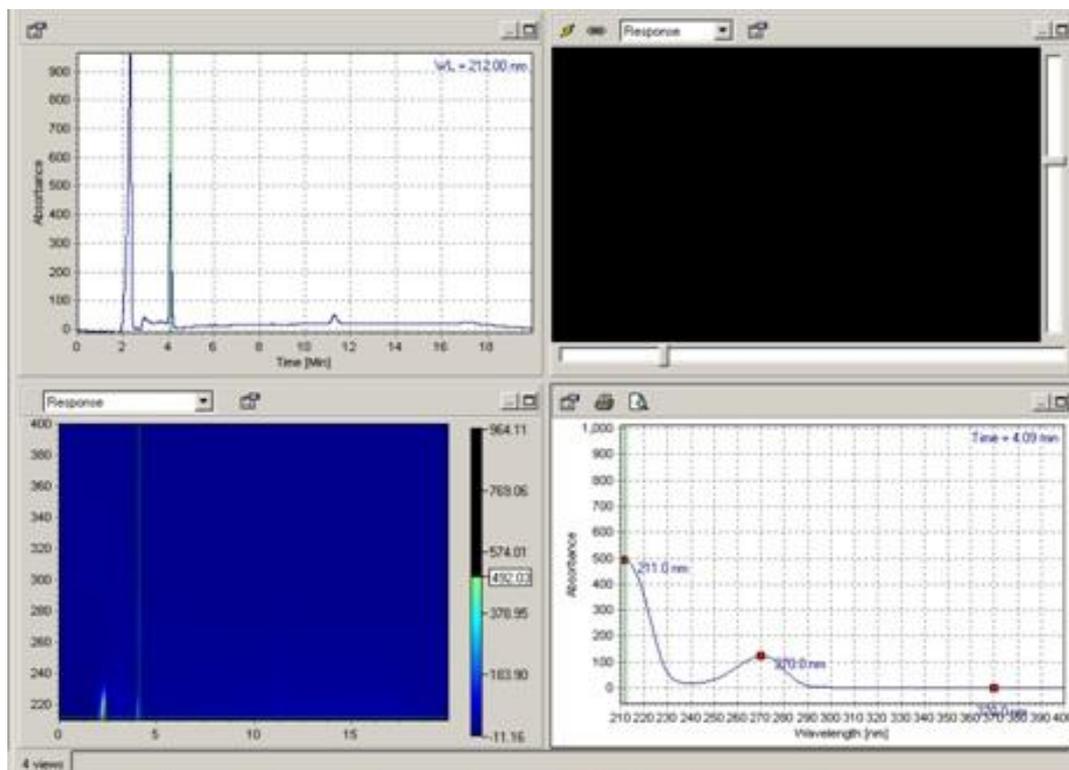


Figura 21 - Janela do PDA mostrando o cromatograma de pico intermediário aromático e seu respectivo espectro de varredura UV-VIS

