



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE  
PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



AMANDA TARTARI DE SOUZA

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS DO TIPO  
FENTON PARA REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM  
ATRAZINA.**

Dissertação de Mestrado

Pato Branco  
2020

AMANDA TARTARI DE SOUZA

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS DO TIPO  
FENTON PARA REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM  
ATRAZINA.**

Defesa de projeto de Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito para obtenção do título de “Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos”.

Professor Orientador: Dr. Marcio Barreto Rodrigues

S729a Souza, Amanda Tartari de.  
Aplicação de processos oxidativos avançados do tipo fenton para  
remediação de solo contaminado com atrazina / Amanda Tartari de Souza.  
-- 2020.  
45 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.  
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e  
Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2020.  
Inclui bibliografia

1. Produtos químicos agrícolas. 2. Solos - Poluição. 3. Herbicidas. 4.  
Fertilidade do solo. I. Rodrigues, Marcio Barreto, orient. II. Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em  
Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

CDD (22. ed.) 660.281

Ficha Catalográfica elaborada por  
Suélem Belmudes Cardoso CRB9/1630  
Biblioteca da UTFPR Campus Pato Branco



### TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 108

A Dissertação de Mestrado intitulada “**APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS DO TIPO FENTON PARA REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM ATRAZINA**”, defendida em sessão pública pela candidata **Amanda Tartari de Souza**, no dia 15 de julho de 2020, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, área de concentração Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.

#### BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues – Presidente – UTFPR

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Larissa Macedo dos Santos Tonial – UTFPR

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Elaine Regina Lopes Tiburtius – UEPG

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Pato Branco, 13 de agosto de 2020.

Assinatura do Coordenador do Programa.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por permitir que tudo isso acontecesse, pois é o maior mestre que alguém pode ter.

Agradeço aos meus pais Ademir e Rosani, pela paciência, incentivo e por serem a minha base e inspiração durante essa caminhada.

Agradeço ao meu orientador, Dr. Marcio Barreto Rodrigues, não só pela constante orientação neste trabalho, mas sobretudo pela sua paciência e ensinamentos nesta jornada.

Agradeço ao professor Dr. Luis Cesar Cassol e a Dr. Andressa Pilonetto, pela ajuda com o solo e sua caracterização sempre com toda disponibilidade em me ajudar.

Ao Laboratório de Solos e a central de análises da UTFPR, campus Pato Branco, por disponibilizar tempo e espaço para a realização das análises aqui apresentadas.

Por fim, agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram com a realização deste trabalho.

## RESUMO

SOUZA, A., T. **Aplicação de Processos Oxidativos Avançados do tipo Fenton para remediação de solo contaminado com atrazina**. 2020.44f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Área de conhecimento: Materiais). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2020.

A atrazina é um herbicida muito utilizado no Brasil para o controle de ervas daninhas, caracterizando-se como medianamente tóxico e de difícil degradação, sendo frequentemente associado a poluição ambiental. Sua alta mobilidade no solo e seu potencial de contaminação das águas superficiais e subterrâneas podem representar um sério risco à saúde humana devido aos seus potenciais efeitos mutagênicos e cancerígenos. O presente trabalho avaliou a potencialidade de Processos oxidativos avançados (POA) do tipo Fenton para a degradação de atrazina em água lixiviada de solo classificado como latossolo vermelho distroférico. O esquema experimental seguiu um delineamento multivariado do tipo fatorial completo e descontínuo para avaliar o efeito da altura de coluna de solo e do tipo de processo Fenton (Fenton convencional ou Fe-glutamato). A aplicação dos Processos Oxidativos Avançados foi realizada segundo o sistema *in situ soil-flushing* em colunas de Policloreto de Vinila abertas contaminadas com atrazina, sendo que a condição de melhor eficiência representada pelo tratamento Fenton convencional e altura de coluna de solo de 10 cm, foi selecionada com auxílio de análise de variância (ANOVA) e metodologia de superfície de resposta (MSR). Os níveis e concentração residual de atrazina no lixiviado quantificado através de cromatografia líquida de alta eficiência foram significativamente reduzidos e os atributos de fertilidade do solo, incluindo matéria orgânica, não foram significativamente afetados após tratamento.

**Palavras-chave:** Solo contaminado com atrazina; processos Fenton; fertilidade do solo

## ABSTRACT

SOUZA, A., T. **Application of Advanced Oxidative Processes of the Fenton type for remediation of soil contaminated with atrazine**. 2020.44f. Dissertation (Master in Chemical and Biochemical Process Technology. Field of knowledge: Materials). Graduate Program in Chemical and Biochemical Process Technology, Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2020.

Atrazine is a herbicide widely used in Brazil for the control of weeds, characterized as moderately toxic and of difficult degradation, being frequently associated with environmental pollution. Its high mobility in the soil and its potential for contamination of surface and groundwater can pose a serious risk to human health due to its potential mutagenic and carcinogenic effects. The present work evaluated the potential of advanced oxidative processes (AOP) of the Fenton type for the degradation of atrazine in leached water from soil classified as dystrophic Red Latosol. The experimental scheme followed a multivariate design of the complete and discontinuous factorial type to evaluate the effect of the height of the soil column and the type of Fenton process (conventional Fenton or Fe-glutamate). The application of advanced oxidative processes was performed according to the in situ soil-flushing system in open Polyvinyl Chloride columns contaminated with atrazine, with the condition of best efficiency represented by the conventional Fenton treatment and height of soil column of 10 cm, was selected with the aid of analysis of variance (ANOVA) and response surface methodology (MSR). The levels and residual concentration of atrazine in the leachate quantified by high performance liquid chromatography were significantly reduced and the soil fertility attributes, including organic matter, were not significantly affected after treatment.

**Key words:** Soil contaminated with atrazine; Fenton processes; soil fertility

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Tabela do Limite de agrotóxicos permitidos no Brasil e na União Europeia.....	13
Figura 2 – Estrutura molecular da Atrazina.....	14
Figura 3 – Processos físicos e biológicos que promovem a inativação e o transporte de herbicidas.....	16
Figura 4 – Fluxograma das atividades desenvolvidas.....	21
Figura 5 – Coluna para tratamento de solo contaminado com ATZ.....	27
Figura 6 – Análise termogravimétrica-TGA de amostra de solo sob estudo.....	31
Figura 7 – Gráfico de Pareto relativo ao efeito da altura de coluna de solo e tipo de tratamento sobre a concentração residual de atrazina.....	34
Figura 8 – Superfície de resposta relativa aos efeitos do tipo de tratamento Fenton e altura de coluna de solo sobre a concentração residual de atrazina.....	35
Figura 9 – Análise TGA de amostra de solo antes e após tratamento.....	38
Figura 10 – Cromatogramas de amostras obtidas após tratamento Fenton em comparação com amostra em branco e padrão de atrazina. Controle: aplicação de água destilada no lugar do reagente de Fenton sobre coluna de solo contaminada com ATZ.....	39
Figura 11 – Bioconversão de atrazina em hidroxiatrazina, isopropilamelida e ácido cianúrico pela matriz do solo .....	40

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Equação do processo Fenton.....	18
Equação 2 – Equação do processo Fenton.....	18
Equação 3 – Equação do processo Fenton.....	18
Equação 4 – Equação da construção do complexo Ferro-Glutamato.....	20
Equação 5 – Equação da construção do complexo Ferro-Glutamato.....	20
Equação 6 – Equação da construção do complexo Ferro-Glutamato.....	20
Equação 7 – Equação para o cálculo da porcentagem da argila.....	24
Equação 8 – Equação para o cálculo da porcentagem da silte.....	24
Equação 9 – Equação para o cálculo da porcentagem da areia grossa.....	24
Equação 10 – Equação para o cálculo da porcentagem da areia fina.....	24
Equação 11 – Equação para a determinação de matéria orgânica no solo.....	25
Equação 12 – Equação para a determinação de matéria orgânica no solo.....	25
Equação 13 – Equação para o cálculo de residual de Atrazina.....	34

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>14</b>
2.1 Objetivo geral .....	14
2.2 Objetivos específicos .....	14
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>15</b>
3.1 CONSUMO DE AGROTÓXICOS NO BRASIL .....	15
3.2 ATRAZINA.....	16
3.3 SOLO DA CIDADE DE PATO BRANCO .....	17
3.4 POLUIÇÃO DOS SOLOS.....	17
3.5 MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO .....	18
3.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	19
3.6.1 Processo Fenton .....	20
3.6.2 Processos Fenton aplicados a remediação de solos contaminados .....	21
3.6.3 Processo Ferro-Glutamato .....	22
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>23</b>
4.1 COLETA DO SOLO.....	23
4.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DO SOLO .....	24
4.2.1 Análise Química de Macronutrientes.....	24
4.2.2 Análise Química de Micronutrientes .....	25
4.2.3 Análise Física .....	25
4.2.3.1 Análise granulométrica de argila e silte .....	26
4.2.4 Matéria Orgânica .....	27
4.2.5 Análise térmica.....	27
4.2.6 Determinação de Atrazina em lixiviado de solo.....	28
4.3 TRATAMENTO DE SOLO POR PROCESSOS FENTON.....	28
4.3.1 Preparo de colunas de solo e fortificação com atrazina .....	28
4.3.2 Tratamento por processos Fenton .....	29
4.3.3 Tratamento por Processos Ferro-Glutamato .....	30
4.3.3.1 Preparo do complexo Fe-glutamato .....	30
4.3.3.2 Tratamento de solo por sistema Fe-glutamato .....	30
4.3.5 Tratamento do solo em condição otimizada .....	31

<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>32</b>
5.1 Características do solo e tratabilidade por processos Fenton .....	32
5.1 Delineamento Experimental .....	34
5.2 Análise Estatística do Delineamento Experimental .....	35
5.3 Tratamento de solo em condição otimizada .....	38
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>42</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>43</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Estudos de monitoramento de herbicidas têm confirmado com relativa frequência a contaminação de solos, lençóis freáticos, lagos e rios, com efeitos nocivos que dependem da natureza química do poluente e das características do compartimento ambiental (DOU et al., 2020; HOUJAYFA et al., 2020).

A atrazina é um herbicida muito utilizado no Brasil para o controle de ervas daninhas, caracterizando-se como medianamente tóxico e de difícil degradação, sendo associado assim a poluição ambiental. Sua alta mobilidade no solo e seu potencial de contaminação das águas superficiais e subterrâneas podem representar um sério risco à saúde humana devido aos seus potenciais efeitos mutagênicos e cancerígenos (ZANINI, 2010).

A comunidade científica tem trabalhado para obter métodos e processos para a remediação de agrotóxicos no solo, sendo a principal dificuldade remover o máximo do contaminante sem comprometer a estrutura e fertilidade do solo. Alguns destes processos podem ser exemplificados pela lavagem do solo, eletro-migração, vitrificação, extração com fluido super crítico e os processos oxidativos avançados, que são baseados em reações oxidativas iniciadas pelo radical hidroxila (TAMADONI et al., 2020; AL-SHAMMARY et al., 2020; MANZINI, et. al. 2011).

