

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DOPARANÁ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

CAMILA CAPPOANI

**DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS
NA PRESENÇA DE OZÔNIO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PATO BRANCO
2020**

CAMILA CAPPOANI

**DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS
NA PRESENÇA DE OZÔNIO**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Dr. Marcio Barreto Rodrigues

PATO BRANCO
2020

TERMO DE APROVAÇÃO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO - TCC

DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NA PRESENÇA DE OZÔNIO

Por

Camila Cappoani

Monografia apresentada às 09 horas 00 min. do dia 11 de dezembro de 2020 como requisito parcial, para conclusão do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação e conferidas, bem como achadas conforme, as alterações indicadas pela Banca Examinadora, o trabalho de conclusão de curso foi considerado APROVADO.

Fizeram parte da banca os professores:

Marcio Barreto Rodrigues

Edilson da Silva Ferreira

Raquel Dalla Costa da Rocha

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me dar forças para seguir e alcançar meus objetivos.

Aos meus pais e irmão que não mediram esforços para me dar apoio quando necessário e aos amigos, que sempre estiveram ao meu lado.

Agradeço a todos os professores do curso pelos ensinamentos e principalmente ao Prof. Dr. Márcio Barreto Rodrigues pela orientação, paciência e confiança em mim depositada.

EPÍGRAFE

“A persistência é o caminho para o êxito”

(Charles Chaplin)

RESUMO

CAPPOANI, Camila. Degradação da atrazina por processos oxidativos avançados na presença de ozônio. 2020. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2020.

O aumento progressivo da população exigiu uma demanda maior de alimentos, por conta disso a agricultura se tornou dependente do uso de agrotóxicos para garantir o desenvolvimento das culturas em larga escala. Dentre as classes de agrotóxicos, os herbicidas são os mais utilizados. A atrazina (ATZ) é um herbicida sistêmico e seletivo recomendado para o controle de plantas daninhas, em virtude de sua moderada mobilidade e alta persistência tem sido identificada como fonte poluidora de águas superficiais e subterrâneas. Neste contexto, observa-se a importância do desenvolvimento de tecnologias e estratégias para a degradação destes contaminantes, sendo que uma alternativa para o processo de degradação são os processos oxidativos avançados (POAs). Esses processos oxidativos em sua maioria utilizam da combinação com agentes oxidantes como o ozônio, que reage com uma vasta classe de compostos orgânicos devido ao seu alto potencial de oxidação. Em solução aquosa, os principais parâmetros que afetam a decomposição do ozônio é a temperatura e o pH. De modo que, com o aumento da temperatura o ozônio se torna menos solúvel e menos estável, já no que diz respeito ao valor do pH, as reações de oxidação podem ocorrer via ozonização direta (meio ácido) ou indireta (meio básico), ou seja, em meio ácido o nível de ozônio dissolvido é maior que em meio alcalino, pois nesta a decomposição em radicais livres é favorecida. O objetivo de estudo deste trabalho foi avaliar a eficiência dos POAs do tipo: O_3 , O_3/OH^- , O_3/Fe^0 e O_3/H_2O_2 em escala laboratorial, empregando um reator de vidro borossilicato operando em fluxo contínuo. Os resultados obtidos indicaram que o processo de melhor eficiência foi o Peroxone (O_3/H_2O_2) tendo sido possível a degradação de aproximadamente 73% de atrazina, sugerindo significativa potencialidade para o tratamento de águas contaminadas com atrazina.

Palavras-chave: Atrazina, Degradação, Ozônio, Processo oxidativo avançado.

ABSTRACTS

CAPPOANI, Camila. Degradation of atrazine by advanced oxidative process in the presence of ozone. 2020. 47 f. Completion of course work, Federal University of Technology Paraná. Pato Branco, 2020.

The progressive increase in population demanded a greater demand for food, because of this agriculture became dependent on the use of pesticides to guarantee the development of crops on a large scale. Among the classes of pesticides, herbicides are the most used. Atrazine (ATZ) is a systemic and selective herbicide recommended for the control of weeds, due to its moderate mobility and high persistence has been identified as a polluting source of surface and groundwater. In this context, the importance of developing technologies and strategies for the degradation of these contaminants is observed, and an alternative to the degradation process is the advanced oxidative processes (POAs). These oxidative processes mostly use the combination with oxidizing agents such as ozone, which reacts with a wide class of organic compounds due to their high oxidation potential. In aqueous solution, the main parameters that affect ozone decomposition are temperature and pH. So that, with increasing temperature, ozone becomes less soluble and less stable, as far as the pH value is concerned, oxidation reactions can occur via direct (acidic) or indirect (basic) ozonation, or that is, in an acidic environment the level of dissolved ozone is higher than in an alkaline environment, since in this the decomposition in free radicals is favored. The objective of studying this work was to evaluate the efficiency of the POAs of the type: O_3 , O_3/OH^\cdot , O_3/Fe^0 and O_3/H_2O_2 on a laboratory scale, using a borosilicate glass reactor operating in continuous flow. The results obtained indicated that the process with the best efficiency was Peroxone (O_3/H_2O_2), with the degradation of approximately 73% of atrazine being possible, suggesting a decrease in the potential for the treatment of water contaminated with atrazine.

Keywords: Atrazine, Degradation, Ozone, Advanced oxidative process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular geral das s-triazinas.	17
Figura 2 – Estrutura molecular da atrazina.	18
Figura 3 – Estruturas de ressonância da molécula de ozônio.	23
Figura 4 – Difratoograma do cavaco de ferro.	25
Figura 5 – Mecanismos de reação O_3/Fe^0	26
Figura 6 – Sistema gerador de ozônio por efeito corona.	29
Figura 7 – Reação de Índigo com ozônio (a) e Curva padrão de absorbância (A) em 600 nm em função da concentração de ozônio adicionado.	29
Figura 8 – Fluxograma do estudo da degradação da ATZ.	30
Figura 9 – Aparato experimental de bancada.	32
Figura 10 – Imagem ilustrativa do aparato experimental.	32
Figura 11 – Identificação de parâmetros de validação por meio da curva analítica.	34
Figura 12 – Curva de calibração da ATZ (a) e perfil cromatográfico do padrão de 1 mg L ⁻¹ (b).	35
Figura 13 – Cromatogramas obtidos nos processos de degradação da atrazina.	37
Figura 14 – Picos formados na degradação atrazina.	38
Figura 15 – Diminuição temporal da concentração de atrazina nos diferentes processos de oxidação.	39
Figura 16 – Difratoograma de raio X do Fe^0 antes e após o uso.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do herbicida atrazina.	18
Tabela 2 – Atrazina e alguns de seus produtos de degradação.....	21
Tabela 3 – Tipos de sistemas de POAs.	22
Tabela 4 – Potencial de oxidação de alguns agentes oxidantes.....	22
Tabela 5 – Métodos geradores de ozônio.	23
Tabela 6 – Condições operacionais dos diferentes POAs utilizados neste trabalho.	31
Tabela 7 – Parâmetros de validação do método cromatográfico.	36
Tabela 8 – Resultados obtidos nos processos de tratamento dos POAs.	36
Tabela 9 – Comparativo de eficiência do trabalho com as literaturas de referências.	40

LISTA DE SÍMBOLOS

POAs	Processos oxidativos avançados
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
DRX	Difratometria de raio X
ATZ	Atrazina
VMP	Valor máximo permitido
O ₃	Ozônio
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
Fe ⁰	Ferro valência zero
FVZ	Ferro valência zero
Fe ²⁺	Íon ferroso
Fe ³⁺	Íon férrico
OH ⁻	Íon hidroxila
OH [•]	Radical hidroxila
pH	Potencial hidrogeniônico
E ⁰	Potencial de oxidação
V	Volts
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
t _r	Tempo de retenção
P.A.	Padrão analítico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 GERAL	15
2.2 ESPECÍFICOS	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1 AGROTÓXICOS	16
3.2 ATRAZINA	18
3.2.1 Legislação	19
3.2.2 Degradação da Atrazina	20
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	21
3.3.1 Processo de Ozonização Direta (O ₃)	23
3.3.2 Processo de Ozonização Indireta (O ₃ /OH ⁻)	24
3.3.3 Processo de Ozonização Catalítica (O ₃ /Fe ⁰)	24
3.3.4 Processo Tipo Peroxone (O ₃ /H ₂ O ₂)	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 MATERIAIS	28
4.1.1 Reagentes	28
4.2 MÉTODOS	28
4.2.1 Gerador de Ozônio	28
4.2.2 Determinação da Concentração de Ozônio em Meio Aquoso	29
4.2.3 Estudos de Tratabilidade de Atrazina em Reator de Fluxo Contínuo	30
4.3 CONTROLE ANALÍTICO	33
4.3.1 Determinação Cromatográfica de Atrazina	33
4.3.2 Difractometria de Raio X	33
5 RESULTADOS	34
5.1 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA	34
5.1.1 Validação do Método Analítico	34
5.1.2 Processos de Degradação de Atrazina	36
5.1.3 Comparação da Eficiência de Degradação de Atrazina	38
5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIO X	41
5.2.1 Caracterização do Material Catalítico	41
CONCLUSÕES	43

REFERÊNCIAS.....	44
-------------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

O uso de substâncias químicas na agricultura iniciou na década de 20, entretanto, passou a desempenhar um papel relevante depois da 2ª Guerra Mundial, em que o aumento progressivo da população exigiu uma demanda maior de alimentos e para isso, os chamados defensivos agrícolas foram inseridos no mercado com o intuito de garantir o desenvolvimento das culturas em larga escala. Entretanto, por se tratar de substâncias tóxicas, são capazes de contaminar tanto o ar, como a água e o solo, provocando desequilíbrios ambientais. A partir disso, estas substâncias foram designadas como agrotóxicos, por representarem potenciais riscos químicos ao ecossistema em geral e aos seres humanos, seja por via direta ou indireta (FARIA, 2003).

Atualmente existe uma grande preocupação com a qualidade ambiental devido ao aumento da produção e utilização destas substâncias químicas, em que grande parcela, é utilizada pelo mercado consumidor agrícola, doméstico ou industrial, sem o conhecimento de seus reais impactos no meio ambiente considerando o médio e longo prazo (PEREIRA, 2011).

Do ponto de vista ambiental, a toxicidade, a persistência e a seletividade destas substâncias são características críticas, de modo que os produtos químicos gerados são às vezes mais persistentes e tóxicos ao meio ambiente. Como os agrotóxicos são separados em diferentes classes, dentre os mais empregados no mundo está a classe dos herbicidas triazínicos, que são compostos orgânicos quimicamente sintetizados, e ambientalmente classificados como micropoluentes (JAVARONI, LANDGRAF; REZENDE, 1998).

A atrazina é um dos herbicidas que apresenta risco significativo às águas, dado este preocupante, pois está entre os dez mais utilizados no Brasil. Segundo o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA), a quantidade de agrotóxicos comercializados em 2017 foi de 539.944,95 toneladas, em termos de classe, os herbicidas foram os mais utilizados, com 58,45% (315.573,38 ton.), seguido dos fungicidas com 12,06% (65.114,91 ton.) e os inseticidas com 10,10% (54.544,00 ton.). Dentre os herbicidas, 39% apresentam em suas formulações o princípio ativo atrazina, que ocupa o 6º lugar na colocação dos mais vendidos no Brasil e em termos de comercialização por estado, o Paraná ocupa o 2º lugar nesse ranking.