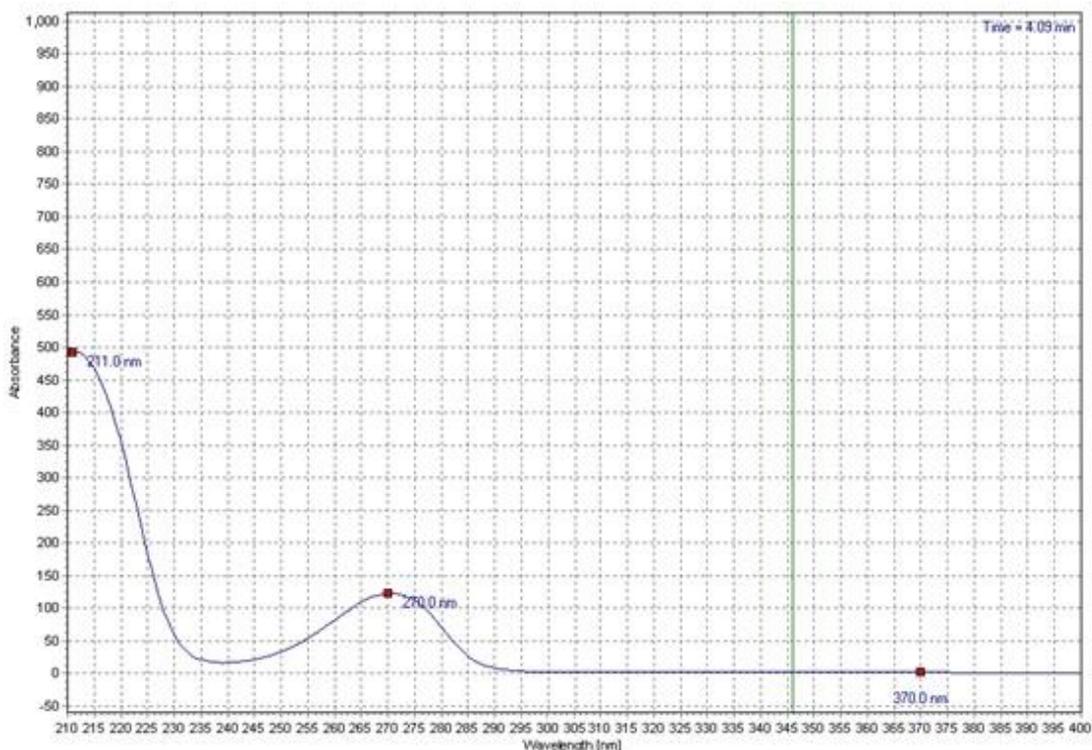


Figura 22 – Espectro de varredura UV-Vis correspondente ao pico de $t_r = 4,09$ minutos

Pelos cromatogramas das Figuras 20 e 22, percebe-se que o pico formado no tempo de 2 minutos não apresenta absorção em torno de 270 nm, diferentemente do 2º pico.

Os compostos aromáticos são caracterizados por apresentarem absorvância próxima a esse comprimento de onda. O benzeno, por exemplo, absorve luz no comprimento de onda de 255 nm, enquanto os fenóis absorvem em 270 nm (PERES, 2010).

Desta maneira, o composto determinado na Figura 22 é considerado um aromático, bem como o composto 2 da Figura 18, resultado que pode ser explicado pelo comprimento de onda absorvido, mostrando ainda ser uma substância apolar. Assim, caracterizou-se o composto apresentado na Figura 20 como sendo um não-aromático, e que pode ser caracterizado como os compostos 1, 3, 4 ou 5 da fragmentação do herbicida atrazina.

As Figuras 23 e 24 abaixo, dizem respeito aos ensaios 6 e 8 do planejamento fatorial, respectivamente, ambas com utilização de radiação UV, com concentração de ferro de 15 mg.L^{-1} e peróxido de hidrogênio com variação de 75 e 150 mg.L^{-1} .

Nota-se que a única variável em questão (concentração de peróxido de hidrogênio) não mostrou considerável variação dos picos do espectro de varredura, demonstrando que este fator não influencia de maneira significativa a formação de novos compostos a partir da degradação da atrazina.