Quando comparados às técnicas de tratamento convencionais, os processos oxidativos avançados apresentam diversas vantagens, como o alto poder oxidante, com cinética de reação elevada, sua capacidade de mineralizar o poluente, degradam compostos refratários em biodegradáveis ou reduzem a toxicidade, possibilitam o tratamento in situ e podem ser utilizados no tratamento de concentrações baixas de poluentes. Mas também possuem algumas desvantagens, como por exemplo a impossibilidade de serem aplicados a qualquer tipo de resíduo, a formação de subprodutos indesejáveis, o que pode aumentar a toxicidade do efluente e o elevado tempo de reação.

Dentre os processos oxidativos avançados destaca-se o processo Fenton convencional, que envolve reações entre peróxido de hidrogênio e sais de ferro II em pH ácido ( $\approx 3,0$ ) para a geração de espécies radicalares (tipicamente o  $\text{HO}\cdot$ ), de elevado potencial oxidante e baixa seletividade com elevada eficiência para a degradação de contaminantes orgânicos como a atrazina, mas que podem também impactar de forma negativa na qualidade do solo, afetando significativamente sua

fertilidade seja pela degradação da matéria orgânica, inativação de consórcios microbianos ou através da lixiviação de metais e de subprodutos de degradação (SANTOS et al.,2017). Por outro lado, a literatura especializada reporta algumas aplicações de sistemas complexos que mediam reações do tipo Fenton em condições próximas da neutralidade, que pode representar uma vantagem por não exigir tantos insumos químicos para ajuste de pH além de eventualmente promover menores taxas de oxidação de matéria orgânica do solo (CLARIZIA et al., 2017; YEHIA et al., 2016).

Em função destas últimas observações, o presente trabalho se limitou ao estudo comparativo de tratabilidade usando dois POAs do tipo Fenton em solo contaminado com atrazina em concentrações referenciadas de acordo com a legislação. As análises foram realizadas nos Laboratórios de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco. A aplicação dos POA foi realizada segundo o sistema in situ *soil-flushing* em colunas de PVC abertas de 10 e 30 cm de altura e considerou o efeito dos tratamentos sobre a concentração residual de atrazina em água lixiviada pós-tratamento. Adicionalmente a pesquisa buscou avaliar o efeito do tratamento empregado sobre alguns atributos de fertilidade do solo.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo avaliar comparativamente a potencialidade de Processos Oxidativos Avançados do tipo Fenton e Fe-Glutamato para a tratamento de um Latossolo contaminado com atrazina.

### 2.2 Objetivos específicos

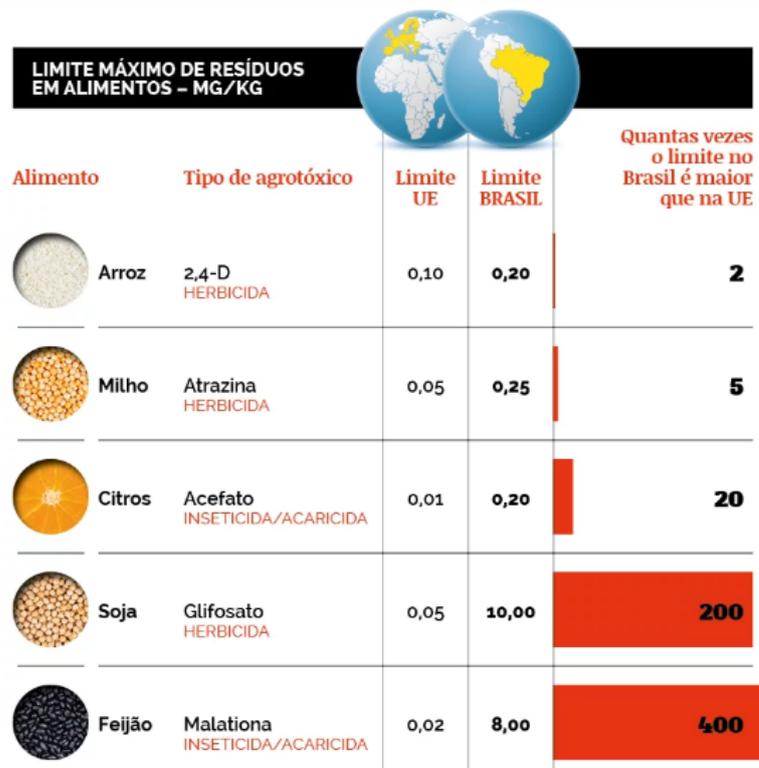
- Coletar e caracterizar o solo selecionado;
- Realizar com uso de delineamento experimental do tipo fatorial, estudos de tratabilidade de solo contaminado em coluna aberta e coleta em três profundidades utilizando os processos Fenton e Ferro-glutamato;
- Avaliar comparativamente os dois POAs quanto as suas eficiências relativas e efeitos sobre as características do solo tratado.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 CONSUMO DE AGROTÓXICOS NO BRASIL

O clima tropical do Brasil beneficia o desenvolvimento de pragas agrícolas, motivando a utilização de defensores. A utilização de defensivos agrícolas vem crescendo a cada ano, sendo que a quantidade de agrotóxicos ingerida no Brasil é tão alta, que o país está na liderança do consumo mundial desde 2008, o país é o maior consumidor mundial dessas substâncias, com uma média de um milhão de toneladas por ano (MIHORANCE, 2016). As culturas que mais consomem defensivos agrícolas pela ordem são: soja (38,06%), cana-de-açúcar (11,51%), algodão (9,09%), milho (7,82%), citros (5,94%), trigo (3,48%), batata (2,49%), arroz (2,45%) e café (2,42%). As demais culturas representam 13,27% do consumo nacional.

A categoria de agrotóxico mais utilizada no Brasil são os herbicidas seguidos pelos inseticidas e fungicidas (SANTOS, 2009). Um aspecto que chama atenção são os limites desses agrotóxicos permitidos por lei em comparação com outros países, onde o número do Brasil chega a ser centena de vezes maior, como demonstra a figura 1 que compara o Brasil com a União Europeia.



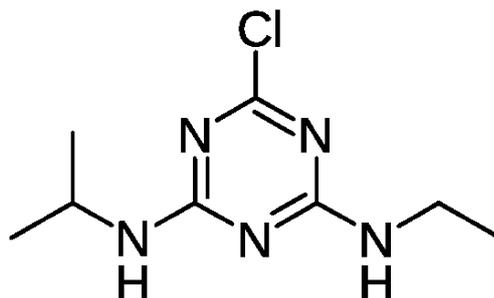
**Figura 1 – Limite de agrotóxicos permitidos no Brasil e na União Europeia.**  
Fonte: Repórter Brasil. 2017.

### 3.2 ATRAZINA

A atrazina (2-cloro-4-(etilamino)-6-isopropilamino-s-triazina) (Figura 2), representa um agroquímico da classe das s-triazinas, largamente utilizado no Brasil para o controle de ervas daninhas, especialmente em culturas de milho, sorgo, cana-de-açúcar, abacaxi, nozes de macadâmia e soja, devido ao seu mecanismo de ação na inibição do crescimento destas plantas pela interferência no funcionamento normal da fotossíntese, e caracteriza-se como um composto medianamente tóxico (ZANINI, 2010).

A USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) classificou a atrazina como sendo potencial carcinogênico para o homem. É caracterizada pela sua ampla aplicação, alta resistência a oxidação e alta persistência no solo e em ambientes aquáticos e absorção moderada a matéria orgânica (COELHO, 2002; GHOSH; PHILIP, 2006). Do ponto de vista químico, a Atrazina é classificada como um derivado nitrogenado moderadamente polar, de caráter básico. Algumas de suas propriedades incluem: pKa igual a 2,35; solubilidade em água igual a 33 mg L<sup>-1</sup> e tamanho molecular igual a 8,47 Å (COELHO, VAZZOLER, LEAL, 2012).

O tempo de meia vida da atrazina pode variar de 2 meses a 6 anos, dependendo das condições do meio. Este herbicida possui vários metabólitos com diferentes graus de toxicidade e tempo de meia vida, sendo os mais comuns a hidroxiatrazina e a dietilatrazina (ÁVILA, LEITE, DICK, 2009).



**Figura 2 – Estrutura molecular da Atrazina.**

Fonte: Do Autor, Desenhado através do programa ChemSketch.

### 3.3 SOLO DA CIDADE DE PATO BRANCO

Os solos predominantes da cidade de estudo são o Neossolo, Nitossolo, Latossolo e Cambissolo, entre esses os que mais ocorrem na área são o nitossolo vermelho e o Cambissolo distrófico, com 32,24 % e 22,19 % da área total, respectivamente. A altitude no município varia de 480 a 914 m, no qual a faixa de altitude de 700 a 800 m é predominante, com 41,23 %, seguida da faixa de 600 a 700 m, com 33,61 %, o restante das faixas ocupa 25, 16 % da área total (BALENA, et. al., 2009).

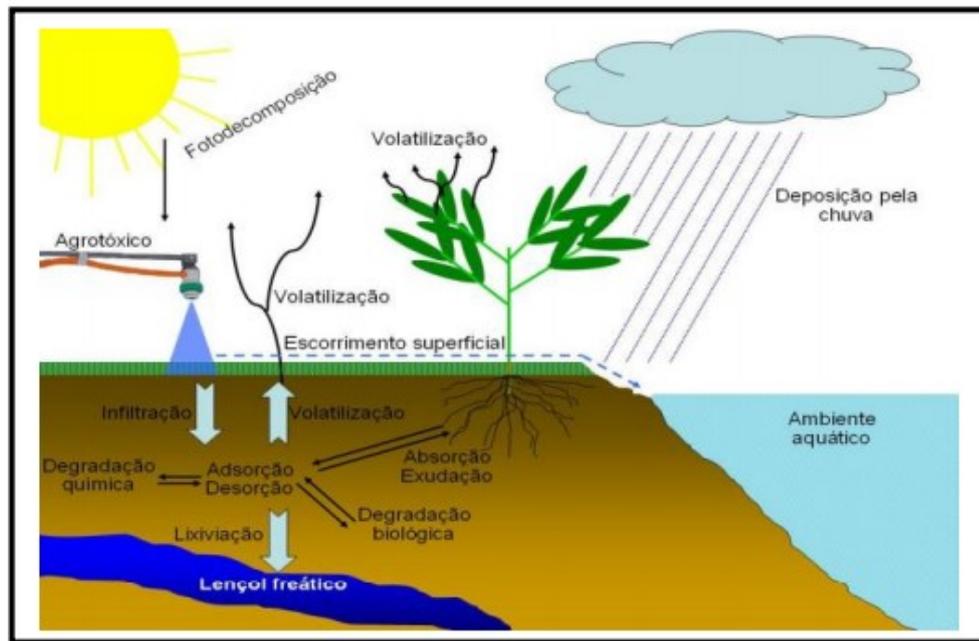
### 3.4 POLUIÇÃO DOS SOLOS

Os componentes do solo incluem aproximadamente 45% em volume de partículas minerais, 30 a 35% de água, 15 a 20% de ar e 5% de matéria orgânica. O solo também pode ser classificado quanto a sua granulometria, de acordo com a porcentagem de areia (2 a 0,06 mm), silte (0,06 a 0,002 mm) e argila (menor que 0,002), sendo possível determinar a textura do solo através destes valores. A classificação baseada na composição granulométrica é importante, pois por meio dela tem-se o entendimento das propriedades físicas e químicas do solo (CIRIACO, 2013).