Portanto, por se tratar de compostos recalcitrantes, ou seja, compostos orgânicos de difícil degradação, é necessário estudar e desenvolver técnicas alternativas para degradar estes contaminantes, e se possível obter sua completa mineralização, além da necessidade de um monitoramento dos níveis de concentração desses compostos no meio ambiente.

Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POAs) vêm se destacando como técnicas eficazes na degradação de poluentes recalcitrantes. Nas reações que envolvem os POAs são formados intermediários, como por exemplo, radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), capazes de mineralizar compostos orgânicos em água, dióxido de carbono e ácidos minerais. Este tipo de processo pode ser aplicado com agentes oxidantes e catalisadores fazendo o uso ou não de fonte de irradiação, isso tudo a fim de aumentar a eficiência de tratabilidade de poluentes (DEZZOTI, 2008).

Com isso, uma alternativa que vêm se mostrando eficaz na descontaminação ambiental, é a aplicação de POAs na presença de ozônio, um agente oxidante capaz de reagir com uma vasta classe de compostos orgânicos, devido ao seu alto potencial de oxidação. Por conta disso se destaca em relação a outros agentes oxidantes, comumente utilizados em processos convencionais de descontaminação (DEZZOTI, 2008; PERREIRA, 2011).

Desta forma, o trabalho propõe um estudo de degradação da atrazina em efluente sintético a partir da aplicação de diferentes POAs envolvendo ozônio. A efetividade do trabalho desenvolvido será analisada por meio de análise cromatográfica.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados via ozonização na degradação do herbicida atrazina em meio aquoso sintético.

2.2 ESPECÍFICOS

- Avaliar a eficiência de tratamento dos POAs do tipo: O_3 , O_3/OH^\cdot , O_3/Fe^0 e O_3/H_2O_2 , através da cromatografia líquida de alta eficiência;
- Comparar os resultados obtidos com os limites estabelecidos pela legislação e literatura especializada.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 AGROTÓXICOS

São várias as denominações utilizadas para chamar um grupo de substâncias químicas utilizadas para o controle de doenças e pragas nas plantas, como por exemplo: agroquímicos, agrotóxicos e defensivos agrícolas. Estas denominações são empregadas com o mesmo significado, mesmo que em definições mais específicas possam englobar ou não diferentes grupos de substâncias químicas, o que pode gerar conotação adversa ao real sentido do produto (PERES; MOREIRA; DUNOIS, 2003).

A Lei Federal nº 7.802, de 11 de julho de 1989, no artigo segundo, inciso um, alíneas a e b, define como agrotóxicos e afins:

“Os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento dos produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos. Substâncias e produtos, como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (Casa Civil, 1989).”

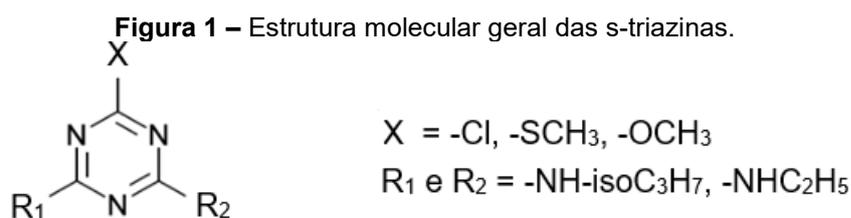
Entretanto, o programa da Organização das Nações Unidas responsável pela agricultura e alimentação, a *Food and Agriculture Organization* (FAO) define o termo agrotóxico como:

“Qualquer substância, ou mistura de substâncias, usadas para prevenir, destruir ou controlar qualquer praga, incluindo vetores de doenças humanas e animais, espécies indesejadas de plantas e animais, causadores de danos (ou interferindo) durante a produção, processamento, estocagem, transporte ou distribuição de alimentos, produtos agrícolas, madeiras e derivados – ou que deva ser administrada para o controle de insetos, aracnídeos e outras pestes que acometem os corpos dos animais de criação (FAO, 2003).”

Tendo em vista essas definições, os agrotóxicos podem então ser classificados em função de sua estrutura química e organismo alvo. Quanto à estrutura química, são classificados em benzimidazóis, carbamatos, organoclorados, organofosforados, organonitrogenados, piretróides, triazinas, entre outros. Em

relação ao organismo alvo, as principais classes são: fungicidas, herbicidas, inseticidas e pesticidas.

Uma classe de agrotóxicos utilizada em grande escala é a dos herbicidas triazínicos, onde são encontradas as s-triazinas, assim denominadas por se tratar de compostos simétricos. As propriedades das s-triazinas foram descobertas em 1952, a partir de estudos realizados no crescimento seletivo de plantas. De acordo com suas estruturas moleculares (figura 1), são compostos polares, fracamente básicos e estáveis devido a configuração eletrônica do anel heterocíclico. Entretanto, foi em 1954, que as s-triazinas foram postas como herbicidas, sendo a clorazina o primeiro produto a ser estudado desta classe. Posteriormente, a simazina, atrazina, propazina, prometrona e a terbutilazina foram inseridas no mercado. (JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1998).



Fonte: MORAES; REZENDE, 1998.

O mecanismo de ação dos herbicidas é classificado conforme o potencial da espécie alvo de criar resistência. De acordo com Vasconcelos (2007), a principal ação dos herbicidas do grupo das s-triazinas é determinada pelo constituinte presente na posição 2 no anel heterocíclico, o qual determina seu nome comercial com a terminação “azina”. Estes herbicidas dividem-se em três grupos: clortriazinas (-Cl), metiltiotriazinas (-SCH₃) e metoxitriazinas (-OCH₃).

Um relevante problema da utilização dos herbicidas está relacionado ao contato com o meio ambiente, isto porque estão sujeitos aos processos de transferência ou remoção, retenção e degradação. Estes processos atuam simultaneamente e com intensidade oscilante, dependendo das características dos herbicidas, como a solubilidade em água, ionizabilidade, tempo de meia-vida, volatilidade e reatividade. Quanto as características do solo, leva-se em consideração a sua estrutura, teor de matéria orgânica, argila, óxidos, umidade e valor do pH. Já no que diz respeito ao clima, dependem da precipitação, evaporação, temperatura e transpiração. Visto que a maioria dos herbicidas da

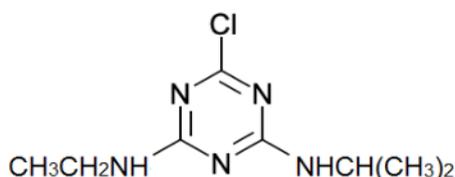
classe das s-triazinas apresenta baixa adsorção em solo, podendo apresentar alto potencial de lixiviação e baixa atividade microbiológica, os quais provocam problemas em ambientes aquáticos superficiais e subterrâneos (SANLAVILE et al., 1996).

Com base nisso, recomenda-se que os herbicidas sejam aplicados em solos onde não há lençol freático superficial e erosão, pois, a erosão arrasta partículas de solo até córregos, rios e lagos, e estas substâncias dissolvem-se causando danos de maior ou menor grau ao meio ambiente (ALMEIDA; RODRIGUES, 1985).

3.2 ATRAZINA

O nomenclatura oficial da atrazina é 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina, possui massa molecular de 215,68 g mol⁻¹, e assim como todas as s-triazinas é um composto polar, fracamente básico e conferindo estabilidade devido a sua configuração eletrônica (figura 2). A molécula apresenta solubilidade em alguns solventes orgânicos como acetona, acetato de etila, benzeno, etanol e éter.

Figura 2 – Estrutura molecular da atrazina.



Fonte: Acero, 2000.

De acordo com UETA *et al.* (2007) a atrazina é um contaminante potencial da água devido às suas características, tais como: o alto potencial de escoamento, elevada persistência em solo, hidrólise lenta, baixa pressão de vapor, baixa a moderada solubilidade em água e adsorção moderada em argila e matéria orgânica. Algumas destas características podem ser observadas na tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do herbicida atrazina.

Solubilidade em H ₂ O a 20 °C (ppm)	Pressão de vapor a 20 °C (mm Hg)	Ponto de fusão (°C)	pK _a a 21 °C	Densidade (g cm ⁻³)
33	3,0 x 10 ⁻⁷	175	1,7	1,187

Fonte: Almeida e Rodrigues, 1985.

Classificada como um herbicida sistêmico e seletivo, é utilizada no controle pré e pós-emergente de ervas daninhas, sendo muito eficiente em ervas daninhas dicotiledôneas (folhas largas), apresentando uma eficiência regular em várias monocotiledôneas (EMBRAPA, 2006).

Por ser um inibidor fotossintético, a atrazina atua na membrana do cloroplasto onde ocorre a fase luminosa da fotossíntese, impedindo o fluxo normal de elétrons, provocando a clorose foliar (palidez da folha) seguida de necrose. A taxa de fotossíntese cai próximo de zero dentro de 1 ou 2 dias após a absorção do herbicida, enquanto os sintomas de dano se desenvolvem nas folhas após poucos dias (VIDAL; MEROTTO, 2001).

Os herbicidas, assim como todos os agrotóxicos possuem no rótulo sua classificação toxicológica e ambiental. Em relação à saúde humana a atrazina é classificada como um agente medianamente tóxico (classe III), pois é um desregulador hormonal e um agente cancerígeno, já no que diz respeito ao meio ambiente é muito perigoso (classe II), por ser altamente persistente.

De acordo com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 2006) os nomes comerciais da atrazina são: Atranex 500 SC, Atrazina Nortox 500 SC, Atrazinax, Coyote 500 SC, Gesaprim 500, Gesaprim GRDA, Herbitrin 500 BR, Siptran 800 SC ou Stauzina 500 SC. As doses de aplicação recomendadas em registro variam de 3,0 L ha⁻¹ a 6,5 L ha⁻¹. Sendo que, as doses médias utilizadas pelos produtores variam entre 4,0 L ha⁻¹ e 5,0 L ha⁻¹ (FILHO; RODRIGUES, 2015).

3.2.1 Legislação

Órgãos de vários países desenvolveram estudos para avaliar os efeitos dos agrotóxicos, a partir destes foram estabelecidos valores máximos permissíveis (VMP). No Brasil, o Ministério da Saúde (MS) e o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceram os padrões de potabilidade e de qualidade da água.