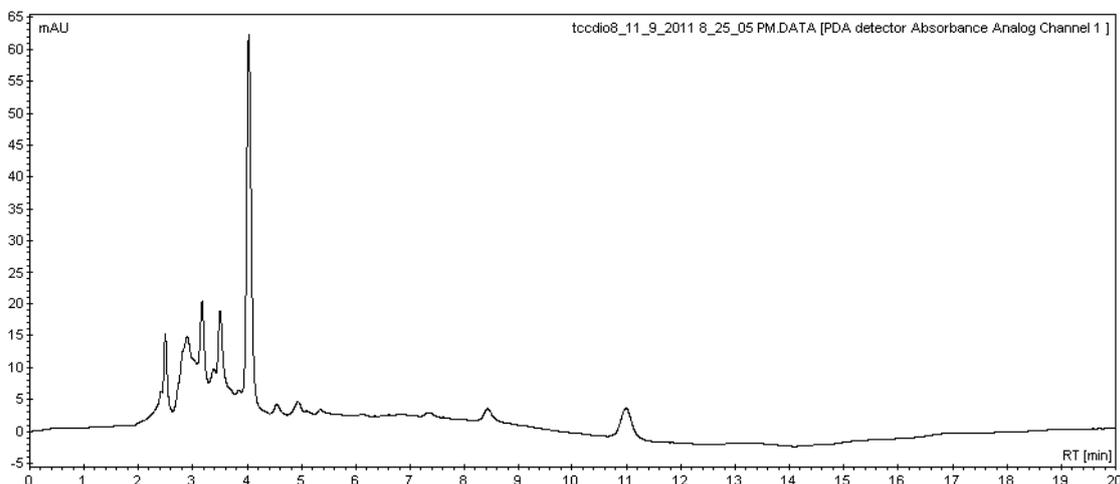


Figura 23 – Análise 6: $[\text{Fe}^{2+}]$ de 15 mg.L^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 75 mg.L^{-1} e com irradiação UV.

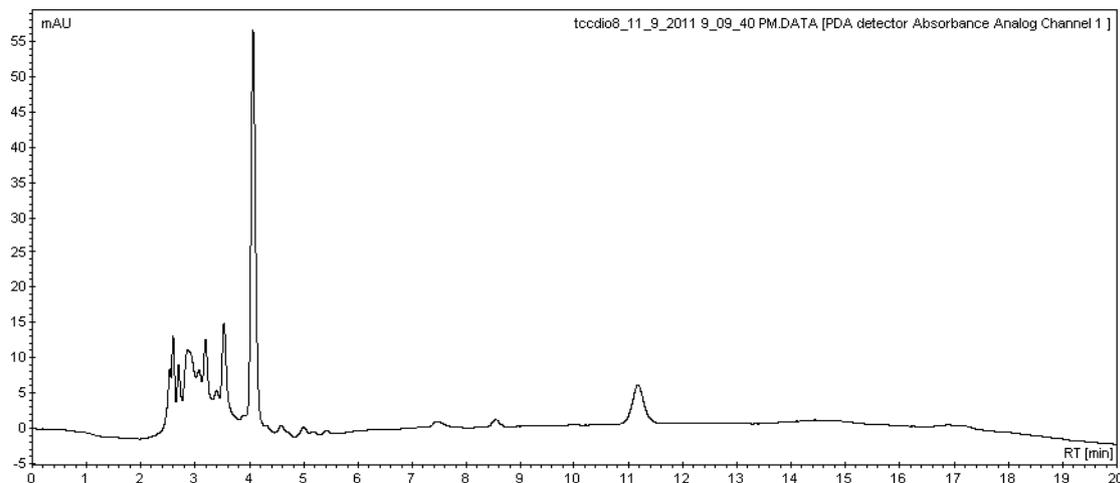


Figura 24 - Análise 8: $[\text{Fe}^{2+}]$ de 15 mg.L^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 150 mg.L^{-1} e com irradiação UV.

Conforme antes mencionado, um dos principais objetivos do presente trabalho seria discutir e definir as condições ótimas de degradação da atrazina, principal contaminante da água residuária em estudo. No entanto, a ausência do pico relativa ao composto nos cromatogramas dificultou este trabalho. Como alternativa, optou-se em utilizar as áreas relativas dos picos considerados como intermediários de degradação presentes entre 2 e 5 minutos em cada

cromatograma obtido. Uma análise estatística considerando os efeitos das variáveis em estudo sobre a área destes picos esta representada a seguir.

5.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

De acordo com a análise estatística realizada, as variáveis de maior influência sobre a área relativa de pico cromatográfico de atrazina são as interações entre as variáveis H₂O₂ e radiação (BC) e ferro e H₂O₂ (AB), respectivamente conforme pode ser observado na Tabela 6 e no gráfico de pareto ilustrado na Figura 25.

Tabela 6 – Efeitos estimados para a área de pico de compostos intermediários de atrazina.

Efeito	Estimativa do efeito	Erro padrão*	Grau de liberdade
average	11,725	0,0684653	
A:[Ferro]	4,0	0,136931	1,0
B:[H2O2]	-3,175	0,136931	1,0
C:radiação	-5,95	0,136931	1,0
AB	-7,975	0,136931	1,0
AC	-2,05	0,136931	1,0
BC	8,925	0,136931	1,0
ABC	1,175	0,136931	1,0

* Erro padrão calculado com base em 8 graus de liberdade.