A aplicação de agroquímicos em solos se tornou uma prática comum na agricultura, sendo o principal objetivo o aumento do suprimento de nutrientes, correção do pH do solo, através de fertilizantes e corretivos, e a proteção das plantações contra doenças e pragas, com o uso de agrotóxicos.

Mas esta prática além de facilitar a vida dos agricultores, também pode causar a degradação química do solo, com o acúmulo de elementos e compostos tóxicos em níveis indesejados (RAMALHO; SOBRINHO; VELLOSO, 2000).

O comportamento do agrotóxico no solo depende de características do próprio produto e de sua interação com cada tipo de solo. Ao atingir o solo, os pesticidas podem ser transportados para outros locais e sofrer degradação biótica ou abiótica, o que pode ocorrer rapidamente ou demorar meses ou anos, dependendo da sua persistência. Essas características são: volatilidade, adsorção, lixiviação e o metabolismo microbiano no solo (REBOUÇAS, 2012).



**Figura 3 – Processos físicos e biológicos que promovem a inativação e o transporte de herbicidas**

Fonte: STEFFEN, STEFFEN, ANTONIOLLI. 2011.

### 3.5 MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO

A matéria orgânica do solo é constituída por restos de plantas e outros organismos, em estado mais ou menos avançado de decomposição (devida essencialmente à atividade de microrganismos), incluindo substâncias no estado coloidal. A fertilidade do solo depende de um conjunto de processos de natureza física, e outros de natureza química. Esta se acumula principalmente à superfície dos solos, facilitando assim a penetração das raízes, a retenção da água e o arar dos solos (ANDRÉA, 2000).

As condições climáticas são a principal influência das características de cada solo. No entanto, também existem outros fatores que influenciam fortemente o tipo de solo, como a rocha-mãe, o declive do terreno e os organismos presentes no solo. As diferentes combinações entre estes fatores dão origem a diferentes tipos de solos com características e propriedades extremamente variadas (SANTOS, 2009).

### 3.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

A maior conscientização dos riscos à saúde humana e a necessidade de conservação dos recursos naturais têm motivado esforços para minimizar o problema da contaminação. Como por exemplo a condução de legislações mais exigentes, que visem a redução do impacto das emissões, reciclagem e reuso de resíduos, adaptação e otimização de processos de produção e a substituição de matérias-primas tóxicas. Também é de suma importância a utilização de métodos de tratamento de efluentes e de recuperação de ambientes já contaminados, que satisfaçam as restrições impostas. Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm atraído grande interesse tanto da comunidade científica como industrial (NOGUEIRA, et. al.,2007).

Os POAs são fundamentados na geração de espécies radicalares, principalmente radical hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ), que apresenta uma elevada capacidade de degradação oxidativa e reage com uma extensa variedade de compostos orgânicos promovendo, na maioria dos casos, a sua completa mineralização (SANTOS; SILVA; ZAMORA, 2016).

A versatilidade dos POAs também é reforçada pelo fato de que os radicais hidroxila podem ser gerados por diferentes processos homogêneos e heterogêneos, irradiados ou não, normalmente envolvendo o uso de oxidantes relativamente econômicos, como ozônio, peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e reagente de Fenton, entre outros.

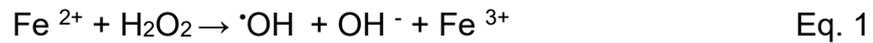
**Tabela 1 – Principais processos Oxidativos Avançados.**

<b>Irradiação</b>	<b>Processos Homogêneos</b>	<b>Processos Heterogêneos</b>
<b>Sem Irradiação</b>	$\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2$ - Processo Fenton	$\text{O}_3$ / catalisador
	$\text{H}_2\text{O}_2$	
	$\text{O}_3$	
	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3$	
<b>Com Irradiação</b>	$\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ - Processo fotoFenton	$\text{TiO}_2 / \text{UV}$
	UV – Fotólise	$\text{TiO}_2 / \text{UV} / \text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$	
	$\text{O}_3 / \text{UV}$	

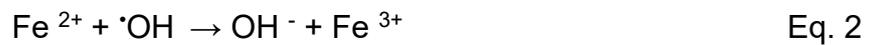
FONTE: KALINKE, BETIOLO, 2011.

### 3.6.1 Processo Fenton

O processo Fenton convencional baseia-se na geração de radicais hidroxila, a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio catalisada por íons ferrosos, como demonstra a equação 1:



O radical  $\text{OH}^\cdot$  pode reagir com o  $\text{Fe}^{2+}$  produzindo  $\text{Fe}^{3+}$ , ou reagir com poluentes orgânicos presentes na solução, de acordo com as equações 2 e 3;



O radical hidroxila pode atuar sob vários mecanismos diferentes como um eletrófilo ou como um nucleófilo, atacando moléculas orgânicas pela abstração de hidrogênio ou acoplando-se em duplas ligações e anéis aromáticos (hidroxilação), produzindo compostos oxidados, inclusive em posições substituídas causando reações como desmetoxilação, desalogenação, desalquilação, desnitração, desaminação e descarboxilação (MARTINS, 2013).

**Tabela 2 – Vantagens e Desvantagens do Processo Fenton.**

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Interação a outros processos	Necessidade de acidificação do solo
Alto poder oxidante	Elevado tempo de reação
Capacidade de mineralizar o poluente	Formação de subprodutos indesejáveis
Pode ser utilizado em concentrações baixas de poluentes	Necessita de mão de obra especializada
Custo de capital menor em relação a outros POAs	Alto custo de Investimento

FONTE: SILVEIRA, 2017.

O processo possui inúmeras vantagens e desvantagens, como citado na tabela 2, mas para garantir a eficiência do processo Fenton ele depende profundamente de fatores como pH da solução, quantidade de peróxido de hidrogênio adicionada e

dosagem de íon ferroso. A faixa de pH neste sistema tem um efeito significativo na taxa de degradação, pois os íons ferro começam a se precipitar, na forma de hidróxidos, a um pH superior a 4. E a pH menores que 2 a complexação do  $\text{Fe}^{3+}$  com peróxido de hidrogênio é inibida. O valor ideal de pH seria em torno de 3,0 (SACAMOTO, 2014).

### 3.6.2 Processos Fenton aplicados a remediação de solos contaminados

O uso de reações Fenton para a remediação de solos contaminados começou em 1990, quando Watts e colaboradores relataram a degradação de pentaclorofenol com o uso de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos. Desde então, este tipo de processo vem, cada vez mais, sendo empregado para o tratamento de solos contaminados com diversos poluentes (SANTOS; SILVA; ZAMORA, 2016).

A produção de radicais hidroxila a partir de sais de ferro provenientes do próprio solo, como da magnetita, goetita e hematita, por exemplo, é o objetivo de alguns estudos e é conhecida por *tipo Fenton*. Por isso, no caso do tratamento de solos é tão importante a quantificação do ferro disponível, para avaliar a necessidade ou não, de se adicionar mais ferro ao solo (SANTOS, 2005).

No solo, os processos Fenton raramente levam a uma completa oxidação do contaminantes, devido à limitada transferência de massa dos radicais hidroxila no ataque aos compostos adsorvidos, assim como os processos foto-Fenton, pois não encontram aplicação direta, devido à limitada penetração da luz. Por outro lado, estes processos apresentam alta eficiência em meio aquoso na degradação total dos contaminantes, basicamente em razão da facilitação das reações que envolvem radical hidroxila. Deste modo, é indicada a associação de técnicas de lavagem do solo, como *soil-washing* e *soil-flushing*, como alternativas interessantes para remediação de solos contaminados (REBOUÇAS, 2012).

Muitos autores discutem o efeito dos processos Fenton na degradação da matéria orgânica do solo. De acordo com Bissey, Smith e Watts (2006), a destruição da matéria orgânica pelo processo Fenton é dependente do pH, sendo praticamente irrelevante em meio neutro. Outros autores que observaram resultados similares foram Wang e colaboradores (2015), que avaliaram a degradação da matéria orgânica em função da concentração de peróxido de hidrogênio, onde observaram que a degradação é proporcional à concentração de peróxido, sem ultrapassar taxas de

degradação da ordem de 20%. Em processos Fenton aplicados em solos acidificados (pH 3,0) as taxas de degradação de matéria orgânica observadas foram de até 80%.

### 3.6.3 Processo Ferro-Glutamato

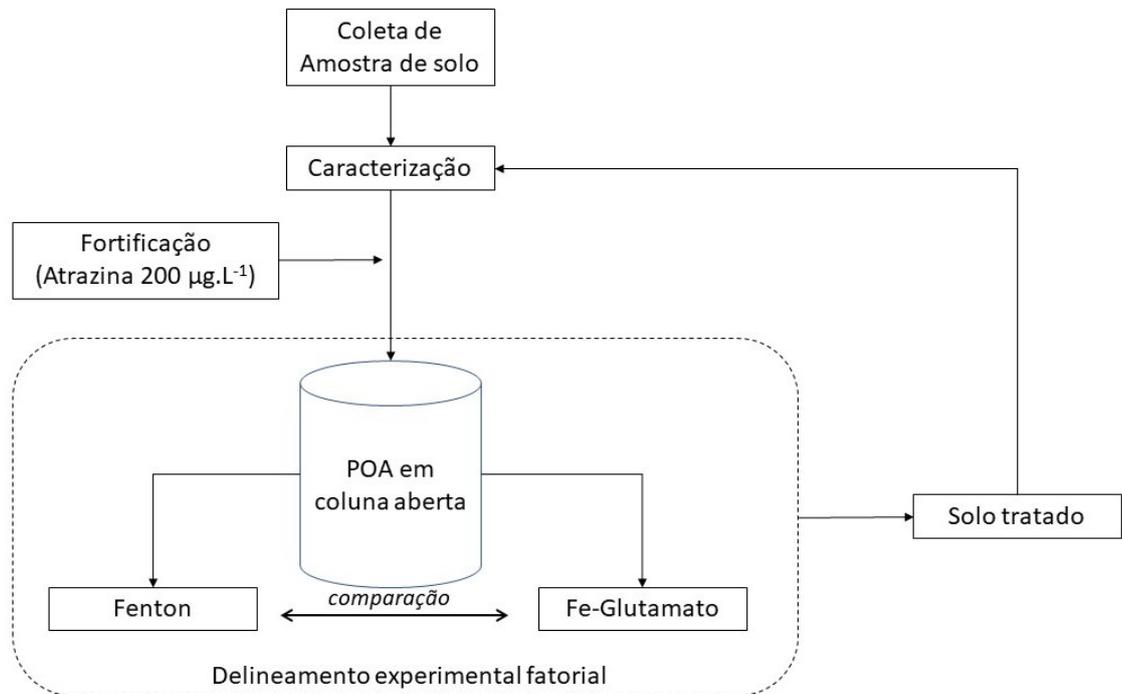
O uso de quelatos de ferro na remediação de Fenton tem sido extensivamente estudado porque eles podem ser aplicados em pH neutros, no entanto, os ligantes também apresentam riscos ambientais secundários porque podem mobilizar metais tóxicos (LEE, SEDLAK, 2009). Um processo de tratamento de poluição torna-se vantajoso quando economiza tempo em trabalhar com pequenas concentrações de poluentes. Os aminoácidos podem formar quelatos metálicos com estrutura de anel reagindo o grupo alfa amino com íons metálicos com uma valência de 2 ou mais, por exemplo, ferro, cobalto, manganês, cromo, em pH na faixa de 4,5 a 6,5. O grupo amino livre ou grupo carboxila do aminoácido alfa neutraliza a carga catiônica do íon metálico, havendo relatos recentes que o uso de ácido glutâmico melhora consideravelmente a degradação Fenton de contaminantes BTEX em pH próximo ao neutro. Pesquisas também relataram que o uso de  $\text{Fe}^{2+}$  como complexo Fe-glutamato na reação de Fenton pode se estender e melhorar a taxa do processo de degradação do nitrobenzeno para condições de pH neutro (YEHIA, ESHAQ, ELMETWALLY, 2015). A equação 4 ilustra a produção de radicais hidroxila a partir da reação entre o complexo Fe-glutamato e peróxido de hidrogênio.