De acordo com a portaria nº 518, de 25 de março de 2004, Art. 14 do Ministério da Saúde (2004) a concentração de atrazina na água potável não deve ultrapassar 2,0 µg L⁻¹. A resolução nº 396, de 03 de abril de 2008 do CONAMA, que dispõe sobre o enquadramento das águas subterrâneas, estabeleceu o mesmo VMP

para o consumo humano, enquanto, para a dessedentação de animais o valor é de $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e para a irrigação de $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

Por outro lado, o Conselho da União Europeia estabeleceu o valor de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, valor este 20 vezes maior que o permitido no Brasil. Por conta da verificação da atrazina na água em níveis superiores aos limites máximos estipulados pelo respectivo conselho, a utilização desse herbicida passou a ser proibida desde 2004 na Europa, essa decisão deve-se ao fato de existir um risco de contaminação das águas subterrâneas em concentrações acima de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. Porém, no Brasil, o uso do herbicida segue autorizado para o controle pré e pós-emergente de ervas daninhas presentes principalmente no milho, sorgo e na cana de açúcar.

3.2.2 Degradação da Atrazina

O processo de degradação dos agrotóxicos em geral pode ocorrer por processos químicos, como hidrólise, oxirredução, substituição, eliminação e fotólise, por processos biológicos ou ainda através de processos combinados, desse modo o mecanismo da degradação baseia-se nas características estruturais, a partir da presença de grupos funcionais (BALESTEROS, 2009).

A atrazina pode ser degradada por oxidação química, processo no qual elétrons são removidos de uma substância aumentando seu estado de oxidação. Os tratamentos baseados na oxidação química como os POAs são aplicados como alternativa na oxidação de compostos recalcitrantes, como é o caso do herbicida em estudo, o qual apresenta persistência e difícil degradação no meio ambiente, mesmo que em baixas concentrações, visto que os processos de tratamento tradicionais não são capazes de degradá-los e, por conseguinte são lançados em corpos receptores (PEREIRA, 2011).

As principais vias de degradação da atrazina são a dealquilação biológica, hidrólise química e a hidrólise biológica. Entretanto a degradação completa envolve várias reações até a sua mineralização. Como mostra a tabela 2, o estudo da degradação deste herbicida, via radicais hidroxilas realizado por Acero (2000), utilizando O_3 e H_2O_2 comprova a formação de vários subprodutos, dentre eles compostos hidroxilados e clorados, como mostra a tabela 2.

Tabela 2 – Atrazina e alguns de seus produtos de degradação.

	R ₁	R ₂	R ₃
Atrazina (ATZ)	Cl	NHCH ₂ CH ₃	NHCH(CH ₃) ₂
Desetilatrizina (DEA)	Cl	NH ₂	NHCH(CH ₃) ₂
Deisopropilatrizina (DIA)	Cl	NHCH ₂ CH ₃	NH ₂
Hidroxiatrizina (HA)	OH	NHCH ₂ CH ₃	NHCH(CH ₃) ₂
Desetilhidroxiatrizina (DEHA)	OH	NH ₂	NHCH(CH ₃) ₂
4-acetoamido-2-cloro-6-etilamino-s-triazina (CDET)	Cl	NHCOCH ₃	NHCH ₂ CH ₃

Fonte: Acero, 2000.

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POAs) são fundamentados na geração de espécies químicas altamente reativas, e com elevado potencial de oxidação, capazes de promover, em alguns casos, a completa mineralização de poluentes, como compostos orgânicos e substâncias recalcitrantes convertendo-os em CO₂, H₂O e ácidos minerais. Em sua maioria os processos oxidativos ocorrem à temperatura ambiente e consistem na geração de radicais hidroxilas (\bullet OH) (DEZZOTI, 2008).

Segundo Legrini (1993), a oxidação dos compostos orgânicos via radical hidroxila pode ocorrer por três etapas gerais, pela abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e pela adição do radical hidroxila em uma ligação insaturada.

Trata-se de processos limpos, ou seja, não há formação de subprodutos sólidos e não são seletivos, fazendo com que possam degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para degradar compostos orgânicos tanto em fase aquosa, gasosa, como também adsorvidos em matriz sólida (TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

O tratamento de poluentes por meio de POAs, são divididos em dois tipos de sistemas, sendo ele homogêneo ou heterogêneo, podendo ser operado com ou sem fonte de irradiação, como apresentado na tabela 3.

Tabela 3 – Tipos de sistemas de POAs.

Sistema	Com irradiação	Sem irradiação
Homogêneos	O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂
	H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /OH ⁻
	Feixe de elétrons	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)
	H ₂ O ₂ /US	
	UV/US	
Heterogêneos	TiO ₂ /O ₂ /UV	Eletro-Fenton
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	

Fonte: Dezzoti, 2008.

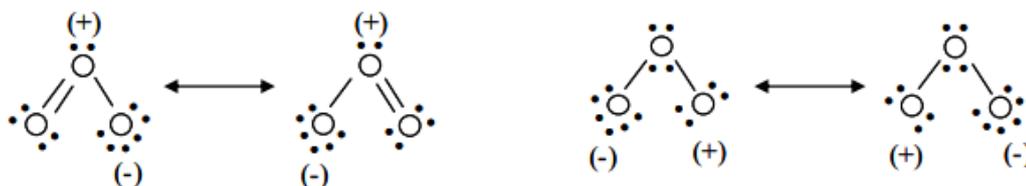
Observa-se na tabela 3, que o ozônio é empregado principalmente em sistemas homogêneos. Sua aplicação ocorre devido a capacidade em se decompor em outras espécies quando em meio aquoso. Um de seus produtos de decomposição é o radical hidroxila que apresenta maior potencial de oxidação que o próprio ozônio molecular e outros oxidantes utilizados em tratamentos convencionais, como mostra a tabela a seguir (RODRÍGUEZ, 2008).

Tabela 4 – Potencial de oxidação de alguns agentes oxidantes.

Espécie	E ⁰ (V, 25 °C)
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

Fonte: Rodríguez, 2008.

Como os POAs são fundamentados na oxidação dos compostos por radicais hidroxilas e a eficiência do processo depende da geração destes, quanto maior a eficácia em sua geração maior o poder oxidativo do sistema. Dito isso, este trabalho utilizou como agente oxidante o ozônio, um gás que é forma alotrópica do oxigênio. De acordo com suas estruturas de ressonância (figura 3), pode se comportar como um dipolo, sendo um agente eletrofílico ou nucleofílico (SILVA, 2006). Quanto às propriedades físico-químicas, sua solubilidade em água a 0 °C é de 20 mg L⁻¹, já em 30 °C é de 1,5 mg L⁻¹ (VIDAL, 2003).

Figura 3 – Estruturas de ressonância da molécula de ozônio.

Fonte: Silva, 2006.

No entanto, devido a sua instabilidade, deve ser gerado *in situ*, conforme tabela 5, encontra-se na literatura diferentes métodos e fontes para a geração do ozônio, entretanto, em experimentos laboratoriais o método mais utilizado é o de descarga elétrica, também chamado de efeito corona, que utiliza como fonte de alimentação o ar atmosférico ou oxigênio puro. Neste método a fonte de alimentação é quem determina a concentração do ozônio na fase gás (DEZZOTI, 2008; GOTTSCHALK, 2000).

Tabela 5 – Métodos geradores de ozônio.

Método	Princípio	Fonte
Elétrico	Descarga elétrica	Ar e O ₂
Eletroquímico	Eletrólise	Água
Fotoquímico	Irradiação	O ₂ , ar e água
Radiação química	Raios-X, radiação	Água
Térmico	Ionização de arco de luz	Água

Fonte: Gottschalk, 2000.

3.3.1 Processo de Ozonização Direta (O₃)

O ozônio molecular é um agente oxidante seletivo que reage com ligações do tipo C=C, C=C-O-R e C=C-X e com átomos como o N, P, O e S, reagindo mais rapidamente com compostos orgânicos com substituintes orto e para. No entanto, moléculas que contêm em suas estruturas grupos sequestradores de elétrons conduzem à diminuição da taxa de reação (DEZZOTI, 2008).

De acordo com Dezzoti (2008), a ozonização direta ocorre em meio ácido de forma que o ozônio atua como um agente eletrofílico, ocasionando a abertura da molécula e conseqüentemente a formação de compostos de cadeias menores.

3.3.2 Processo de Ozonização Indireta (O₃/OH⁻)

A reação indireta ocorre através de reações radicalares, por não ser seletiva, o ataque aos poluentes orgânicos pode ocorrer 10⁶ a 10⁹ vezes mais rápido do que outros agentes oxidantes como, por exemplo, o ozônio molecular (ALMEIDA *et al.*, 2004).

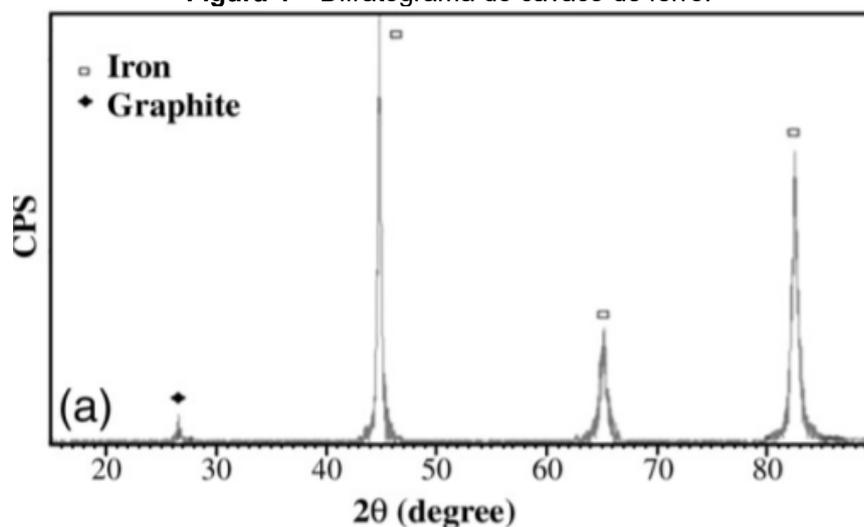
Conforme as equações 1 e 2, em meio aquoso o responsável pela decomposição do ozônio é o íon hidroxila, de forma que a reações entre eles provocam uma série de reações radicalares que conseqüentemente levam à formação de radicais hidroxilas. De maneira que esta reação, ocorre predominantemente em meio alcalino, pois é o íon hidroxila que inicia a decomposição do ozônio (VON GUNTEN, 2003).



3.3.3 Processo de Ozonização Catalítica (O₃/Fe⁰)

O ferro valência zero (Fe⁰) é utilizado como catalisador com o intuito de substituir os sais ferrosos, pois se trata de um material de fácil obtenção, baixo custo e ainda é compatível com o meio ambiente. Um meio de obter este material catalítico que vem sendo estudado por muitos pesquisadores, é a partir do cavaco de ferro, obtido da recuperação e reciclagem de resíduos de indústrias que utilizam o ferro fundido para produção de peças. De acordo com os estudos de caracterização de cavaco de ferro realizado por Shaibani; Ghambari (2011), por difratometria de raio X (DRX) foi possível observar a presença de ferro elementar (□) conforme figura 4.

Figura 4 – Difratoograma do cavaco de ferro.



Fonte: SHAIBANI; GHAMBARI, 2011.