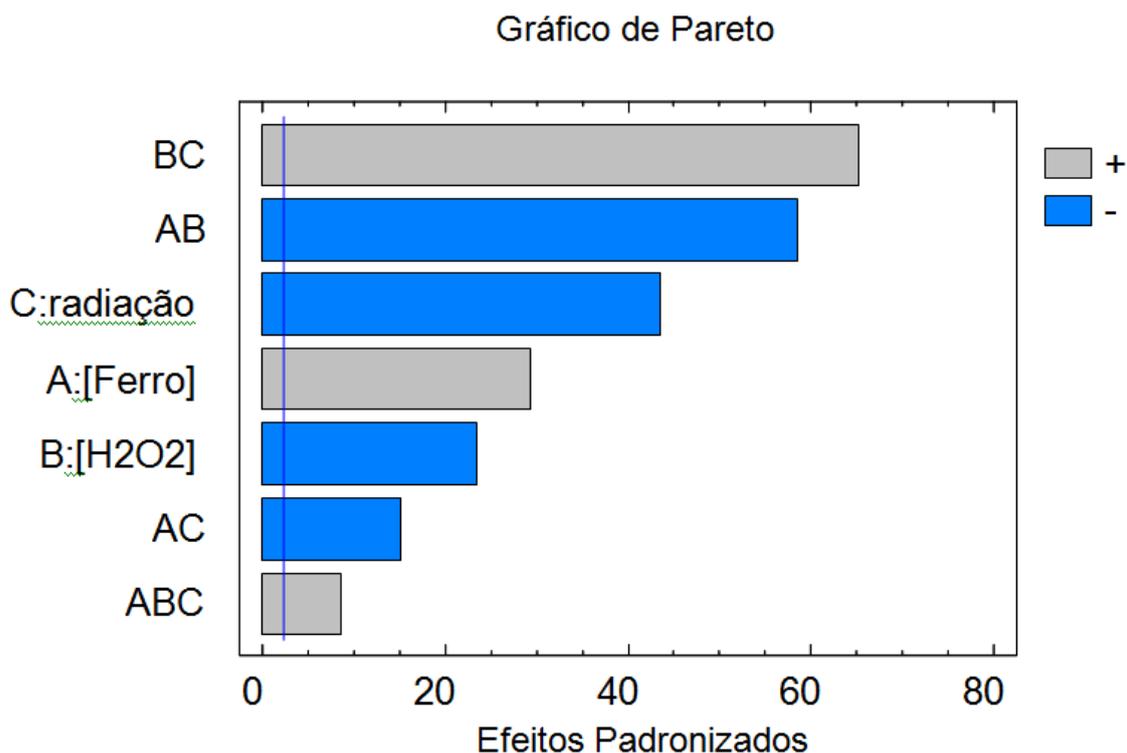


Figura 25 - Gráfico de pareto para avaliação da significância dos fatores experimentais estudados. Os fatores que excedem a linha vertical azul são considerados significativos.

É importante salientar que os efeitos com sinal (-) são atribuídos a uma redução da área relativa dos picos de compostos intermediários (efeitos AB, C, B e AC) enquanto os efeitos com sinal (+) representam aumento da área e portanto concentração de compostos considerados intermediários de reação (Efeitos BC, A e ABC). As Figuras 26 e 27 também mostram como estas interações afetaram a área de picos.