É relevante observar que assim como no sistema Fenton, o radical hidroxila pode ser consumido por diferentes espécies, incluindo o peróxido de hidrogênio (equação 5), gerando neste caso radical superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), que em seguida pode agir na redução do ferro (III) ligado ao glutamato, reconstituindo o sistema  $\text{Fe}^{2+}$ -glutamato.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas referentes ao desenvolvimento desse estudo estão resumidas no fluxograma abaixo (Figura 4).



**Figura 4 – Fluxograma das atividades desenvolvidas.**

### 4.1 COLETA DO SOLO

Foi utilizado o solo da cidade de Pato Branco como objeto de estudo, onde a profundidade de coleta foi de 0 a 30 cm. As colunas foram confeccionadas de canos de PVC, com 50 mm de diâmetro e 30 cm de altura, onde foram preenchidas com o solo em questão. As amostras foram coletadas na área experimental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, em profundidades de 0 e 30 cm em março de 2019.

## 4.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

A análise do solo para a determinação dos atributos químicos e físicos, permite inferir sobre as propriedades agrícolas. A determinação destas informações permite melhorar a eficiência da agricultura moderna, através do levantamento das principais informações que serão utilizadas para tomadas de decisões no programa de fertilidade de toda uma propriedade rural.

### 4.2.1 Análise Química de Macronutrientes

A metodologia empregada na determinação dos macronutrientes seguiu o manual de análise química do solo e controle de qualidade, do Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR) (Pavan, 1992).

As análises de fósforo (P), potássio (K), Alumínio (Al), Cálcio (Ca), Magnésio (Mg) e pH foram realizadas no laboratório de solos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco. Para estas no total onde cerca de 500 g de solo foram utilizadas. As amostras foram secas em estufa a 60°C por um período de 24 a 48 horas, processadas em moinho tipo martelo e passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha.

Para a obtenção das soluções mediu-se com o auxílio de cachimbos volumétricos cerca de 10cm<sup>3</sup> de solo e em seguida foram adicionadas soluções extratoras para cada tipo de análise. Os frascos foram submetidos a agitação mecânica por 15 minutos e deixados em repouso por 16 horas, para somente então, serem coletadas as alíquotas e realizar as análises. O P e K disponíveis do solo foram extraídos com a solução de Mehlich-1, (mistura de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup> + HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>). Para a análise do P foi pipetado 5 mL da alíquota da extração em copos descartáveis, com subsequente adição de 10 mL de solução de molibdato de amônio e 3 gotas de ácido ascórbico sendo após 30 minutos, efetuada a leitura em espectrofotômetro. Para análise de K, foram utilizadas 5 mL de alíquota em séries com 10 frascos e realizada a leitura no fotômetro de chama marca Micronal modelo B-462 recentemente calibrado com padrões de concentração de 0 e 20 mg L<sup>-1</sup>.

Os teores de Ca e Mg disponíveis do solo para as plantas foram extraídos através de uma solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e determinados com Ácido Etilenodiamino

Tetra-acético por titulação. O final da titulação foi determinado pela mudança da coloração rósea para a azul.

O Alumínio foi determinado através da acidez trocável em KCl, onde se transferiu uma alíquota de 20mL para erlenmeyer de 125 mL, com adição 20 mL de água destilada, 3 gotas da solução de azul de bromotimol 0,5%, sendo conduzido titulação com NaOH 0,015 mol L<sup>-1</sup>. O ponto final da titulação foi indicado pela viragem da coloração amarela para a azulada.

Para o pH, o agente extrator cloreto de cálcio foi adicionado a amostra de solo, e deixado por 15 minutos em agitação e mais 30 minutos em repouso, sendo posteriormente medido o pH.

#### 4.2.2 Análise Química de Micronutrientes

A quantificação do Fe presente no solo foi realizada por meio da espectrometria de absorção atômica com chama, onde a extração do mineral presente foi conduzida pela mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico (água régia), na proporção 1:3, e peróxido de hidrogênio, tendo sido possível obter um teor *pseudo total* de Ferro. Em análise típica, foi utilizado 100 mg de solo, 2 mL de água régia e 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram digeridas em bloco digestor para a extração. Após o resfriamento, a solução resultante foi transferida para frascos identificados e o volume ajustado para 10 mL com água destilada (SANTOS, et. al. 2014). As amostras foram analisadas em Espectrômetro de Absorção Atômica (modelo PinAAcle 900T, Perkin Elmer).

#### 4.2.3 Análise Física

As amostras de solo foram acondicionadas em caixas de papelão, secas em estufa e passadas em peneira com malha de 2 mm de abertura. Após uma alíquota com 50 g de solo foram então transferidas para cápsula de porcelana, com pequenas porções de água e água oxigenada a 30 volumes (5 a 10 mL), sendo a mistura agitada com bastão de vidro. Após o término da adição da água oxigenada, as cápsulas foram cobertas com vidro de relógio e deixadas em repouso *overnight*. Após seca em estufa a 50 °C foi adicionado a amostra 5 mL de peróxido de hidrogênio, sendo a mesma filtrada e lavada com água destilada. Por fim, a amostra foi seca ao ar, homogeneizada

e pesada a quantidade necessária para a análise granulométrica (CAMARGO, et. al. 2009).

#### 4.2.3.1 Análise granulométrica de argila e silte

Transferiu-se para garrafa de Stohmann 20 g de solo, 100 mL de água destilada, 20 g de areia e 10 mL de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>. Com o uso de um agitador rotatório de Wagner a 60 rpm, agitou-se a solução por dezesseis horas. Transferiu-se a suspensão para uma proveta de 1000 mL (5 cm de diâmetro), passou-se por uma peneira com abertura de malha de 0,2 mm e 0,053mm e completou-se o volume com água destilada. Lavou-se o material retido na peneira de mm com um jato forte de água, secou-se a 60°C e pesou-se. O material retido na peneira de 0,2 mm é areia grossa (AG) e o retido na de 0,053 mm, areia total. Na suspensão de solo determinou-se a argila e o silte e, por diferença, a areia fina (AF). A determinação da argila e do silte foi realizada pelo método da pipeta.

$$\text{Argila}(\%)_{naTFSA} = [Pa + D - Pd]x500 \quad \text{Eq. 7}$$

$$\text{Silte}(\%)_{naTFSA} = [Pa + S + D - Pa - Pd]x500 \quad \text{Eq. 8}$$

Onde: Pa = Peso da amostra, Pd = Peso do dispersante, Pag = Peso da areia grossa, D = dispersante.

#### 4.2.3.2 Análise granulométrica de areia grossa e areia fina

Após completar o volume da proveta 1000 mL, agitou-se a suspensão com um bastão contendo na extremidade inferior um êmbolo de borracha com diâmetro um pouco menor que o do cilindro, com movimento da boca para o fundo e vice-versa. Anotou-se o tempo (t). Transcorrido o tempo necessário para a sedimentação da argila+silte e argila, seguindo a lei de Stokes, introduziu-se uma pipeta de 10 mL a uma profundidade de 10 cm para amostragem de argila+silte e de 5 cm para amostragem de argila, com sucção contínua para evitar turbilhonamento (Quadro 1). Transferiu-se as alíquotas para cápsulas de porcelana previamente taradas (com aproximação de 0,0001g) e secou-se a 110°C por no mínimo oito horas. Repetir o

procedimento com a prova em branco, contendo a solução dispersante e água destilada.

$$\text{AreiaGrossa}(\%)_{naTFSA} = [Pag \times 10] \quad \text{Eq. 9}$$

$$\text{AreiaFina}(\%)_{naTFSA} = 100 - [\%A + \%S + \%AG] \quad \text{Eq. 10}$$

Onde: Pa = Peso da amostra, PD = Peso do dispersante, Pag = Peso da areia grossa, D = dispersante, S = Silte, A= Argila, AG = Areia Grossa

#### 4.2.4 Matéria Orgânica

O procedimento empregado para a determinação da matéria orgânica seguiu conforme o método de *Walkley-Black*, cujo princípio se baseia na oxidação da matéria orgânica via úmida com dicromato de potássio em meio ácido, empregando, como fonte de energia, o calor desprendido da dissolução do ácido sulfúrico. De acordo com a equação 11, o carbono orgânico da amostra é oxidado a CO<sub>2</sub> e o Cromo da solução é reduzido de Cr<sup>+6</sup> para Cr<sup>+3</sup>.



Em seguida, o excesso de dicromato é titulado com solução de sulfato ferroso amoniacal (equação 12) e seu ponto de viragem ocorre quando a coloração azul desaparece, dando origem à verde permanente. O teor de matéria orgânica presente no solo foi então calculado em função da quantidade de dicromato reduzido.

#### 4.2.5 Análise térmica

A análise térmica foi realizada com o intuito de se determinar comparativamente as mudanças da fração orgânica constituinte das amostras tratadas em relação a amostra bruta. As curvas TG (análise termogravimétrica) foram realizadas em duplicata utilizando um equipamento da marca TA Instruments modelo Q600. O aquecimento foi até 1100 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> sob atmosfera de ar (CRITTER, AIROLDI. 2006).