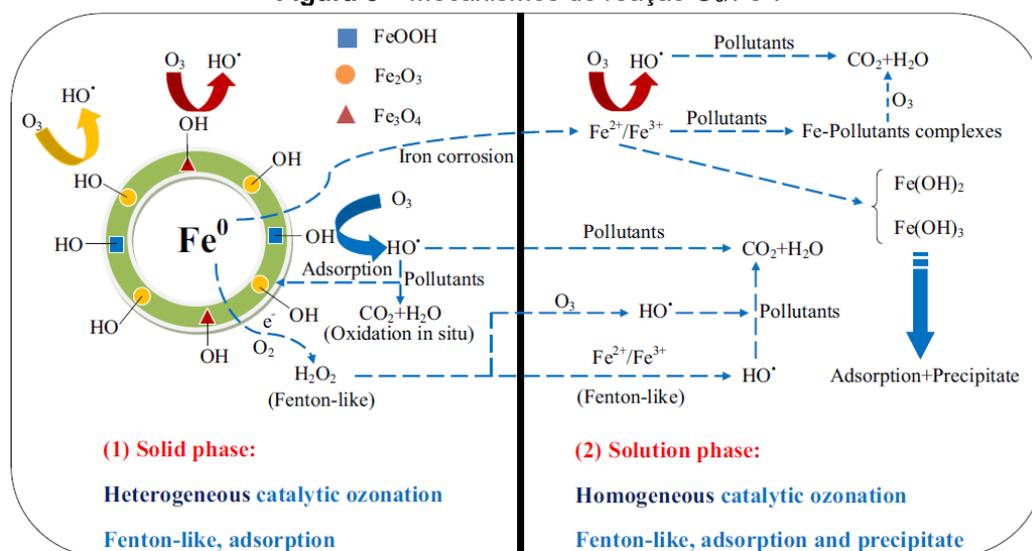
Desse modo, a utilização do cavaco de ferro como fonte de obtenção de Fe^0 é vantajosa, pois não precisa de prévio tratamento para uso como catalisadores em POAs. No entanto, deve ser levado em consideração o tamanho das partículas do material, uma vez que quanto menor seu tamanho, maior a área superficial, mais alta a densidade de sítios ativos reativos em superfície e maior a mobilidade, consequentemente mais eficaz é o tratamento. Por outro lado, em escala de nanométrica, em torno de 100 nm, por exemplo, pode haver rápida aglomeração das partículas, fazendo com que a área superficial diminua e com isso sua eficácia também diminui (MORESCO et.al, 2021).

Contudo, a degradação de poluentes utilizando o Fe^0 só é possível, pois este apresenta um potencial padrão de redução consideravelmente alto do par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ ($E^0 = -0,440 \text{ V}$), de modo que as reações ocorrem via oxidação-redução (PEREIRA e FREIRE, 2004).

O mecanismo de reação apresentado na figura 5 mostra que o Fe^0 pode seguir por diversos mecanismos de reação, seja ele homogêneo como também heterogêneo. Verifica-se tanto a ocorrência de reações do tipo fenton, onde pode-se formar o radical hidroxila por meio da reação entre peróxido de hidrogênio em solução e o íon ferroso (Fe^{2+}), quanto like fenton, neste em reações secundárias entre o ferro com peróxido de hidrogênio ocorre a decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada pelo íon férrico (Fe^{+3}) formando o radical hidroperoxila (HO_2^\bullet). Sendo que na superfície do material catalítico o processo é heterogêneo enquanto

em solução é homogêneo. Com isso, não só o tamanho de partícula, que nos diz sobre a área superficial e a porosidade, mas também o valor do pH e concentração do poluente, irão influenciar no tipo de reação em que irá ocorrer na degradação (XIONG, 2016; LUMBAQUE et. al, 2020).

Figura 5 – Mecanismos de reação O_3/Fe^0 .



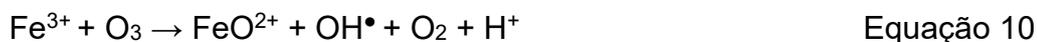
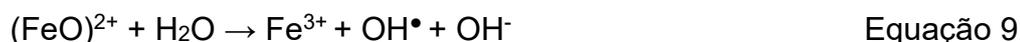
Fonte: XIONG et. al., 2016.

Portanto, nos POAs quando em meio ácido e na presença de oxigênio dissolvido através da agitação mecânica, por exemplo, ocorre a formação *in situ* de peróxido de hidrogênio a partir da redução do O_2 pelo Fe^0 e na sequência passa a radical OH , conforme as equações 3 e 4 respectivamente.



Outra rota possível no processo O_3/Fe^0 é a partir da redução direta do agente oxidante pelo Fe^0 , produzindo íons ferrosos (Fe^{2+}), íons férricos (Fe^{3+}) e radicais hidroxila, conforme equações 5, 6 e 7. Em meio alcalino, estes íons podem catalisar a decomposição do O_3 gerando os radicais hidroxilas, de acordo com as equações 8, 9 e 10 (XIONG et. al., 2016).

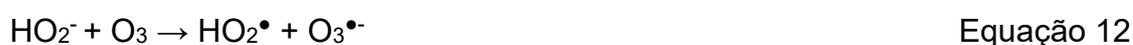




3.3.4 Processo Tipo Peroxone ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

O processo denominado de peroxone combina dois agentes oxidantes, o ozônio e a solução aquosa de peróxido de hidrogênio, neste tipo de processo oxidativo a formação de radicais hidroxilas se dá por meio da decomposição acelerada do O_3 pelo H_2O_2 , com isso a capacidade do ozônio em oxidar poluentes a partir do ataque eletrofílico é intensificada. No entanto, de acordo com Beltrán (2004), deve-se tomar cuidado quanto à concentração de H_2O_2 utilizada, pois em altas concentrações pode atuar como inibidor e com isso diminuir a taxa de reação do ozônio com alguns compostos.

Assim como em outros tipos de POAs, a decomposição do ozônio ocorre por reações radicalares, a etapa inicial do mecanismo conduz a formação dos radicais hidroxila conforme equação 12. Como o H_2O_2 reage com O_3 somente em sua forma iônica (HO_2^-), a taxa de decomposição do H_2O_2 é alcançada somente em valores de pH acima de 4. Devido ao mecanismo de reação ser controlado por reações em cadeia, a reação global deste processo pode ser representada pela equação 14 (DEZZOTI, 2008; XIONG et. al., 2016).



4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Reagentes

O herbicida comercial Atrazina Nortox 500 SC que contém em sua formulação 500 g L⁻¹ de ATZ e 604,70 g L⁻¹ de outros ingredientes foi utilizado em solução aquosa com concentração de 10 mg L⁻¹ de ATZ. Como fonte geradora de O₃ utilizou-se o ar atmosférico e para as diferentes combinações de POAs foram utilizados peróxido de hidrogênio 30 % (m/m) P.A. e ferro valência zero (FVZ 150 µm) proveniente de cavaco de ferro. O padrão analítico de atrazina foi da marca Sigma-Aldrich de concentração 98,9% (m/m) e utilizado sem tratamento prévio para a preparação da solução estoque de 50 mg L⁻¹ utilizado na calibração analítica do método cromatográfico.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Gerador de Ozônio

O efeito corona, como representado na figura 6, provoca alto campo elétrico aplicado ionizando o espaço entre os dois eletrodos, o espaço intereletrodo é separado por uma barreira dielétrica evitando a descarga completa. De acordo com as equações 15 e 16, o ozônio é gerado pela passagem de ar entre os eletrodos submetidos a alta diferença de potencial, onde o oxigênio de passagem se dissocia em oxigênio atômico ligando-se na sequência a outra molécula de oxigênio, dando origem ao ozônio (ARMAROLI, 2007).

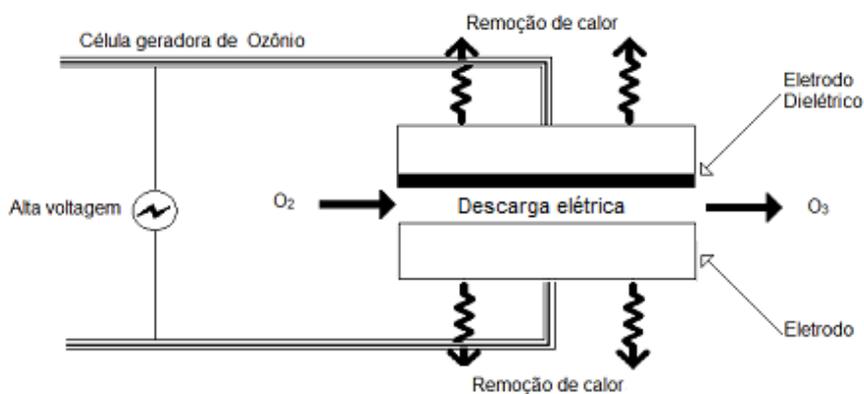


Equação 15



Equação 16

Figura 6 – Sistema gerador de ozônio por efeito corona.

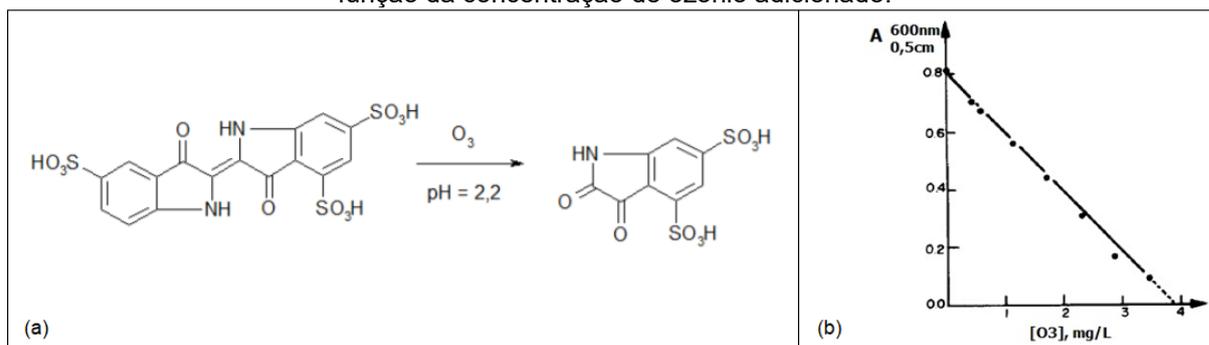


Fonte: Dezzoti, 2008.

4.2.2 Determinação da Concentração de Ozônio em Meio Aquoso

De acordo com a figura 7, o reagente índigo possui somente uma ligação dupla capaz de reagir com o ozônio. Ocorrendo então a reação de ozonólise, que tem como produto substâncias incolores. Desse modo para mensurar a quantidade de ozônio dissolvido em meio aquoso é necessário medir a absorvância de duas soluções, ou seja, com e sem a presença de ozônio, pois a diferença de coloração irá determinar a concentração do gás dissolvido (BADER; HOINGE, 1981).

Figura 7 – Reação de índigo com ozônio (a) e Curva padrão de absorvância (A) em 600 nm em função da concentração de ozônio adicionado.