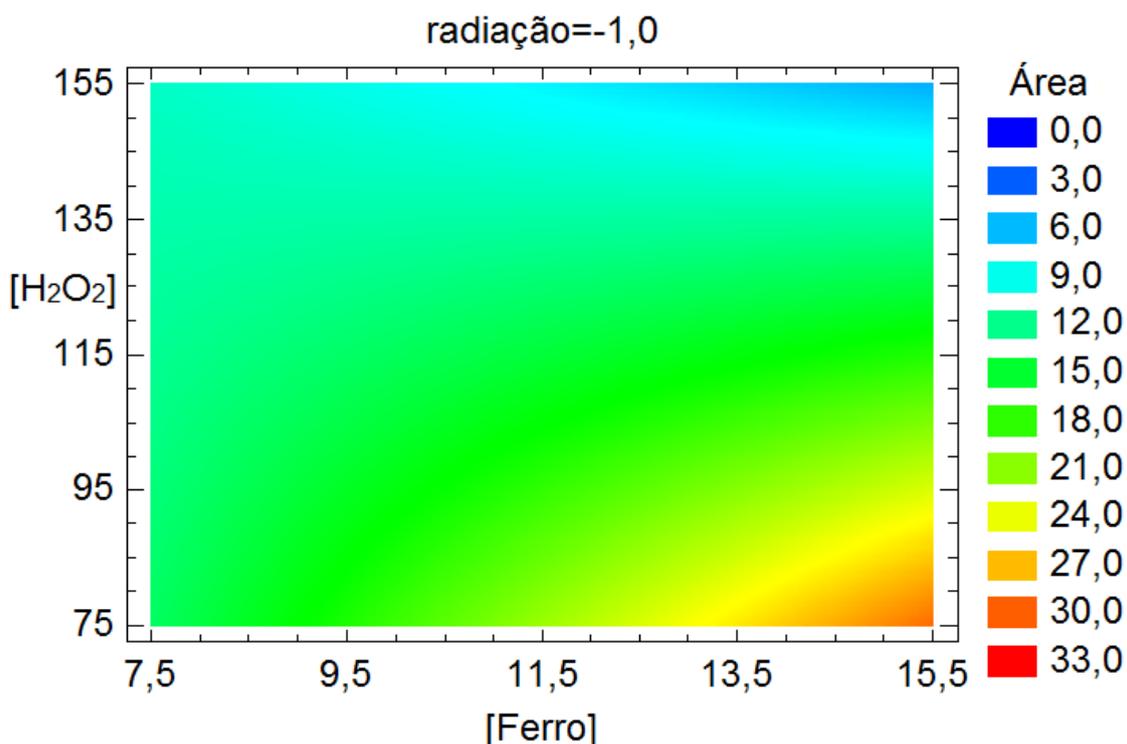


Figura 26 - Gráfico de Pareto para a avaliação da significância dos fatores experimentais H₂O₂ e Fe.