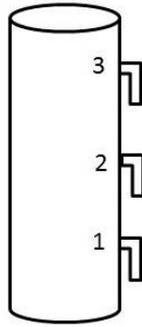
#### 4.2.6 Determinação de Atrazina em lixiviado de solo

Para análise dos teores residuais de atrazina no solo após tratamentos utilizou-se método cromatográfico padronizado em fase reversa com coluna C18 e detecção UV (AMADORI et al., 2016). 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<sup>-1</sup> e comprimento de onda de 220nm. O método de quantificação foi o de padronização externas com 5 pontos de calibração com base em padrão de atrazina (2-cloro-4-isopropilamina-6-etilamina-1,3,5-triazina) com grau de pureza de 98,9% (Sigma-Aldrich) a partir do qual foram preparadas soluções estoque em metanol. Solventes utilizados no processo de preparo das amostras e nas determinações cromatográficas dos substratos em estudo (ex. metanol e acetonitrila) foram de grau cromatográfico de pureza. Para o preparo de todas as soluções foi utilizada água destilada e água ultra pura (Millipore-MiliQ). Todas as amostras foram filtradas com um filtro de seringa, utilizando-se membrana de Teflon (PTFE) de 0,45 µm. As figuras de mérito do método analítico empregado foram; R<sup>2</sup> de 0,998; limite de quantificação de 5 µg L<sup>-1</sup> e faixa linear de trabalho de 2 a 16 mg L<sup>-1</sup>.

### 4.3 TRATAMENTO DE SOLO POR PROCESSOS FENTON

#### 4.3.1 Preparo de colunas de solo e fortificação com atrazina

Colunas de solo foram preparadas com auxílio de tubo de PVC de 50 mm de diâmetro adaptadas pra coleta de lixiviados conforme ilustrado pela figura 5. As colunas foram preenchidas com solo recém coletado sem compactação e antes de ser contaminado com atrazina foi umedecido com água destilada para se obter uma superfície homogênea e adequação ao pH de acordo com o tipo de tratamento a ser empregado. A fortificação com atrazina foi realizada simulando a contaminação em uma plantação real, tendo sido adotado o valor de pré-emergência como de 4 L ha<sup>-1</sup>.



**Figura 5 - Coluna para tratamento de solo contaminado com ATZ.**

Legenda: 1,2,3 pontos de coleta localizados a 10, 20 e 30 cm de altura

Depois de contaminado o solo permaneceu em repouso por 10 dias, recebendo o volume de água correspondente ao volume de chuva referente ao dia. Foi utilizado atrazina comercial (Nortox) na forma de suspensão na concentração de  $800 \mu\text{g mL}^{-1}$  com aplicação via pulverização direta com borrifador manual de 0,05 L.

#### 4.3.2 Tratamento por processos Fenton

Inicialmente o pH do solo foi acidificado até atingir a faixa entre 3,0 e 3,5. Posteriormente os tratamentos Fenton e tipo Fenton foram realizados por meio da adição ao topo das colunas de quantidades previamente estabelecidas de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) de acordo com literatura recente tendo como base a razão molar  $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$  estequiométrica 1:10 e a concentração de ferro naturalmente presente em Latossolo Vermelho distroférico. Em um tratamento típico, 5 mL de reagente de Fenton (solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) foram eluidos no topo da coluna com posterior coleta de lixiviado em posições distribuídos em até 03 alturas conforme ilustrado na figura 5. Os lixiviados coletados tiveram seus pHs ajustados para a faixa de 7,0 a 8,0, convenientemente filtrados em membrana de celulose  $0,45 \mu\text{m}$  e encaminhados para análise cromatográfica.

### 4.3.3 Tratamento por Processos Ferro-Glutamato

#### 4.3.3.1 Preparo do complexo Fe-glutamato

O preparo do complexo Fe-glutamato foi realizado segundo Yehia et al. (2015), onde adicionou-se 2g de  $\text{CaCO}_3$  em 50 mL de água, e agitou-se. Em seguida adicionou-se 6g de ácido glutâmico e agitou-se até completa dissolução. Após foram adicionados 3 g de  $\text{FeSO}_4$  onde observou-se a formação de um precipitado branco de  $\text{CaSO}_4$ . Incubou-se a solução por 30 minutos no escuro e após o tempo foi colocado em tubos Falcon e centrifugados para a remoção de materiais insolúveis. O sobrenadante foi liofilizado para se obter aproximadamente 6 gramas do quelato (Fe-Glutamato).

#### 4.3.3.2 Tratamento de solo por sistema Fe-glutamato

Foi conduzido de modo similar ao realizado com o reagente de Fenton convencional, no entanto, aplicando-se sequencialmente soluções de Fe-glutamato e peróxido de hidrogênio a coluna contendo solo sem correção de pH.

### 4.3.4 Delineamento Experimental e Análise estatística

Para melhor compreensão de como os fatores ou variáveis experimentais de interesse poderiam afetar a degradação de atrazina, foi conduzido um desenho experimental fundamentado em planejamento fatorial completo e descontínuo para avaliação do efeito das variáveis X1 (altura de coluna) e X2 (tipo de tratamento Fenton) sobre a variável dependente ou resposta concentração residual de atrazina (altura de pico cromatográfico) no lixiviado coletado após tratamento do solo. Os níveis e outras condições são descritas na tabela 3. Os dados (respostas) obtidos a partir dos experimentos com base no desenho estatístico foram avaliados por análise de variância (ANOVA). Os efeitos proporcionados pelo tratamento selecionado sobre as características e atributos de fertilidade do solo foram avaliadas através do teste de *t de student* para comparação de médias a um nível de significância de 5%.

**Tabela 3 – Desenho Experimental para estudo da degradação de atrazina em solo contaminado**

Fatores		Níveis de estudo	
		-1	+1
(1)	Altura de coluna	10	30
(2)	Tipo de tratamento	Fe-G*	Fenton**

\*[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] de referência=15 mg L<sup>-1</sup>, sem ajuste de pH; \*\* [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] de referência=15 mg L e pH=3,0;

#### 4.3.5 Tratamento do solo em condição otimizada

As condições de tratamento de solo resultantes do delineamento experimental e análise estatística foram reproduzidas para obtenção de volumes e quantidades de amostras suficientes de lixiviado e solo para caracterização analítica. Nesta etapa, a eficiência do tratamento foi estimada com base na capacidade de remoção de atrazina quantificada no lixiviado do solo pós-tratamento e em referência ao residual determinado em amostra controle ou branco, obtido pela aplicação de água destilada à matriz de solo contaminada. Os atributos de fertilidade do solo pós-tratamento foram comparados com a literatura e os níveis residuais de atrazina no lixiviado foram avaliados com base nos níveis permitidos pela legislação.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Características do solo e tratabilidade por processos Fenton

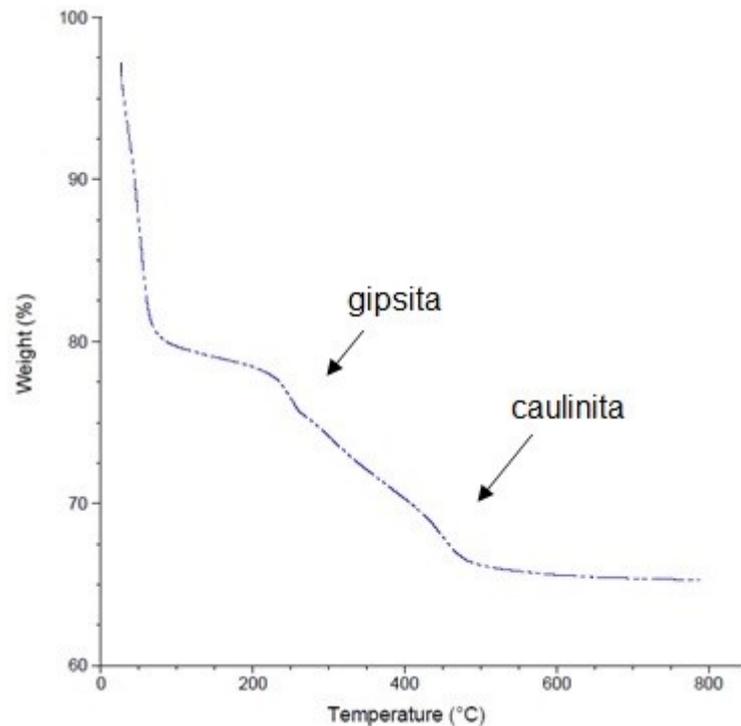
O solo utilizado como substrato deste estudo é classificado segundo a Embrapa (2006) em Latossolo Vermelho distroférico, e apresenta as características química, física e mineralógica descritas na tabela 4.

**Tabela 4. Características química do solo sob estudo**

Parâmetro	Solo sob estudo	*Latossolo vermelho distroférico
M.O (g dm <sup>-3</sup> )	22,1±2	23,0±2
K (cmol md <sup>-3</sup> )	0,42±0,1	0,4±0,1
pH	4,9±0,1	4,7±0,1
H+Al (cmol md <sup>-3</sup> )	4,6±0,3	7,8±0,6
Ca (cmol md <sup>-3</sup> )	2,5±0,1	1,1±0,1
Mg (cmol md <sup>-3</sup> )	1,35±0,1	0,7±0,1
Al (cmol md <sup>-3</sup> )	3,08±0,2	2,2±0,2
*Fe (mg L <sup>-1</sup> )	4,45±0,10	157±7

\*solo da região norte do Paraná (Maringá), reportado por Costa et al., (2002)

O perfil granulométrico observado é típico e se assemelhou ao reportado por Costa et al. (2002) com 1% de areia, 19% de silte e 81% de argila. Segundo os mesmos autores, a fração argila deste solo é constituída de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vermiculita, gibbsita e caulinita. Na análise termogravimétrica da amostra sob estudo (Figura 6), através da identificação dos picos máximos de suas desidroxilações que ocorrem em 250 e 450 °C respectivamente, foi confirmada a presença de gipsita e caulinita.



**Figura 6.** Análise termogravimétrica-TGA de amostra de solo sob estudo

Quanto ao conteúdo mineral, a quantidade de bases trocáveis cálcio e magnésio indicam que o solo é relativamente jovem e com menor grau de intemperismo. O mesmo se aplica ao potássio, sugerindo que o solo sofreu poucas intervenções em relação a adubação. O teor de alumínio foi relativamente superior ao solo de referência e tanto o pH como a acidez potencial (H+Al) indicam a presença de alumínio trocável com capacidade de inibir o crescimento radicular e influenciar na disponibilidade de outros nutrientes o que exigiria para correção do solo para insolubilizar o  $Al^{+3}$  para evitar perdas de produtividade (Embrapa, 2015).

Em relação a aplicabilidade dos sistemas Fenton em estudo, os parâmetros de maior influência podem ser representados pelo pH, teor de matéria orgânica (M.O) e conteúdo de ferro total.

No caso da matéria orgânica, os níveis obtidos de  $22,1 \pm 2 \text{ g dm}^{-3}$  se equivaleram aos obtidos por Costa et al., (2002) e em função de sua importância para a vitalidade do solo (reservatório de carbono, nutrientes e energia) não deveria ser significativamente afetada pelo tratamento proposto, que em condições extremas associadas a tratamentos de natureza oxidativa, poderia levar a esterilização do solo.

O pH observado por volta de 5,0 unidades, dificultaria a aplicação do processo Fenton convencional, que conforme indicado pelas equações 1 e 2 exige a reação

com íons férricos e ferrosos solúveis com peróxido de hidrogênio. Neste sentido, é relevante salientar que em tese, esta limitação poderia ser superada pelo processo Fe-glutamato, que pode ser conduzido pH acima de 5 e no entorno da neutralidade, conforme ilustrado pelas equações de 3 a 6 (Eshaq et al., 2010).