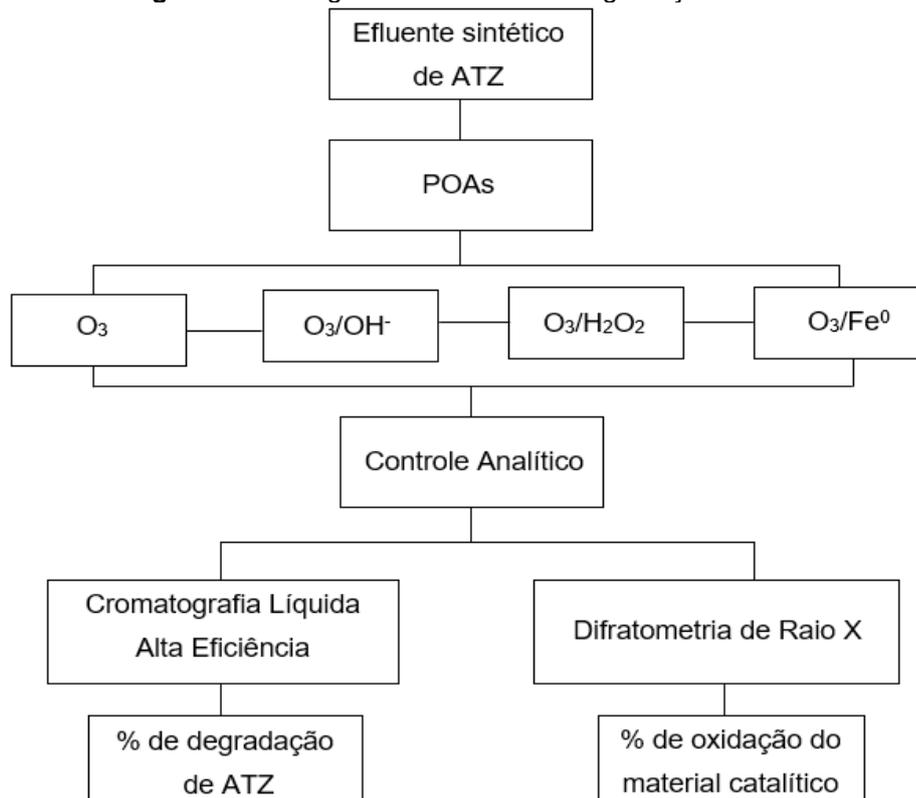
Fonte: BADER; HOINGE, 1981.

No entanto, neste trabalho determinou-se qualitativamente a fração ideal de ozônio, por meio de testes nas frações de 100/900 e 300/700, onde para estas frações os tempos de descoloração total foram de 17 e 2 minutos respectivamente, com isso ajustou-se o equipamento para 200/800, sendo 200 segundos de injeção de ozônio e 800 segundos em repouso que nesse caso é o tempo de meia vida do gás.

4.2.3 Estudos de Tratabilidade de Atrazina em Reator de Fluxo Contínuo

Os estudos de tratabilidade de atrazina passaram por três etapas: preparo do efluente sintético, tratamento por POAs em reator de fluxo contínuo e controle analítico, conforme o fluxograma da figura 8.

Figura 8 – Fluxograma do estudo da degradação da ATZ.



Fonte: Autor.

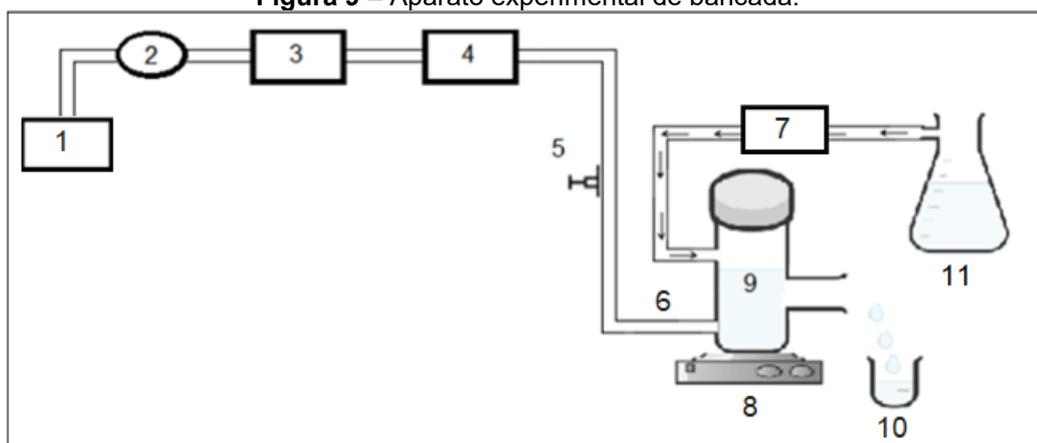
Ambos os processos foram realizados à temperatura ambiente, com fluxo de alimentação de efluente ajustado de acordo com a capacidade volumétrica do reator. Com o intuito de tratar toda a solução inserida inicialmente no reator, os tempos de coleta das alíquotas foram em 0, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. A tabela 6 apresenta as condições experimentais dos processos oxidativos em estudo.

Tabela 6 – Condições operacionais dos diferentes POAs utilizados neste trabalho.

Processo	Condições operacionais	Referências
O ₃	[ATZ] = 10 mg L ⁻¹ pH = 5,0 T = 24 °C Fluxo do reator = 10 mL min ⁻¹	Rodrigues, 2017
O ₃ /OH ⁻	[ATZ] = 10 mg L ⁻¹ pH = 5,0 T = 24 °C Fluxo do reator = 10 mL min ⁻¹	Pimenta, 2013
O ₃ /Fe ⁰	[ATZ] = 10 mg L ⁻¹ FVZ 150 µm pH = 3,0 T = 25 °C Fluxo do reator = 10 mL min ⁻¹	Fugita, Graça e Teixeira, 2017
O ₃ /H ₂ O ₂	[ATZ] = 10 mg L ⁻¹ [H ₂ O ₂] = 50 mg L ⁻¹ pH = 6,0 T = 28 °C Fluxo do reator = 10 mL min ⁻¹	Acero, 2000

Todos os tratamentos foram realizados em um reator de boro silicato com capacidade volumétrica de 1 L, dispendo de entrada de alimentação na parte superior e na inferior. De acordo com o esquema da figura 9, seguido da imagem ilustrativa (figura 10), o aparato experimental constituiu-se de um aparelho compressor de ar, regulador, fluxometro, tubo secante com sílica gel, gerador de ozônio, bomba de alimentação e um sistema de homogeneização proporcionada por agitação magnética.

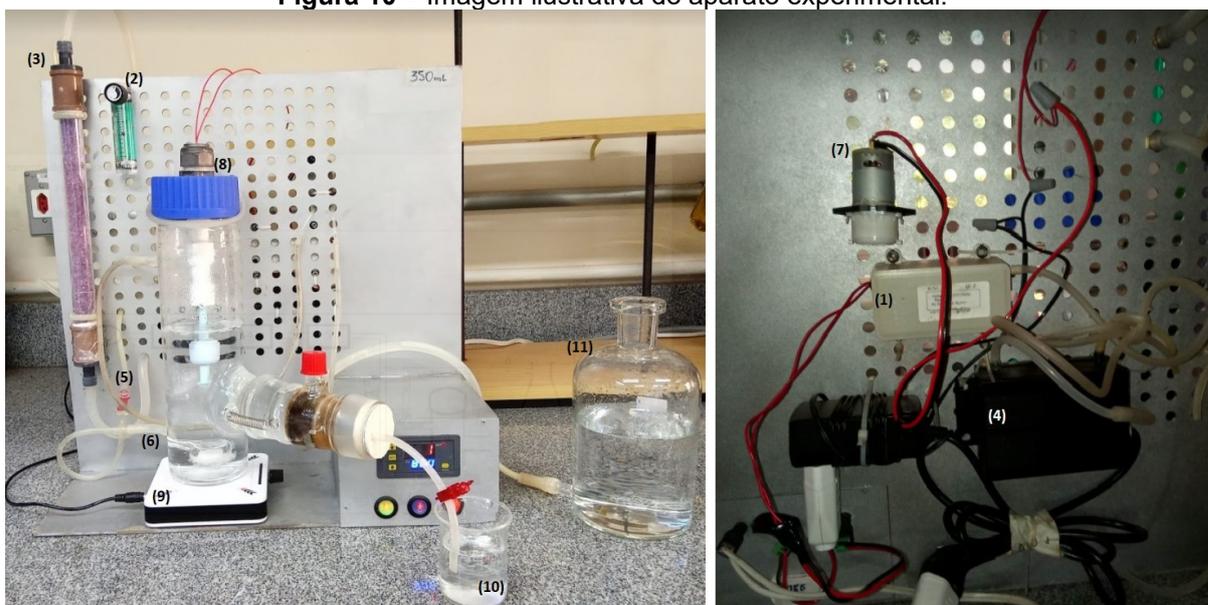
Figura 9 – Aparato experimental de bancada.



Fonte: Do autor.

1 compressor de ar, 2 fluxômetro, 3 tubo secante, 4 gerador de ozônio, 5 válvula anti-retorno, 6 entrada de O₃, 7 bomba de alimentação do reator, 8 reator, 9 agitador magnético, 10 frasco de coletor de efluente tratado e 11 frasco de alimentação.

Figura 10 – Imagem ilustrativa do aparato experimental.



Fonte: Do autor.

Com o objetivo de eliminar possíveis interferentes, as amostras coletadas passaram por microfiltração com auxílio de uma seringa e um filtro de politetrafluoretileno (PTFE) com tamanho do poro de 0,45 μm .

4.3 CONTROLE ANALÍTICO

4.3.1 Determinação Cromatográfica de Atrazina

A determinação cromatográfica realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foi utilizada com o intuito de separar, identificar e quantificar a concentração residual de atrazina para possibilitar a mensuração da taxa de degradação do poluente.

O equipamento de CLAE utilizado foi um Varian modelo 920-LC acoplado a um detector de arranjo fotodiodo (CP225) com alcance de sinais em 220 nm, utilizando o software *Galaxie* versão 1.9 para registrar os cromatogramas. Um octadecilsilano (C18) ACE (5 μm , 4,6 mm x 100 mm) foi utilizado conectado a uma coluna de guarda ACE (5 μm , 4,6 mm) e a fase móvel constituída por água ultrapura (60%) e acetonitrila (40%) fazendo o uso do modo isocrático com taxa de fluxo de 1,0 mL min⁻¹ (AMADORI et al., 2013).

A curva de calibração da atrazina foi constituída pelos mesmos componentes da fase móvel dar-se-á utilizando o padrão analítico de Atrazina, com pureza de 98,9%. A partir da solução estoque de 50 mg L⁻¹ de ATZ, preparou-se as concentrações de 0,5, 1,0, 2,5, 5,0 e 10,0 mg L⁻¹ para a curva de calibração.

4.3.2 Difractometria de Raio X

O Fe⁰, utilizado no processo de ozonização catalítica passou pela análise de difratometria de raio X, uma técnica de caracterização de estruturas e fases cristalinas, com isso é possível identificar a identidade e o tamanho do cristalito do material.