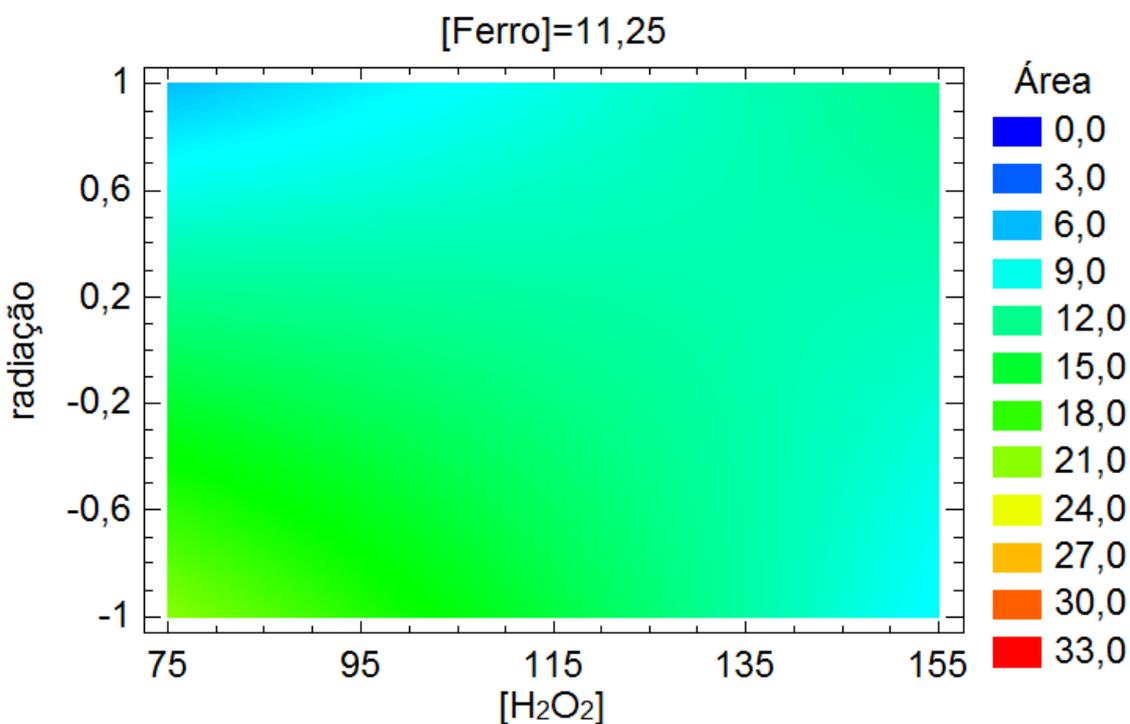


Figura 27 - Gráfico de Pareto para a avaliação da significância dos fatores experimentais radiação e H₂O₂.

De forma geral, os resultados obtidos sugerem que as variáveis experimentais que promovem uma maior redução da área relativa e, portanto, menor concentração de espécies intermediárias transientes de reação são: Ferro (-), H₂O₂ (+) na presença de radiação ultravioleta.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conforme pode ser observado pela inspeção dos cromatogramas, todos os ensaios do planejamento experimental promoveram a completa remoção dos picos cromatográficos localizados nos t_r de 14,4 ou 15 minutos sugerindo uma completa degradação da atrazina e seus metabólitos. É relevante observar também que a remoção dos picos caracterizados como sendo da atrazina ocorrem concomitantemente ao surgimento de novos picos localizados em t_r menores, da ordem de 2 a 5 minutos. Neste sentido, pode-se especular que estes compostos sejam possíveis intermediários de degradação ou espécies químicas transientes de natureza química relativamente mais polar que a atrazina uma vez que a cromatografia realizada é do tipo fase reversa (fase móvel mais polar que a fase estacionária). Ao utilizarmos os picos referentes a estes compostos como variável resposta do planejamento experimental conduzido, concluímos que as condições ótimas para tratamento de água residuária contendo atrazina são: Ferro (-), H_2O_2 (+) na presença de radiação ultravioleta.

Os resultados obtidos via cromatografia líquida de alta eficiência demonstraram que o sistema reacional fundamentado em processos Fenton e/ou foto-Fenton são capazes de promover extensiva degradação da molécula de atrazina em qualquer nível do planejamento experimental conduzido.

Através das análises dos picos intermediários constatou-se que o processo foto-Fenton demonstrou maior eficiência na degradação da atrazina, devido a baixa intensidade dos picos dos intermediários.

O tempo de tratamento dos resíduos é de extrema importância, pois, os compostos aromáticos, dos cromatogramas discutidos anteriormente, poderiam ser degradados em um espaço de tempo superior a 30 minutos.

Apesar dos resultados serem absolutamente promissores, é importante salientar que outros ensaios tendentes a elucidar a natureza dos intermediários de degradação produzidos sejam aplicados para compreender a rota de degradação da atrazina. Ensaios de ecotoxicidade do efluente após tratamento avançado são necessários para atestar a segurança dos seres vivos, e para posterior lançamento do efluente em corpo receptor.