Com relação ao conteúdo de ferro, a razão molar Fe:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1:10 (Seção de Materiais e Métodos) que definiu as quantidades de Ferro e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para o tratamento foi escolhida por ser uma das condições previstas pela literatura (OURIACHE et al., 2019; PALMA et al., 2003; CHEN et al., 2018; Wang et al., 2015) e considerando a natureza distroférica do solo, que em tese, poderia propiciar doses adicionais do mineral junto ao meio reacional, exigindo nestas condições doses proporcionais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. No entanto, conforme descrito na tabela 1, a concentração de ferro total no lixiviado da solução extratora foi de 4,45 mg L<sup>-1</sup>, valor significativamente inferior ao reportado na literatura. Por exemplo, Costa et al (2002) em análise do mesmo tipo de solo após aplicação de Método de Extração Sequencial (Thomas et al., 1994) observou concentrações da ordem de 157 mg L<sup>-1</sup> em ferro total. Atribuímos este fato à possibilidade do método empregado no presente estudo estar estimando apenas o conteúdo pseudo-total de ferro, em função solução digestora não conseguir decompor todas as formas estruturadas silicato, se limitando as fases de óxidos de ferro (hematita, goetita e magnetita).

### 5.1 Delineamento Experimental

O desenho experimental completo e matriz de planejamento fatorial 2<sup>2</sup> composto pelas variáveis X<sub>1</sub> (altura de coluna de solo) e X<sub>2</sub> (tipo de tratamento) estão descritos na tabela 5, na qual estão também apresentados os níveis codificados e reais para cada variável experimental assim como a resposta avaliada na forma de concentração residual de atrazina quantificada pela altura de sinal analítico (altura de pico, mAU) oriundo de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

**Tabela 5 - Desenho experimental, matriz de planejamento fatorial e concentração residual de atrazina determinadas em amostras pós ensaios tratamento de solo via POAs do tipo Fenton**

Ensaio	Altura de coluna	Tipo de tratamento	Altura pico (mAU)		[Atrazina] <sub>R</sub> (µg mL <sup>-1</sup> )		s <sup>2</sup>	g.l
1	- (10cm)	- (Fe-Glu)	0,3	0,4	0,0644	0,0859	0,000231	1
2	+ (30cm)	- (Fe-Glu)	5,4	5,7	1,160	1,224	0,002048	1
3	- (10cm)	+ (Fenton)	0,1	0,2	0,0214	0,0429	0,000231	1
4	+ (30cm)	+ (Fenton)	0,9	1,0	0,1933	0,2148	0,000231	1

De maneira geral, os ensaios que promoveram os maiores níveis de remoção de atrazina foram os ensaios 1 e 3, resultando em 0,075 e 0,032 µg mL<sup>-1</sup>, respectivamente.

## 5.2 Análise Estatística do Delineamento Experimental

A análise estatística foi realizada com o auxílio do programa *Statgraphics Plus 5.1*, sendo que a Tabela 6 apresenta os valores dos efeitos estimados, coeficientes de regressão, as interações com parâmetros significativos e não significativos, além do erro associado aos efeitos e aos coeficientes bem como o respectivo nível de significância atribuído a cada parâmetro.

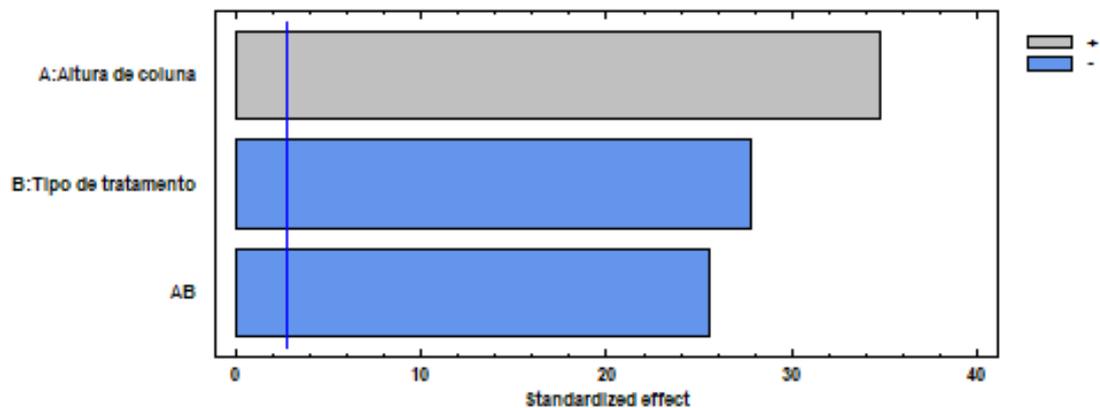
**Tabela 6 - Efeitos, coeficientes de regressão e interações para a resposta remoção de ATZ**

Fatores	Efeitos	Erro	t calc	p valor	Coeficientes	Erro
	Efeitos				coeficientes	
<b>Média</b>	0,3758	± 0,00925	40,63	0,0000*	0,3758	± 0,00462
<b>*X<sub>1</sub></b> :Altura de coluna	0,6443	± 0,01851	34,80	0,0000*	0,3221	± 0,00925
<b>*X<sub>2</sub></b> :Tipo de tratamento	-0,5154	± 0,01851	-27,84	0,0001*	-0,2577	± 0,00925
<b>*X<sub>1</sub>X<sub>2</sub></b>	-0,4724	± 0,01851	-25,52	0,0001*	-0,2362	± 0,00925

\*Fatores estatisticamente significativos baseados e, 4 g.l (p<0,05). t<sub>tabelado</sub> 0,05;4 = 2,776

Na análise das estimativas dos efeitos das variáveis estudadas sobre o residual de atrazina nos lixiviados dos processos Fenton aplicados sobre as amostras de solo, foram considerados significativos, para o intervalo de confiança de 95% (p<0,05), os fatores em negrito e marcados com asterisco. Neste caso, todos os efeitos tiveram

valores de  $p$  inferiores a 0,05, indicando que são significativamente diferentes de zero no nível de confiança de 95,0%. Com base no parâmetro  $t_{calc}$  constante na tabela 6 foi possível a obtenção do gráfico de Pareto (figura 6), útil para melhor avaliar a extensão dos efeitos sobre a resposta do planejamento experimental. Neste, os efeitos para as variáveis que ultrapassam a linha vertical são considerados significativos, sendo que a natureza do efeito, positivo para a altura de coluna e negativo, para o tipo de tratamento indicam que o aumento da altura de coluna do solo eleva a concentração residual de atrazina e que a substituição do tratamento Fe-Glutamato pelo Fenton promove redução.



**Figura 7 - Gráfico de Pareto relativo ao efeito da altura de coluna de solo e tipo de tratamento sobre a concentração residual de atrazina**

Considerando os respectivos coeficientes significativos também constantes na tabela 6, foi gerada a equação 13 que explica matematicamente como cada variável afeta a degradação de atrazina.

$$\text{Residual de ATZ } (\mu\text{g.mL}^{-1}) = 0,3758 + 0,3221X_1 - 0,2577X_2 - 0,2362X_1.X_2 \quad \text{Eq. 13}$$

Para avaliação da capacidade da equação 13 em relação a sua utilização como modelo para fins preditivos e interpretativos, foi realizada análise para verificar o ajuste da mesma através de Análise de Variância (ANOVA) (NETO, SCARMÍNIO, BRUNS; 2002), sendo os resultados estão apresentados na Tabela 7.

Verifica-se, com 95% de confiança, que o modelo é satisfatório, pois aproximadamente 99 % ( $R^2 = 0,99846$ ) da variação em torno da média pode ser explicada. Adicionalmente, o teste de Fisher (F) revelou que o valor de  $F_{calculado}$  para o

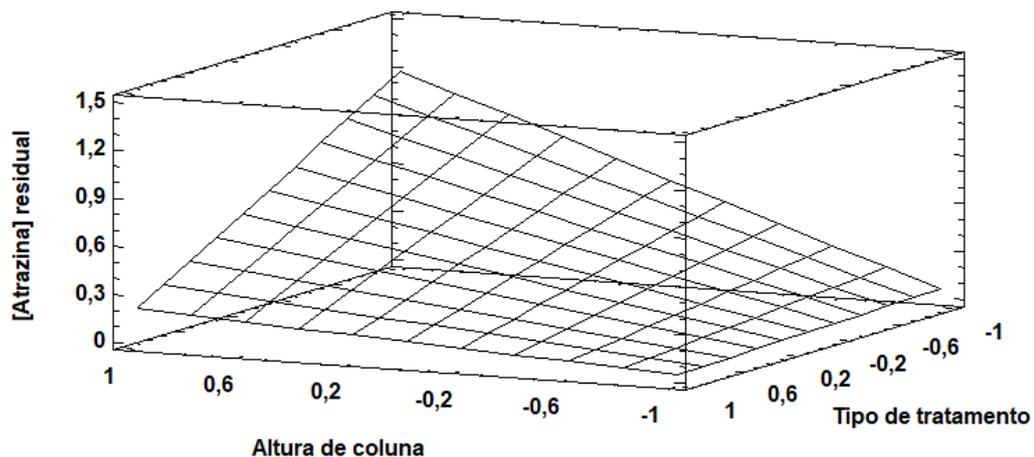
modelo foi superior ao valor de  $F_{\text{tabelado}}$ . Esse resultado, somado às altas porcentagens de variância explicada, indicam que o modelo obtido é adequado para descrever a região experimental estudada.

**Tabela 7 - Análise de variância para regressão do modelo empírico de degradação de ATZ**

Fonte de variação	GL	SQ	MQ	$F_{\text{calc}}$
A:Altura de coluna	1	0,830438	0,830438	1211,71
B:Tipo de tratamento	1	0,531429	0,531429	775,42
AB	1	0,446465	0,446465	651,45
<b>Modelo</b>	<b>3</b>	<b>1,808332</b>	<b>0,602777</b>	<b>879,524</b>
Pure error	4	0,00274138	0,000685344	
Total (corr.)	7	1,81107		

$R^2=99,846$ ;  $F_{\text{tab}0,05;4;3} = 9,117$ ; GL = Grau de Liberdade; SQ = Soma dos quadrados; QM = Quadrado Médio;  $F_{\text{calc}} = F$  calculado.

Para auxiliar na compreensão de como o tipo de tratamento ( $X_1$ ) e a altura da coluna de solo ( $X_2$ ) afetam o residual de atrazina no lixiviado obtido após tratamento do tipo Fenton, foi construído o gráfico de superfície de resposta constante na figura 8.



**Figura 8.** Superfície de resposta relativa aos efeitos do tipo de tratamento Fenton e altura de coluna de solo sobre a concentração residual de atrazina

A inclinação apresentada pela superfície a partir dos níveis inferior (-1) e superior (+1) das variáveis altura de coluna ( $X_1$ ) e tipo de tratamento ( $X_2$ ) em direção a variável resposta concentração residual de atrazina, justificam o efeito significativo

apresentado para a interação  $X_1.X_2$  constante na tabela 6 e observada no gráfico de Pareto da figura 7.