Para obtenção dos difratogramas utilizou-se um equipamento modelo Miniflex 600, Rigaku, com tubos geradores de raios x (K α de cobre $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) corrente de 15 mA de potência e voltagem de 40 kV. A faixa de varredura de 10 a 90° (2 θ), velocidade de 2° min⁻¹ (2 θ) e passo de 0,02° pela técnica de raios x do pó (DUARTE, 2020).

A identidade do material é identificada a partir da comparação com as cartas cristalográficas do equipamento que possui um banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

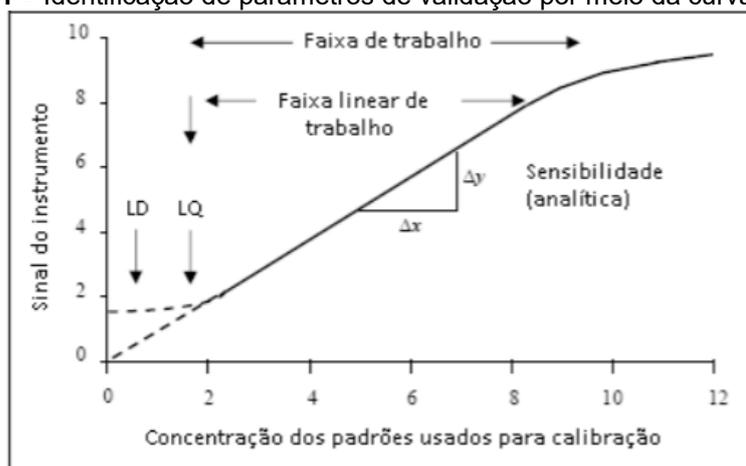
5 RESULTADOS

5.1 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

5.1.1 Validação do Método Analítico

De acordo com o Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO, 2020), os parâmetros de validação para ensaios quantitativos são: seletividade, linearidade, sensibilidade, faixa de trabalho e linear de trabalho, limite de detecção e quantificação, tendência e precisão. Estes são identificados de acordo com a curva analítica, como mostra a figura 11.

Figura 11 – Identificação de parâmetros de validação por meio da curva analítica.



Fonte: INMETRO, 2020.

Desse modo, dentre os parâmetros analisados neste trabalho a equação da reta é quem associa a quantificação com a linearidade, pois a expressão matemática informa a concentração do analito presente na amostra, portanto:

$$y = a + bx$$

Equação 17

Onde:

y – corresponde a medida do equipamento (altura, área do pico, e outros);

x – concentração;

a – coeficiente linear;

b – coeficiente angular (sensibilidade).

Já o limite de detecção (LD), dado pela menor concentração de analito presente na matriz que pode ser identificado e o limite de quantificação (LQ) a menor concentração de analito que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitável sob as condições experimentais, são calculados da seguinte forma:

$$LD = 3,3 \cdot s / b \quad \text{Equação 18}$$

$$LQ = 10 \cdot s / b \quad \text{Equação 19}$$

Onde:

s – desvio padrão de um menor nível da curva analítica;

b – inclinação da curva analítica, ou seja, o coeficiente angular.

Para a validação do método, foi injetado as cinco concentrações preparadas para a curva de calibração, a partir da solução estoque de ATZ (50 mg L^{-1}), fazendo o uso das condições pré determinadas da corrida cromatográfica.

Com base na curva analítica e no perfil cromatográfico gerado, exibidos na figura 12, foi possível calcular por meio das equações descritas pelo INMETRO, como citadas anteriormente, o valor da concentração, os LD, LQ e ainda verificar a sensibilidade da técnica, visto que esta é a modificação na resposta do instrumento e é representada pela inclinação da curva, em que obteve-se o valor de 1,8997, os demais parâmetros encontram-se dispostos na tabela 7. Além disso, foi possível verificar o tempo de retenção da ATZ. Contudo, o método proposto para a corrida cromatográfica mostrou-se eficiente para o poluente em estudo.

Figura 12 – Curva de calibração da ATZ (a) e perfil cromatográfico do padrão de 1 mg L^{-1} (b).

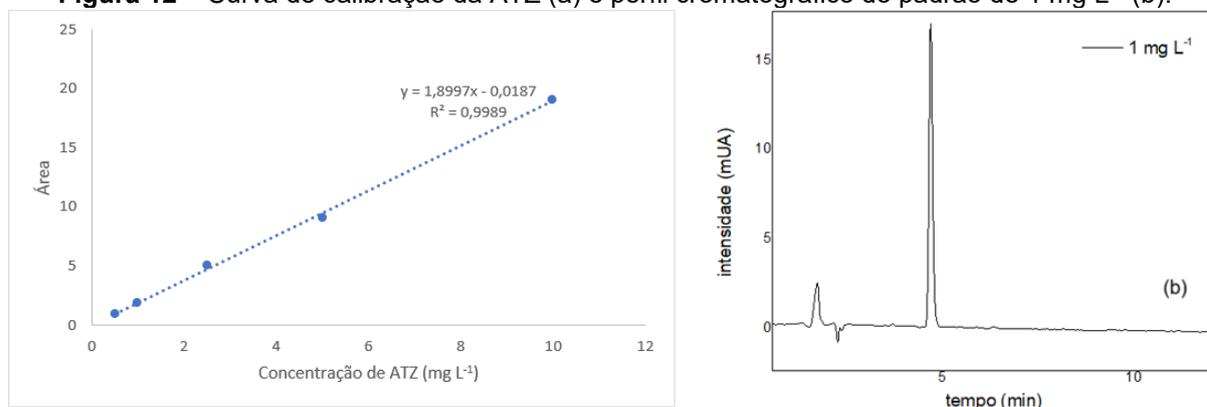


Tabela 7 – Parâmetros de validação do método cromatográfico.

[ATZ] (mg L ⁻¹)	t _R (min)	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)	Equação da reta	R ²	Faixa de trabalho (mg L ⁻¹)
1,01	4,69	3,27	9,89	y = 1,8997x – 0,0187	0,9989	0,5 - 10

5.1.2 Processos de Degradação de Atrazina

Conforme as condições especificadas no item 4.2.3, conduziu-se experimentalmente quatro tipos de POAs, a fim de verificar a eficiência de degradação do poluente.

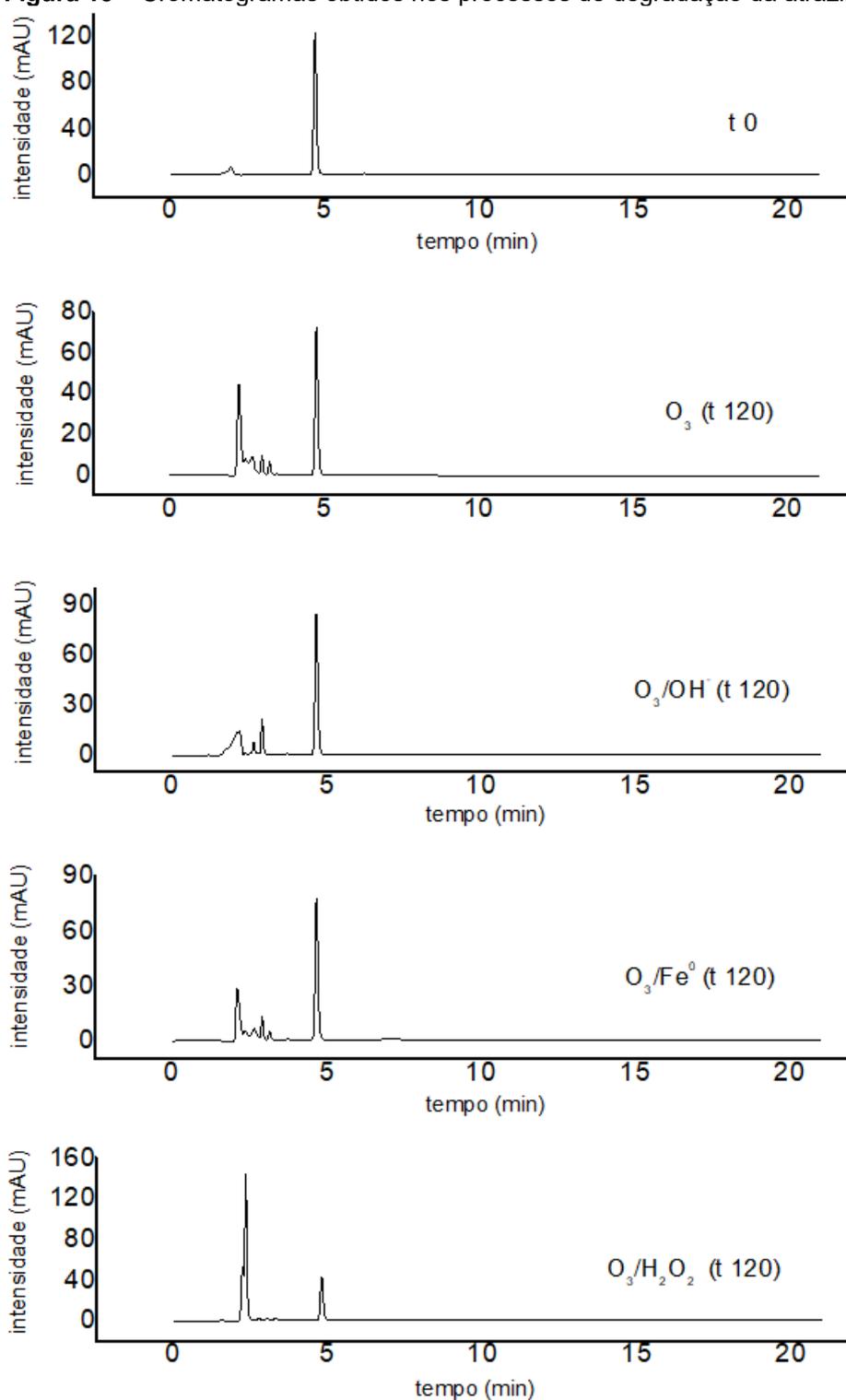
Os cromatogramas obtidos para as alíquotas resultantes de cada processo no tempo final de tratamento (tempo 120 minutos) em comparação com o efluente sem tratamento (tempo 0), encontram-se dispostos na figura 13. A partir destes cromatogramas foi possível calcular o percentual de degradação da ATZ, conforme demonstrado na tabela 8.

Tabela 8 – Resultados obtidos nos processos de tratamento dos POAs.