REFERÊNCIAS

- ACERO, J. L.; STEMMLER, K.; VON-GUNTER, U. Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: A predictive tool for drinking water treatment. **Environ. Sci. Technol.**, v.34, p.591-597, 2000.
- AHN, S. J.; SIVAGURU, M.; OSAWA, H.; CHUNG, G. C.; MATSUMOTO, H. Aluminum-Inhibits the H⁺-ATPase activity by permanently altering the plasma membrane surface potentials in squash roots. **Plant Physiol.**, v.126, p.1381-1390, 2001.
- ALATON, I. A.; BALCIOGLU I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: Comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. **Water Res.**, v.36, p.1143-1154, 2002.
- AMARANTE JR., O. P.; BRITO, N. M.; SANTOS, T.C.R.; RIBEIRO, M. L. Estudo da adsorção/dessorção de 2,4-D em solos usando técnica cromatográfica. **Eclética Química**, v.27, p.253-261, 2002.
- APLIN, R.; WAITE, T. D. Comparison of three advanced oxidation processes for degradation of textile dyes. **Water Science & Technology**, v.42, p.345–354, 2000.
- ARAÚJO, R. N. Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; Fenton e foto-Fenton. **Dissertação de Mestrado**. Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2002.
- BALANOSKY, E.; HERRERA, F.; LOPEZ, A.; KIWI, J. Oxidative degradation of textile waste water. **Modeling Reactor Performace**, v.4, p.582-596, 2000.
- BAXENDALE, J. H.; WILSON, J. A. The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. **Transactions of the Faraday Society**, v.53, p.344-356, 1957.
- BIRADAR, D. P.; RAYBURN, A. L. Chromosomal damage induced by herbicide contamination at concentrations observed in public water supplies. **J. Environ. Qual.**, v.24, p.1222-1225, 1995.
- BOSSMANN, S. H.; OLIVEROS, E.; GOB, S.; SIEGWART, S. P.; DAHLEM, L.; PAYAWAN, S.; New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced fenton reaction. **Journal Phys. Chem. A**, v.102, p.5542, 1998.

- CANTON, C.; ESPLUGAS, S. Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light. **J. A. Catal., B: Environ.**, v.43, p.139-149, 2003.
- CHEN, F.; XIE, Y; HE, J. Photo- Fenton degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.138, p.139-146, 2001. apud Fenton, H. J. H. *Journal of the Chemical Society*, v.6, p.899, 1894.
- CHO, S. P.; HONG, S. C.; HONG, S. Photocatalytic degradation of the landfill leachate containing refractory matters and nitrogen compound. **Appl. Cata. B: Environ.**, v.39, p.125–133, 2002.
- COSTA, M. A. F.; BRITO, N. M.; ARAÚJO, A. B. Análise e degradação de atrazina por fotocatalise heterogênea utilizando filme de TiO₂:Ag (0,15%Ag). **II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica**. João Pessoa, 2007.
- CPRH. COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE. **Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização**: Tipologia Galvanoplastia. Recife: CPRH/GTZ. 2001.
- CROSS, C. F.; BEVAN, B. T.; BEADLE, C. Ber. Dtsch. **Chem. Ges.**, v.26, 1893.
- DE LAAT, J.; GALLARD, H.; AAMCELIN, S.; LEGUBE, B. Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂. **Chemosphere.**, v.39, p.2693-2706, 1999.
- FREIRE, R. S. Degradação de compostos orgânicos poluentes em efluentes industriais. *Alquimista*. **Publicação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo – IQUSP**. Ed. 18, 2006.
- FREITAS, A. R. Degradação de policloropreno por processo Foto-Fenton. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2006.
- GALINDO, E.; HAUSMANN, M.; JUNGCLAUS, A.; KAST, D.; LIEB, K. P.; MÜLLER, G. A.; YORDANOV, O. Lifetime measurements of high-spin states in ¹⁰¹Ag and their interpretation in the interacting boson fermion plus broken pair model. **J. Phys. Rev.**, v.64, 2001.
- HARBER, F.; WEISS, J. **The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts**. **Journal Process Royal Society Association**, v.147, p.332-351, 1934.
- HERRERA, P.; AMATRIAIN, X.; BATLLE, E.; SERRA, X. Towards instrument segmentation for music content description: a critical review of instrument