Estes resultados indicam que a o tratamento de melhor eficiência para a degradação de atrazina pode ser representado pelo processo Fenton convencional e que a elevação da altura do solo prejudica o desempenho do tratamento. Salienta-se que este efeito pode estar relacionado com a própria estrutura do solo, uma vez que a camada primária poderia estar atuando como barreira, sendo responsável pelo consumo do reagente de *Fenton*, reduzindo a efetividade do processo na camada inferior (30 cm). Para fins de continuidade do estudo, foi considerada como condição otimizada o tratamento *Fenton* convencional aplicado em solo na altura de coluna de 10 cm.

### 5.3 Tratamento de solo em condição otimizada

A tabela 8 apresenta os efeitos do tratamento Fenton sobre as características do solo e seu lixiviado. De uma forma geral, uma comparação das médias através do teste t de *student* ( $p \geq 0,05$ ) indicou diferença significativa apenas para o teor de ferro lixiviado, o qual se elevou significativamente, em função da aplicação do reagente de Fenton. É relevante salientar que mesmo o teor de matéria orgânica não apresentou variação significativa após tratamento e que o conjunto dos parâmetros sugere que o potencial de fertilidade do solo não foi alterado pelo tratamento imposto.

Uma inspeção dos termogramas gerados a partir de análise termogravimétrica ilustrados pela figura 9 sugere que o tratamento não modificou o comportamento térmico dos constituintes presentes a não ser em relação variação típica para a perda de água, no faixa compreendida entre 100 e 110°C. Uma possível hipótese para este comportamento poderia ter relação com a natureza dos tipos de água presentes no solo em função da presença do ferro, através da formação de espécies como hidróxidos, complexos e outras formas hidratadas com maior estabilidade térmica que a água livre.

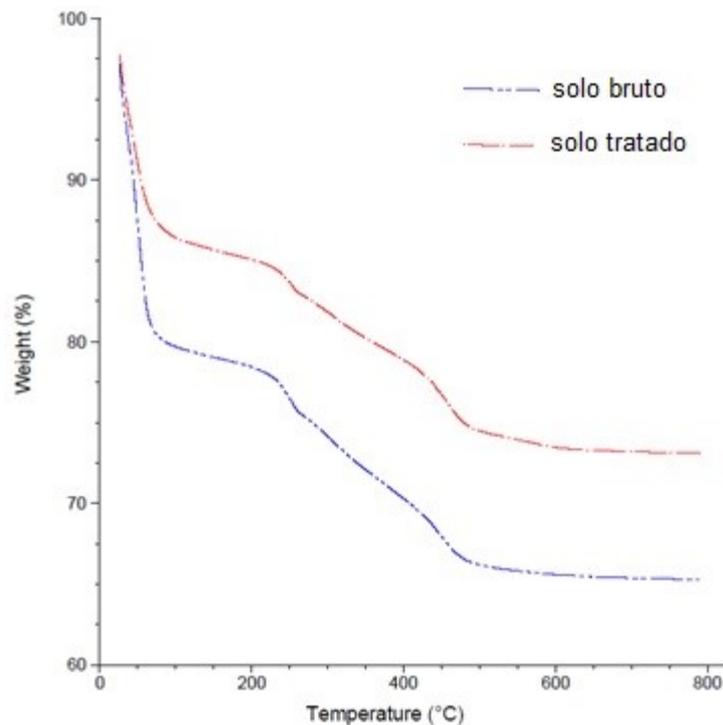
**Tabela 8. Efeitos do tratamento Fenton sobre os atributos do solo e do seu lixiviado**

<b>Efeitos sobre o Solo</b>		
Parâmetro	sem tratamento	após tratamento Fenton
M.O (g.dm <sup>-3</sup> )	22,1±3,35	24,1±0,5
P (mg.dm <sup>-3</sup> )	3,42±0,06	2,94±0,34
K (cmol.md <sup>-3</sup> )	0,42 ±0,025	0,29±0,005
pH	4,9±0,01	4,9±0,01
SMP	6,1±0,1	6,2±0,1
H+Al	4,62±0,34	4,28±0,3
Ca	2,5±0,4	2,75±0,05
Mg	1,35±0,15	1,50±0,1
SB	4,07±0,67	4,54±0,04
V	46,59±2,32	51,45±0,25
Sat. Al	3,08±0,025	2,78±0,03
<b>*1 Fe (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>4,45 ± 0,10</b>	<b>5,07 ± 0,02</b>

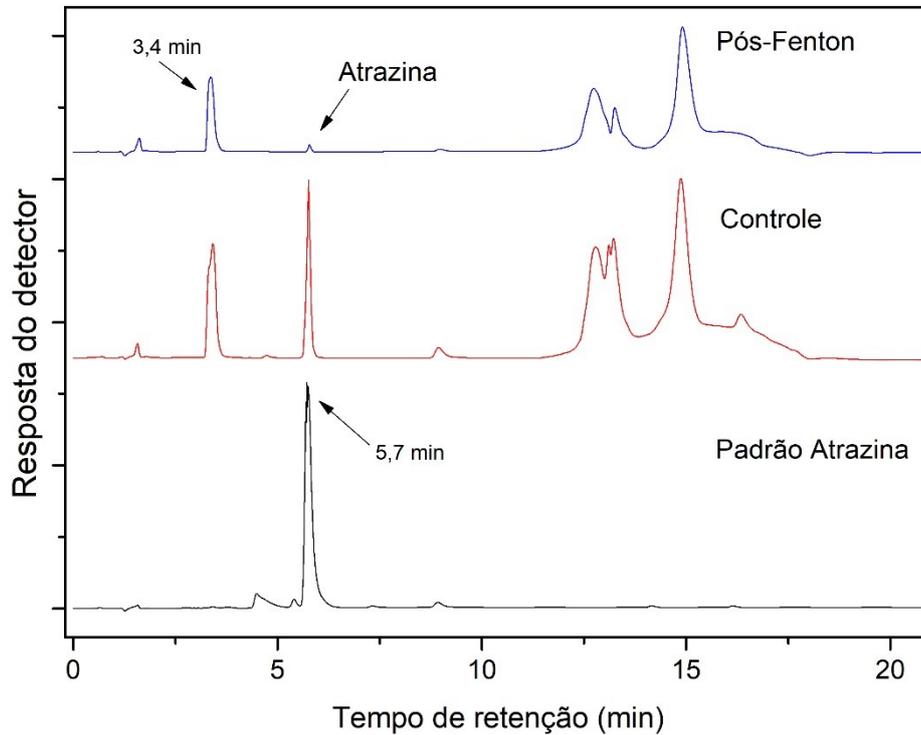
<b>Efeitos sobre o lixiviado</b>		
Parâmetro	Lixiviado	Limites Legislação
[Atrazina], µg L <sup>-1</sup>	32	2,0 µg L <sup>-1</sup> (BRASIL, 2011); 0,1 µg L <sup>-1</sup> (UE)
pH	5,0	7-8

Obs: \*1Ferro total em lixiviado de solução extratora

**Figura 9. Análise TGA de amostra de solo antes e após tratamento**

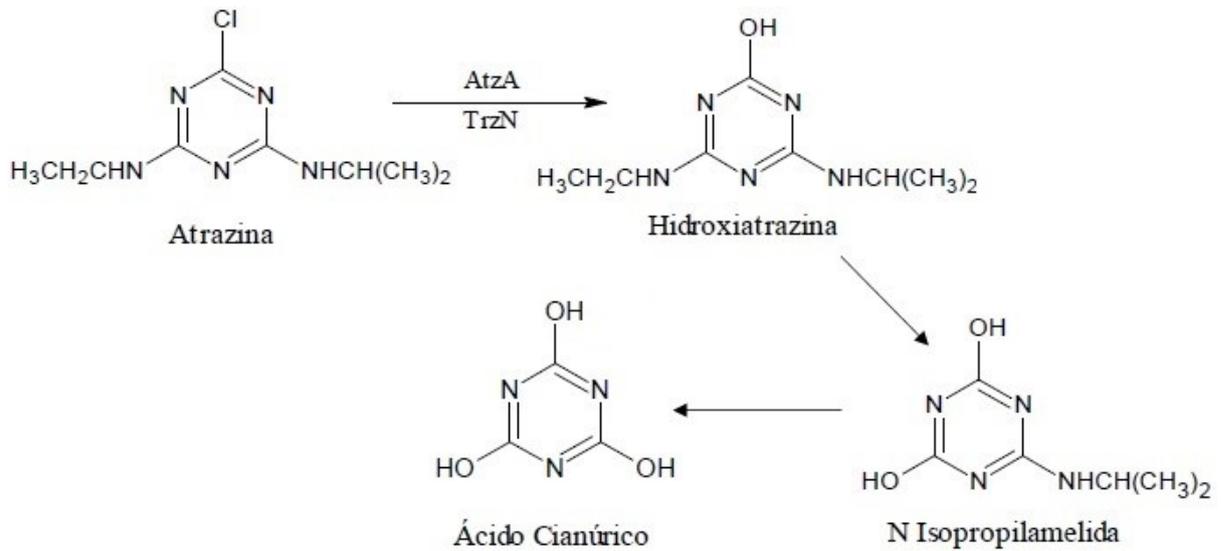
Segundo a literatura a primeira região (< 110 °C) mostra a perda de massa referente à água livre ou água de volatilização. Na segunda (150-280 °C), a perda de massa é devida à decomposição da matéria orgânica, principalmente dos grupos funcionais carboxílicos e fenólicos dos ácidos húmicos, fúlvicos, hidrocarbonetos e matéria orgânica volátil. Neste intervalo, a perda de massa também pode ser devida à liberação de compostos orgânicos de baixo peso molecular. A terceira região (270-370 °C) apresenta a perda de massa principalmente devida à oxidação de carbono da MeO ( $R-CH + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ ). Finalmente, na quarta (380-530 °C), a perda de massa é devida à perda de água de constituição de hidróxidos metálicos ( $Me-OH \rightarrow MeO + H_2O$ , onde Me= metais como Al, Fe, Mn e outros).

A concentração residual de atrazina nas amostras do efluente lixiviado ao tratamento do solo contaminado se apresentou acima dos limites previstos pela legislação em relação aos padrões de potabilidade de água (tabela 8). Por outro lado, estes resultados correspondem a uma eficiência de remoção de 99,7% em relação ao tratamento controle no qual o reagente de Fenton ( $H_2O_2$ ) foi substituído por água destilada, sendo nestas condições, a concentração residual de atrazina estimada em aproximadamente  $12 \mu\text{g mL}^{-1}$  ( $12 \times 10^3 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Tais resultados estão apresentados para efeito de comparação na figura 10, cujo perfil cromatográfico das amostras revelam claramente que embora a atrazina ( $t_r=5,7$  min) seja removida significativamente pelo tratamento Fenton, fração também significativa do agroquímico sofre remoção pela própria matriz do solo, possivelmente em função de fenômenos de adsorção em material húmico e ou inclusões em interstícios minerais.



**Figura 10-** Cromatogramas de amostras obtidas após tratamento Fenton em comparação com amostra em branco e padrão de atrazina. Controle: aplicação de água destilada no lugar do reagente de Fenton sobre coluna de solo contaminada com ATZ

A presença de um pico anterior ao da atrazina tanto nas amostras submetidas ao tratamento controle como Fenton ( $t_r=3,4$  min) poderia sugerir a formação de intermediário de biodegradação de natureza relativamente polar como hidroxiatrazina, N-isopropilamida e ácido cianúrico, conforme reportado pela literatura (CARMO et al., 2013) e ilustrado na figura 11. Neste contexto, mesmo que os níveis residuais do herbicida após tratamento Fenton tenham sido significativamente reduzidos pelo tratamento Fenton, estes resultados exigem uma avaliação mais profunda da natureza química e eventualmente ecotoxicológica das amostras lixiviadas do solo contaminado de modo a mensurar possíveis impactos a microbiota de aquíferos e outros corpos receptores.



**Figura 11.** Bioconversão de atrazina em hidroxiatrazina, isopropilamelida e ácido cianúrico pela matriz do solo (adaptado de Carmo et al., 2013)

## 6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente estudo sugerem que dentre os processos estudados, o tratamento Fenton convencional possui maior eficiência para a remoção e degradação de atrazina em lixiviado de solo contaminado sendo a altura de coluna inversamente proporcional a concentração residual do contaminante. Adicionalmente, foi observado que as condições empregadas de tratamento não afetaram significativamente os atributos de fertilidade do solo com exceção do conteúdo de ferro presente no lixiviado, atenuado em função da aplicação do reagente de Fenton. Muito embora os resultados da análise cromatográfica tenham indicado completa remoção da atrazina na água lixiviado do solo contaminado, a presença de pico que poderia eventualmente ser atribuído a intermediários de degradação de toxicidade equivalente, exigem complementações do estudo, no sentido de melhor compreender a natureza destes compostos e seu efeito sobre a microbiota do solo e da água.

## 7. REFERÊNCIAS

ANDRÉA, Mara Mercedes. Contaminação do Solo por Agrotóxicos. Instituto Biológico. O Biológico; vol. 60, 2000.

ÁVILA, Leticia Gomes; LEITE, Simone, Benvenuti; DICK, Deborah Pinheiro. Formulações de Atrazina em Xerogéis: Síntese e Caracterização. 2009.

BISSEY, L. L.; SMITH, J. L.; WATTS, R. J.; Soil organic matter–hydrogen peroxide dynamics in the treatment of contaminated soils and groundwater using catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> propagations (modified Fenton's reagent). 2006.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas. Instituto Agrônomo. São Paulo. 2009.

CIRIACO, Mariana F. Degradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos arenosos empregando processos oxidativos. 2013.

COELHO, E. R. C. Influência da pré-oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio na remoção de atrazina em filtros lentos de areia e carvão ativado granular para tratamento de águas de abastecimento. 2002. 230 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

COELHO, Edumar Ramos Cabral; VAZZOLER, Heverton; LEAL, Waldileira, Pereira. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. 2012.

CRITTER, Silvana A. M. AIROLDI, Claudio. Thermal Analysis of Brazilian Tropical Soils Originating from Different Sources. *Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas*, 2006.

GHOSH, P. K.; PHILIP, L. Environmental significance of atrazine in aqueous systems and its removal by biological processes: an overview. *Global NEST Journal*, Guwahati, v.8, n.2, p.159-178, 2006.

KALINKE, Cristiane, BETIOLO, Diogo Mauricio. degradação de atrazina proveniente de laboratório de análises cromatográficas utilizando os processos fenton e foto-fenton. 2011.

LEE, changha. SEDLAK, david I. A NOVEL HOMOGENEOUS FENTON-LIKE SYSTEM WITH FE(III)–PHOSPHOTUNGSTATE FOR OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS AT NEUTRAL PH VALUES. 2009.

MANZINI, Flávio F.; SÁ, Kaoara B.; PLICAS, Lídia M.; MOREIRA, Altair B. Tecnologias de remediação de solos. Fórum ambiental da alta paulista. ANAP. 2011.

MARTINS, Thyara Campos, Aplicação do processo Fenton-Like em sistema batelada e em fluxo contínuo na degradação de efluente textil. 2013.

MILHORANCE, Flávia. Brasil lidera o ranking de consumo de agrotóxicos. Jorna O Globo, 2016. Extraído de: <<https://oglobo.globo.com/sociedade/saude/brasil-lidera-ranking-de-consumo-de-agrotoxicos-15811346>> acesso em 18 de abril de 2018.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; TROVÓ, Alam G.; SILVA, Renata A.; VILLA, Ricardo D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. Química Nova, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

PAVAN, Marcos A.; et al. Manual de análise química do solo e controle de qualidade. Instituto Agrônômico do Paraná, Londrina, PR. 1992.

RAMALHO, Jair F. G.; SOBRINHO, Neson M. B. A.; VELLOSO, Ary C. X. Contaminação da microbacia de caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. p. 1289–1303, 2000.

REBOUÇAS, Caio Cardinali, Estudo da potencialidade dos processos fenton para remediação de solos contaminados com atrazina. Programa de pós graduação em Química, Curitiba. 2012.

SACAMOTO, Peterson Henrique. Avaliação dos processos fenton e fotofenton aplicado no tratamento de um efluente sintético contendo o antibiótico amoxicilina. 2014.

SANTOS, Alecsandra; COSTA, Graziela da Siva; ZAMORA, Patricio Peralta. Remediação de solos contaminados por processos fenton: uma revisão crítica. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná. 2016.

SANTOS, Larissa M. dos . NETO, Ladislau M. MELO, Wanderley J. de. NOGUEIRA, Ana R. de A. Evaluation of Decomposition Procedure to Determine Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Mn, V, and Zn Total Content in Soil Samples. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 2014.

SANTOS, Janilson S. Remediação de solos contaminados com agrotóxicos pelo tratamento com radiação Gama. 2009.

SANTOS, Suênia Silvia. Remediação de solos contaminados por derivados de petróleo utilizando processo foto fenton. Universidade Federal de Pernambuco. 2005.

SILVEIRA, Joice Garcia, avaliação de processos oxidativos avançados (poas) no tratamento de efluentes contendo biodiesel gerados no laboratório de pesquisa do nucbio/fequi. Universidade Federal de Uberlândia. 2017.

STEFFEN, Gerusa P. K. STEFFEN, Ricardo B. ANTONIOLLI, Zaisa I. Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos. Universidade Federal de Santa Maria, 2011.

YEHIA, f. Z. ESHAQ, g.h. ELMETWALLY, a. E. E. Enhancement of the working ph range for degradation of p-nitrophenol using  $Fe^{2+}$ -aspartate and  $Fe^{2+}$ -glutamate complexes as modified fenton reagents. 2015

ZANINI, Josiela. Estudo da remoção do herbicida atrazina por biofiltração em filtros lentos de areia e carvão ativado associada à ação microbiana. UNESP. Programa de pós graduação em Engenharia Civil. Ilha Solteira, SP. 2010.

WANG, W.; Xu, J.; HUANG, F.; Cui, Y.; Hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) requirement for the oxidation of crude oil in contaminated soils by a modified Fenton's reagent. 2015.

DOU, R. ET AL. Contamination of pyrethroids and atrazine in greenhouse and open-field agricultural soils in China, *Science of The Total Environment*, Volume 701, 2020, 134916, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134916>.

HOUJAYFA, O. M. et al. Mobility studies of atrazine in the soil-plant system in two cameroonian vegetables *Amaranthus hybridus* and *Corchorus olitorius*, *Environmental and Sustainability Indicators*, Volume 6, 2020, 100036, ISSN 2665-9727, <https://doi.org/10.1016/j.indic.2020.100036>.

TAMADONI, A. et al. Environmental-economical assessment of the use of ultrasonication for pre-treatment of the soils contaminated by phenanthrene, *Journal of Environmental Management*, Volume 259, 2020, 109991, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109991>.

AL-SHAMMARY, A. A. G. et al. Effects of solarisation on soil thermal-physical properties under different soil treatments: A review, *Geoderma*, Volume 363, 2020, 114137, ISSN 0016-7061, <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.114137>.

CLARIZIA, L. et al. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 209, 2017, Pages 358-371, ISSN 0926-3373, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>.

SANTOS, Alecsandra dos; COSTA, Graziela da Silva and PERALTA-ZAMORA, Patricio. Remediação de solos contaminados por processos fenton: uma revisão crítica. *Quím. Nova* [online]. 2017, vol.40, n.3 [cited 2020-07-02], pp.327-333. Available from: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422017000300327&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422017000300327&lng=en&nrm=iso)>. ISSN 1678-7064. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160187>.

ROSANA BALENA, EVERTON BORTOLINI, JULIO CAETANO TOMAZONI, Caracterização Dos Tipos De Solos Do Município De Pato Branco Através Técnicas De Geoprocessamento, *Synergismus Scientifica UTFPR*, Pato Branco, 04 (1), 2009.

COSTA, A. C. S. et al. Determinação de Cobre, Alumínio e Ferro em Solos derivados do Basalto Através de Extrações Sequenciais, *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 4, 548-552, 2002.

NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. Planejamento E Otimização De Experimentos. Campinas: UNICAMP, 1995.

CARMO, D. A. et al. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina, *Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*: v. 8, n.1, 2013. <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1073>

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 2. Ed., Sistemas de Produção, Rio de Janeiro, RJ: EMBRAPA Solos, 2006. 306 p.

EMBRAPA. Guia Prático para Interpretação de Resultados de Análises de Solo, ISSN 1678-1953, Dezembro, 2015.

CHEN, L. et al. Degradation of atrazine and structurally related s-triazine herbicides in soils by ferrous-activated persulfate: Kinetics, mechanisms and soil-types effects, *Chemical Engineering Journal*, Volume 351, 2018, Pages 523-531, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.045>.

DI PALMA, L. P. FERRANTELLI, E. PETRUCCI, Experimental study of the remediation of atrazine contaminated soils through soil extraction and subsequent peroxidation, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 99, Issue 3, 2003, Pages 265-276, ISSN 0304-3894, [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00288-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00288-1).

OURIACHE, J. H. ARRAR, A. NAMANE, F. BENTAHAR, Treatment of petroleum hydrocarbons contaminated soil by Fenton like oxidation, *Chemosphere*, Volume 232, 2019, Pages 377-386, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.060>.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; OLIVEIRA, E. L.; IONASHIRO, M.; SILVA, A. K.; BRAZ. ARCH. Biol. Technol. 2000, 43, 475. 3.

JIMENEZ, R. R.; LADHA, J. K.; COMMUN. SOIL SCI. PLANT ANAL. 1993, 24, 1897. 8. BEYER, L.; DESLIS, K.; VOGT, B.; Commun. Soil Sci. Plant Anal. 1998, 29, 1277.