Processo	t _R (min)	A (mAU min)	[ATZ] residual	Degradação (%)
O ₃	4,73	8,0	4,22	56,03
O ₃ /OH ⁻	4,65	9,3	4,91	48,90
O ₃ /Fe ⁰	4,67	8,6	4,54	52,74
O ₃ /H ₂ O ₂	4,80	4,8	2,54	73,58

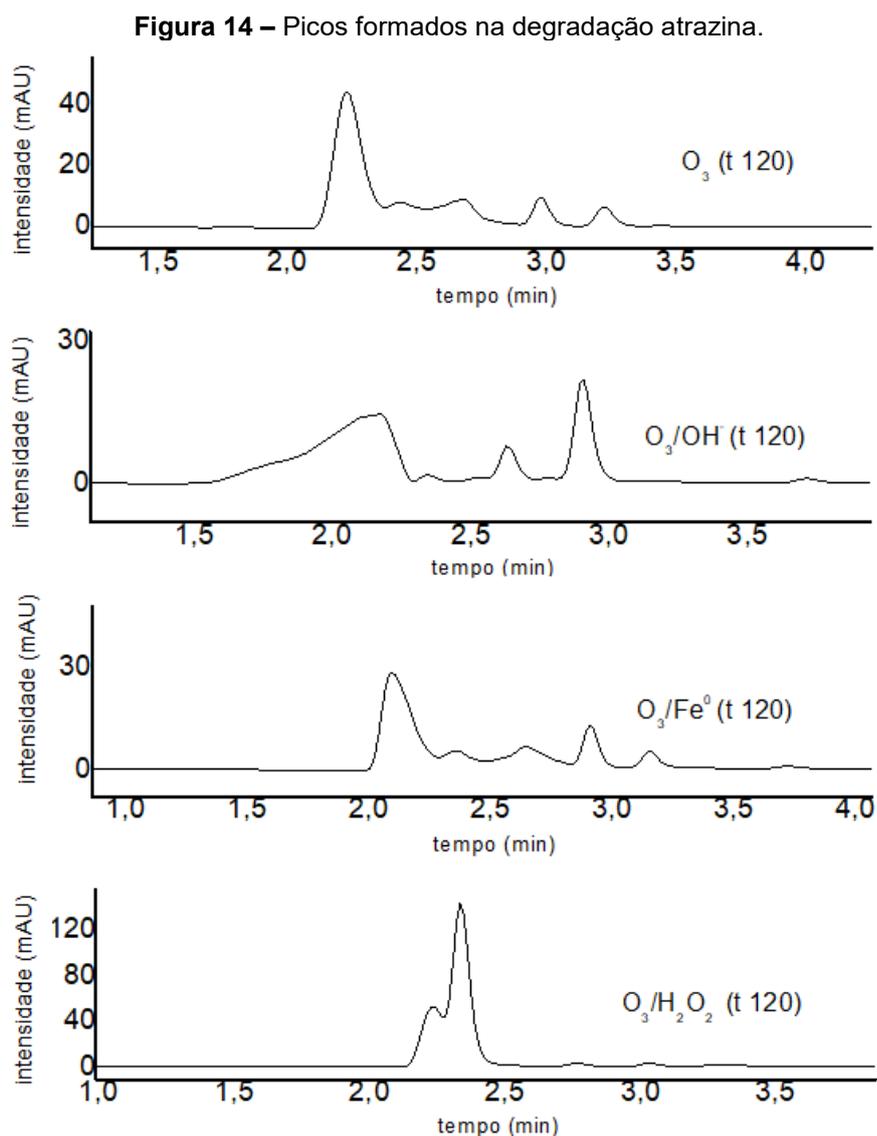
* t_R – tempo de retenção

* A – área

Figura 13 – Cromatogramas obtidos nos processos de degradação da atrazina.

Nota-se que o tempo de retenção da atrazina é próximo a 5 minutos, com diminuição na intensidade do sinal nos quatro processos, demonstrando que houve degradação do poluente. Observa-se ainda a formação de novos picos com tempo de retenção inferior ao da atrazina, sugerindo a formação de intermediários,

provavelmente compostos relativamente mais polares e de cadeias menores, ou seja, com peso molecular menor que o poluente em estudo. Como mostra a figura 14, o pico de maior intensidade formado se dá no processo em que a taxa de degradação foi maior, sendo que em ambos os processos os tempos de retenção dos novos picos variaram entre 2 e 3 minutos.

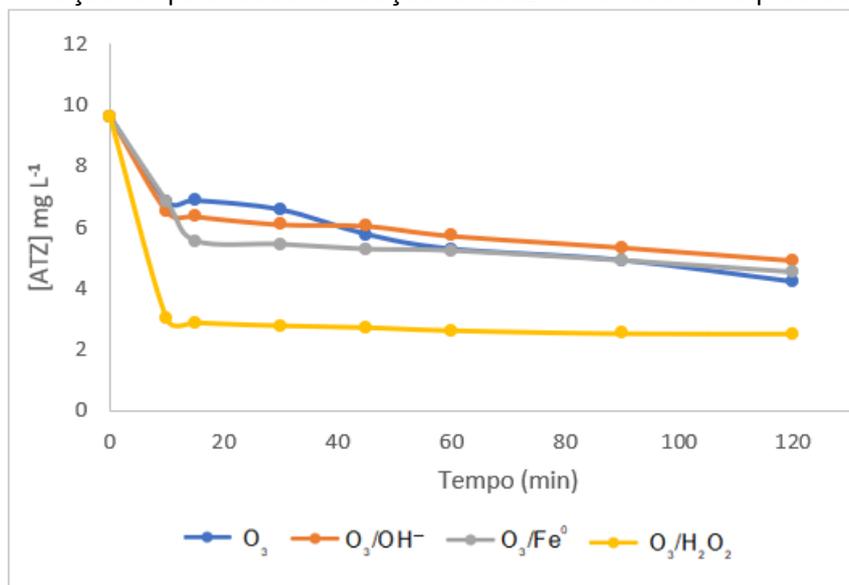


5.1.3 Comparação da Eficiência de Degradação de Atrazina

Neste trabalho identificou-se taxa de degradação da atrazina, via processos oxidativos avançados na presença de ozônio, por meio de sua concentração residual. Observa-se na figura 15, que a degradação ocorreu rapidamente nos primeiros 10 minutos de tratamento, pois de as reações com ozônio muitas vezes

são de pseudo primeira ordem, onde a velocidade de reação depende somente da concentração de um dos reagentes.

Figura 15 – Diminuição temporal da concentração de atrazina nos diferentes processos de oxidação.



Nas condições em que foram realizados os testes laboratoriais, observou-se que o processo de degradação do herbicida com maior eficiência foi o peroxone, enquanto a ozonização indireta se mostrou menos eficaz.

Apesar disso, todos os processos como um todo, apresentaram potencial de degradação consideravelmente baixos, quando comparado com trabalhos da literatura. Possíveis motivos podem ter relação com condições não otimizadas para as variáveis pH, concentração e variação de temperatura.

Além destes fatores a eficiência do processo pode ter sido afetada pelo tipo de reator utilizado e ao modo de tratamento. Reatores de fluxo contínuo são alimentados constantemente conforme a diminuição do nível de solução, desse modo ocorre a dissolução no sistema. Nesse sentido, quanto ao pH do efluente, o ajuste feito de acordo com o desejado em cada tipo de processo, com ácido clorídrico (HCl) e/ou hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 molL⁻¹, ocorreu somente na partida do processo de tratamento, porém pode haver mudança significativa no valor do pH através da formação de íons H₃O⁺ (forma resumida H⁺) e OH⁻ no meio.

Como mostra a tabela 9, o processo de oxidação tipo peroxone aplicado neste trabalho apresentou maior na taxa de degradação da atrazina quando comparado

com o trabalho da literatura, enquanto os outros processos obtiveram um percentual de degradação inferiores.

Tabela 9 – Comparativo de eficiência do trabalho com as literaturas de referências.

Processos de trabalho	Condições deste trabalho	Condições de Referência	Degradação deste trabalho (%)	Degradação de referência (%)
O ₃	[ATZ] = 10 mg L ⁻¹ pH = 5,0 T = 24 °C Flux _{OR} = 10 mL min ⁻¹ t = 120 min	O ₂ = 12 L h ⁻¹ pH = 6,3 T = 25 °C 100 rpm t = 10 min	56,80	80
O ₃ /OH ⁻	[ATZ] = 10 mg L ⁻¹ pH = 10,0 T = 24 °C Flux _{OR} = 10 mL min ⁻¹ t = 120 min	[O ₃] = 2 mg L ⁻¹ Fluxo = 2,0 L min ⁻¹ [PM] = 0,05 mg L ⁻¹ pH = 11,0 T = 15 °C t = 60 min	48,90	99
O ₃ /Fe ⁰	[ATZ] = 10 mg L ⁻¹ SZVI 150 µm pH = 3,0 T = 25 °C Flux _{OR} = 10 mL min ⁻¹ t = 120 min	[ATZ] = 0,09936 mg L ⁻¹ pH = 5,0 PS/FVZ = 2,5:0,5 FVZ = 3,092 m ² g ⁻¹ de área superficial t = 180 min	52,74	70
O ₃ /H ₂ O ₂	[ATZ] = 10 mg L ⁻¹ [H ₂ O ₂] = 50 mg L ⁻¹ pH = 6,0 T = 28 °C Flux _{OR} = 10 mL min ⁻¹ t = 120 min	[O ₃] = 10,0 mg L ⁻¹ [H ₂ O ₂] = 0,00024 mg L ⁻¹ [ATZ] = 0,01092 mg L ⁻¹ pH = 7,0 T = 20 °C t = 40 min	73,58	70

*PM – Parationa-metílica (pesticida);

*Flux_{OR} – fluxo de alimentação do reator;

*S/FVZ – proporção persulfato e ferro valência zero.

A diferença de porcentagem de degradação deste trabalho com os da literatura se devem em grande parte pela concentração de poluente, pois utilizou-se uma concentração muito maior que as empregadas na literatura.

No trabalho realizado por Rodrigues (2017) de ozonização direta, a grande diferença se deve também certamente por controlar o valor do pH da solução

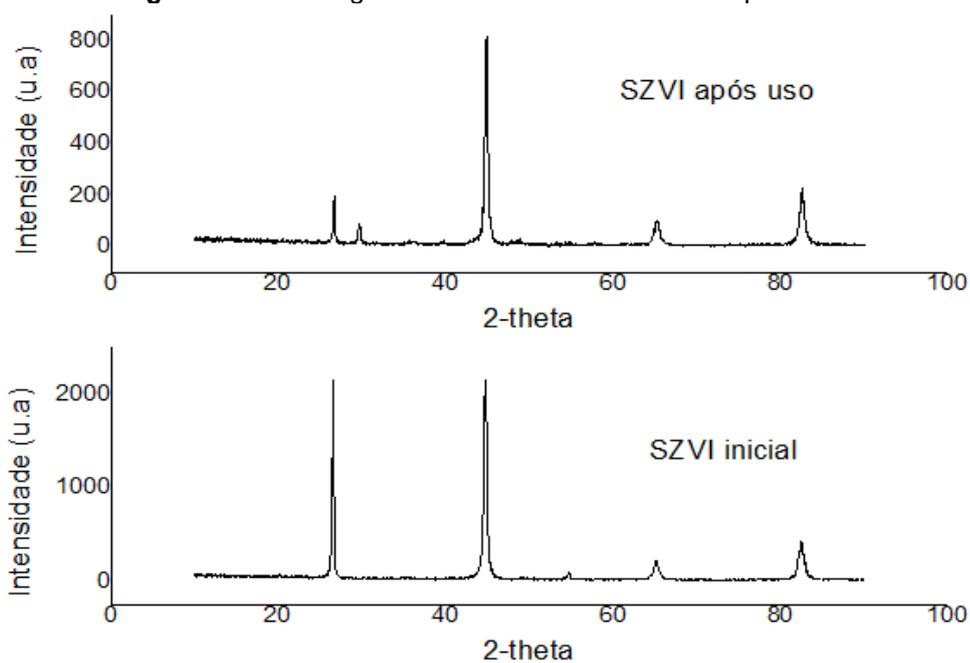
durante o processo, outra diferença é fonte geradora de ozônio, onde utiliza de O_2 (99,5%), porém o custo do processo se torna mais alto. O mesmo decorre na ozonização indireta, onde o fluxo de alimentação é inferior ao do utilizado neste trabalho. Enquanto no processo tipo fenton realizado por Teixeira (2017), sem a presença de ozônio tem o material catalítico adicionado junto à solução do poluente, enquanto neste trabalho o material catalítico foi adicionado a parte da solução, no final do reator, tendo como objetivo principal promover a depressão do agente oxidante que não reagiu e ainda contribuir para a degradação do poluente por meio da catálise heterogênea, onde a reação ocorre na superfície do material catalítico. Além disso após o tratamento na limpeza do reator observou-se pequenas aglomerações, devido ao magnetismo, isso pode ter contribuído para a baixa taxa de degradação da atrazina.

Entretanto, comparando os valores de concentrações residuais obtidos neste trabalho, com os VMP pelo Ministério da Saúde e Conselho Nacional do Meio Ambiente, verifica-se que ambos os processos necessitam de melhorias e aprimoramento para chegar a um valor mais próximo possível do permitido. Uma vez que as concentrações residuais de atrazina são maiores que os permitidos pela legislação, tanto para consumo humano, dessedentação de animais e para irrigação que são respectivamente de 2,0, 5,0 e 10,0 $\mu g L^{-1}$, de modo que o processo peroxone o mais eficiente nas condições de estudo, obteve um resultado 1000 vezes maior que o permitido em águas para o consumo humano e 400 e 200 vezes maior para os respectivos usos da água.

5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

5.2.1 Caracterização do Material Catalítico

Segundo Duarte (2020), o cavaco de ferro na forma de pó passou por um processo de caracterização, a qual se deu através da técnica de difratometria de raios X. De acordo com a figura 16, os picos estreitos e intensos em 27 e 45° demonstram a natureza cristalina do material, quando confrontado o difratograma com as cartas cristalográficas do equipamento, identifica-se 2 fases que, conforme o banco de dados ICSD, os picos em 27 e 55° correspondem ao carbono grafite, já os picos em 45, 65 e 83° ao ferro zero.

Figura 16 – Difratoograma de raio X do Fe^0 antes e após o uso.

Fonte: Duarte, 2020.

Através da comparação dos difratogramas da figura 16, observa-se que Fe^0 , apresenta potencialidade de reuso, visto que as principais fases cristalinas presentes no material se mantêm após o uso e não são geradas fases típicas para os óxidos de ferro (magnetita, hematita ou wustita), sugerindo potencialidade de reuso.

CONCLUSÕES

Conforme observado na análise dos cromatogramas, todos os processos oxidativos promoveram a diminuição dos picos cromatográficos no tempo de retenção de 5 minutos que pertence a atrazina. É importante observar também que além da degradação do poluente ocorre o surgimento de novos picos localizados em tempos de retenção menores, estimasse que estes picos sejam compostos intermediários de degradação.

Estes resultados de cromatografia líquida de alta eficiência mostraram que o processo oxidativo avançado do tipo O_3/H_2O_2 nas condições de estudo é mais eficiente tanto em termos de degradação de atrazina, quanto em quantidade de picos intermediários formados.

Apesar dos resultados não serem satisfatórios em termos de degradação a nível de VMP, é importante salientar que os processos são válidos na degradação de compostos recalcitrantes, observando ainda que a maior taxa de degradação ocorre nos primeiros minutos de tratamento.

Entretanto outras técnicas devem ser empregadas para elucidar a natureza dos possíveis intermediários e propor uma rota de degradação de acordo com os tratamentos empregados. Como por exemplo, a cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas que leva a identificação dos compostos a partir da fragmentação do íon molecular.

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.
- ALMEIDA, Edna; *et al.*, **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio.** São Paulo. Quim. Nova, Vol. 27, Nº. 5, 2004.
- ALMEIDA, Fernando S.; RODRIGUES, Benedito N. **Guia de herbicidas: contribuição para o uso adequado em plantio direto e convencional.** Londrina: IAPAR, 1985.
- AMADORI, Maristela F. et. al. **Extraction Method for the Determination of Atrazine, Deethyl atrazine, and Deisopropyl atrazine in Agricultural Soil Using Factorial Design.** Journal of the Brazilian Chemical Society, Vol. 24, Nº. 3, 483-491, 2013.
- BADER, H.; HOIGNE, J. **Determination of ozone in water by the indigo method; a submitted standard method.** Ozone: Science & Engineering, v. 4, n. 4, p. 169–176, 1982.
- BALESTEROS, Manoela Ruchiga. **Desenvolvimento e otimização de metodologia para análise de atrazina e seus produtos de degradação por cromatografia líquida de alta eficiência e eletroforese capilar.** Juiz de Fora, 2009. Disponível em: <<https://repositorio.ufjf.br/jspui/bitstream/ufjf/4325/1/manoelaruchigabalesteros.pdf>> Acesso em: 29 out. 2018.
- CASA CIVIL, **Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989.** Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L7802.htm> Acesso em: 01 set. 2018.
- CONSELHO DA UNIÃO EUROPÉIA. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX:62004TO0236>> Acesso em: 09 nov. 2018.
- CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), **Resolução nº 396, de 03 de abril de 2008.** Disponível em: <<http://portalpnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLU%C3%87%C3%83O%20CONAMA%20n%C2%BA%20396.pdf>> Acesso em: 01 set. 2020.
- DEZZOTI, Márcia. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos.** Rio de Janeiro, 2008.
- DUARTE, A. de S. Ellen. **Preparo, caracterização e aplicação de ferro zero, em escala meso, obtido a partir de cavaco de ferro para degradação de 2,4 e 2,6 dinitrotolueno.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2020. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/2130>.
- EMBRAPA. Passo Fundo - RS, setembro, 2006. Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do61_13.htm> Acesso em: 06 set. 2018.

FAO (*Food and Agriculture Organization*). **Agricultural data base**, 2003. Disponível em: <<http://www.fao.org>> Acesso em: 01 set. 2018.

FARIA, M. V. C. Avaliação de ambientes e produtos contaminados por agrotóxicos. In PERES, F.; MOREIRA, J. C. (orgs.). **É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente**. Rio de Janeiro: Fiocruz, 2003. p. 137-156.

FILHO, Israel A. P.; RODRIGUES, José A. S. **O produtor pergunta, a Embrapa responde**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Embrapa Milho e Sorgo, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasília, 2015.

FUGITA, L. T. N., GRAÇA, C. A. L e TEIXEIRA, A. C. S. **Degradação do herbicida amicarbazona através de ativação de persulfato com ferro de valência zero**. XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2017. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/319659844_DEGRADACAO_DO_HERBICIDA_AMICARBAZONA_ATRAVES_DE_ATIVACAO_DE_PERSULFATO_COM_FERRO_DE_VALENCIA_ZERO.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SUAPE, A. **Ozonation of water and wastewater: a practical guide to understand ozone and its application**. Wiley-VCH Weinheim, 2000.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#sobreosrelatorios>>

INMETRO, **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. Revisão 08 – abril de 2020. Disponível em: <file:///C:/Users/abfag/Desktop/referencias%20tcc%20II/INMETRO.pdf>.

JAVARONI, Rita C.; LANDGRAF, Maria D.; REZENDE, Maria O. **Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar**. Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo. 1998.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. **Photochemical processes for water treatment**. Chemical Reviews, v. 93, p. 671-698, 1993.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004**. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf.

MORAES, Solange L.; REZENDE, Maria Olímpia de O. **Comportamento sortivo dos herbicidas s-triazinas em solo e em ácidos húmicos**. Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente. V.8, p.157-159, 1998.

MORESCO, Márcio. **Aplicação de carepa de aço para degradação de 2,4-dinitrofenol através de sistema de oxidação avançada do tipo Fenton**. 2021.

PIMENTA, Gustavo G. **Descontaminação de água tratada contendo parationa-metilica pelo emprego de radiação UV, ozônio e processo oxidativo avançado.** Dissertação de mestrado -Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais, 2013.

PEREIRA, Samanta V. **Degradação da atrazina pelo processo UV/H₂O₂ e ozônio, identificação dos intermediários e avaliação da atividade estrogênica.** Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

PERES, Frederico, MOREIRA Josino C., DUBOIS Gaetan, S. **Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema.** Editora FIOCRUZ, 2003. Disponível em:<<http://books.scielo.org/id/sg3mt/pdf/peres-9788575413173-03.pdf>>Acesso em: 12 set. 2018.

RODRÍGUES, A. *et al.*, **Ozone-Based Technologies in Water and Wastewater Treatment.** HdbEnvChem, vol. 5, 2008.

RODRIGUES, da S. L. C. Rafaela. **Eficiência do processo de ozonização na degradação dos herbicidas atrazina e paraquat,** 2017. Disponível em: <https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/processo-ozonizacao-degradacao-herbicidas/>.

SANLAVILLE, Y., *et. al.*, **Photosensitized Degradation Of Terbutylazine In Water.** 1996. Chemosphere. Vol. 33, p. 353-362.

SHAIBANI, M. E.; GHAMBARI, M. **Characterization and comparison of gray cast iron powder produced by target jet milling and high energy ball milling of machining scraps.** Powder Technology, v. 212, n. 1, p. 278–283, set. 2011.

SILVA, Alessandra C. **Degradação de Corante em Meio Salino por Ozonização.** Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Rio de Janeiro, julho de 2006.

TEIXEIRA, Cláudia P. A. B.; JARDIM, Wilson F. Caderno Temático Volume 3 – **Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos.** Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental, Campinas – SP, Ago. 2004.

UETA, J.; PEREIRA, N. L.; SHUHAMA, I. K. *et al.*, **Biodegradação de Herbicidas e Biorremediação - Microrganismos degradadores do herbicida Atrazina.** 2007. Disponível em: <http://www.rsa.ind.br/midia/biodegrada%E7%E3o_biorremedia%E7%E3o.pdf> Acesso em: 15 set. 2019.

VIDAL, Ribas Antonio; MEROTTO, Aldo. **Herbicidologia.** Porto Alegre, 2001. Cap. 10, p. 104-107.

VIDAL, Francisco J. R. **Influencia del tratamiento con ozono em los procesos de potabilización del agua.** Jornadas Técnicas de Ciencias Ambientales. Madrid, 2003.

VON GUNTEN, U. **Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation.** Water Research, volume 37, edição 7, 2003.

VON GUNTEN, U. **Ozonation of drinkingwater: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine.** WaterResearch, volume 37, 2003.

XIONG, Z. *et. al.*, **Degradation of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by a micro-size Fe⁰/O₃ process (mFe⁰/O₃): Optimization, Kinetic, performance and mechanism.** Environmental Science and Pollution Research, v. 302 p. 137-145, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.052>