- classification techniques. **1st International Symposium on Music Information**. Retrieval, 2000.
- HSUEH, C. L.; HUANG, Y. H.; WANG, C. C.; CHEN, C. Y. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. **Chemosphere**, v.58, p.1409-1414, 2005.
- HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. **Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment**. **Waste Manage.** v.13, p.361-377, 1993.
- JAVARONI, R. C.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alachlor em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v.22, p.58-64, 1999.
- LAGALY, G. Pesticide-clay interactions and formulations. *Appl. Clay Sci.* 2001.
- LUCAS, M.; JEREMIAS, P. F. P.; ADREAUS, J.; BARCELLOS, I. O. Reutilização de efluente de tingimento de fibras acrílicas pós-tratamento fotoeletroquímico. **Química Nova**, v.31. n.6. 2008.
- LUDOVICE, M.T.F.; ROSTON, D.M.; FILHO, J.T. Efeito da faixa-filtro na retenção de atrazina em escoamento superficial. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 7, n. 2, p. 323-328, 2003.
- MERIC, S.; SELCUK, H.; GALLO, M.; BELGIORNO, V. **Decolourisation and detoxicifying of Remazol Red dye and its mixture using Fenton's reagent**. **Decolourisation**, v.173, p.239-248, 2003.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano**. Portaria nº 1469, de 20 de dezembro de 2000. Disponível em <http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria_MS_1469-00.pdf>. Acesso em: 23 out. 2011.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano**. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Disponível em <<http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm>>. Acesso em: 23 out. 2011.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano**. Portaria nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 23 out. 2011.

- NETO, B. de B.; SCARMINIO, S. I.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Ed 4. Campinas: UNICAMP, 2010.
- OTURAN, N.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A.; BRILLAS, E. Degradation of pesticides in aqueous medium by electro-Fenton and related methods. **A review. J. Environ. Eng. Manage.**, v.19, 2009.
- PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPULGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.47, p.219-256, 2004.
- PERES, O. M. R. Apostila – Módulo I: Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis). **Centro de Engenharias e Ciências Exatas**. UNIOESTE, 2010.
- PRADE, L.; HUBER, R.; BIESELER, B. **Structures of herbicides in complex with their detoxifying enzyme glutathione S-transferase** – explanations for the selectivity of the enzyme in plants. *Structure* 6, p.1445-1452, 1998.
- RODRÍGUES, M; ABDERRAZIK, N. B.; CONTRERAS, S; CHAMARRO, E; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.37, p.131-137, 2002.
- SAFARZADETH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. The use of iron in advanced oxidation processes. **J. Adv. Oxid. Technol.**, v.1, p.18–26, 1996.
- SANTOS, V. C.; KONDO, M. M. Imobilização de TiO₂ em Concreto: Fotodegradação de clorofórmio e fenol. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n.2, p.251-255, 2006.
- SARRIA, V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PÉRINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. **Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds**. *Cataly*, v.76, p.301-315, 2002.
- SLOKAR, Y. M.; LE MARECHAL, A. M. **Methods of decoloration of textile wastewaters**. *Dyes Pigments*, v.37, p.335-356, 1998.
- SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S. N. **A comparative study of oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent**. *Wat. Res.*, v.35, p.2129-2136, 2001.
- TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Estudos comparativos entre diferentes POAs na oxidação de fenol. **21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, n° 47, 2007.

- TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. POAs. **Caderno Temático**, v.3. UNICAMP – Instituto de Química. Campinas, 2004.
- TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A.; LEAL, E. S. Degradação de BTEXs *via* POAs. **Química Nova**, v.28, nº1. São Paulo, 2005.
- TROVÓ, A.G.; VILLA, R.D.; NOGUEIRA, R.F.P. Utilização de reações foto-fenton na prevenção de contaminações agrícolas. **Química Nova**, v.28, n.5, p.847-851, 2005.
- WALLING, C.; KATO, S. The oxidation of alcohols by Fenton's reagent: the effect of copper ion. **Journal of the American Chemical Society**, v.93, p.4275-4281, 1971.
- WANG, H.; WANG, Y.; ZHANG, J. Influence of Ribbon Structure Rough Wall on the Microscale Poiseuille Flow. **Journal of Fluids Engineering**, v.127, p.1140-1145, 2005.
- WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; MALATO, S.; WEBER, J. V. Solar photocatalytic degradation of humic acids as a model of organic compounds of landfill leachate in pilot-plant experiments: influence of inorganic salt. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.53, p.127-137, 2004.
- XU, Y. Comparative studies of the $\text{Fe}^{3+/2+}$ – UV, H_2O_2 – UV, TiO_2 – UV/VIS systems for the decolorization of a textile dye X-3B in water. **Chemosphere**, v.43, p.1103-1107, 2001.

ANEXOS

ANEXO A – REATOR DE DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA

