

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA MESTRADO EM
QUÍMICA APLICADA

PEDRO LUIS SANABRIA FLÓREZ

TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR ATRAZINA VIA SISTEMA FOTO-
FENTON UTILIZANDO LÂMPADA LED COMO FONTE DE ENERGIA:
EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO, MECANISMO E DEGRADAÇÃO

PONTA GROSSA
2019

PEDRO LUIS SANABRIA FLÓREZ

TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR ATRAZINA VIA SISTEMA FOTO-FENTON UTILIZANDO LÂMPADA LED COMO FONTE DE ENERGIA: EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO, MECANISMO E DEGRADAÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius

PONTA GROSSA

2019

S195 Sanabria Flórez, Pedro Luis
Tratamento de águas contaminadas por atrazina via sistema foto-fenton utilizando lâmpada led como fonte de energia: eficiência na remoção, mecanismo e degradação/ Pedro Luis Sanabria Flórez. Ponta Grossa, 2019.
69f.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada - Área de Concentração Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Elaine Regina Tiburtius

1. Atrazina. 2. LED-visível. 3. Foto-fenton. 4. Degradação. I. Tiburtius, Elaine Regina. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa - Mestrado em Química Aplicada. IV. T.

CDD: 628.4

TERMO DE APROVAÇÃO

PEDRO LUIS SANABRIA FLOREZ

“TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR ATRAZINA VIA SISTEMA FOTO-FENTON UTILIZANDO LÂMPADA DE LED COMO FONTE DE ENERGIA: EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO, MECANISMO E DEGRADAÇÃO”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientadora :



Prof. Dr.^a Elaine Regina Lopes Tiburtius
UEPG/PR



Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara
UEPG/PR



Prof. Dr. Patrício Peralta Zamora
UFPR/PR

Ponta Grossa, 15 de março de 2019.

Este trabalho é dedicado aos meus pais Eliecer Sanabria e Maria Florez, minhas irmãs Lina Sanabria e Joyce Sanabria que me apoiaram o tempo todo, minha esposa Shirley Navas e filha Emily Sophia Sanabria Navas que com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida. Aos professores e amigos, que sem a ajuda deles nunca poderia ter feito esta pesquisa. Agradeço a todos desde o fundo da minha alma e por todos eles faço essa dedicação.

“A química está em posição de contribuir para garantir a verdadeira paz na terra”
-Kenichi Fukui

AGRADECIMENTOS

Dou cordialmente meus agradecimentos a todas as pessoas que estão sempre ao meu lado, ensinando-me a cada momento como ser uma pessoa e um cientista melhor. Com muito apreço, agradeço:

A Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius por seu grande empenho e esforço acreditando cada dia em mim, por sua dedicação, seu conhecimento, suas orientações, o caminho do trabalho, persistência, sua paciência e motivação foram fundamentais para minha formação.

Aos meus pais e irmãs por ser um grande apoio na minha carreira, minhas conquistas e tudo mais. Eu sempre os carregarei no meu coração e na minha mente.

Minha esposa Shirley Navas por tudo o que ela tem colaborado comigo, juntamente com cada bela idéia e momento que vivemos, são muito importantes na minha vida.

Ao meu amigo, Fredy Arley Barajas, que me acompanhou durante toda essa árdua caminhada e tem compartilhado comigo alegrias e fracassos.

RESUMO

A atrazina (ATZ) é um herbicida sistêmico não seletivo de amplo espectro usado contra uma ampla variedade de pragas e ervas daninhas agrícolas. ATZ é extremamente tóxico para os seres vivos e para o meio ambiente devido à sua persistência e mobilidade. Além disso, nas estações de tratamento de água, o controle, remoção e eliminação deste agroquímico é deficiente (~ 25%) nos processos de tratamento convencionais. Por este motivo, este estudo focou na degradação por LED foto-Fenton da atrazina em solução aquosa. A rota analítica foi avaliada para determinar e quantificar a ATZ por HPLC, investigando-se os efeitos do peróxido de hidrogênio, concentrações de íons férricos e níveis de radiação nos processos de degradação da atrazina. O trabalho experimental foi realizado em um reator de laboratório bem agitado, irradiado com lâmpada LED e a rota analítica foi desenvolvida para determinar a ATZ e a validação do método implicou a determinação da precisão em 93-103%, com LD e LQ em 0,39 e 1,3 mg L⁻¹, respectivamente. O planejamento fatorial dos experimentos de 2³ foi utilizado para otimizar o sistema de degradação via sistema foto-Fenton LED com erro máximo médio para todas as estimativas inferiores a 10%. Os resultados da degradação da atrazina aplicando o melhor desempenho no planejamento ([H₂O₂] (300mg L⁻¹), [Fe²⁺] (30mg L⁻¹) e sem refletor) em solução aquosa de 30 mg L⁻¹ permitiram degradar aproximadamente 98% da atrazina em apenas 240 minutos de reação e a mineralização observada foi de 60% de carbono orgânico (COD). Vários subprodutos foram identificados pela UPLC/MS (como HA, DEA, DIA, HDEA, HDIA e HDEDIA) indicando que o mecanismo de degradação segue a descloração e hidroxilação que produzem é a HDEDIA ou ammelide. Os resultados obtidos mostram que o sistema foto-Fenton com lâmpada LED como fonte de radiação é um processo bastante eficiente e promissor para a remoção de atrazina em soluções aquosas e oferece diversas vantagens em relação ao sistema tradicional, pois possui baixo consumo de energia e é mais ecologicamente correto.

Palavras-chave: atrazina, foto-Fenton, solar, LED-visível

ABSTRACT

Atrazine is a broad spectrum non-selective systemic herbicide used against a wide variety of agricultural pests and weeds. ATZ is extremely toxic to living things and to the environment due to its persistence and mobility. In addition, in water treatment plants, the control, removal and disposal of this agrochemical is deficient (~ 25%) in conventional treatment processes. For this reason, this study focused on photo-Fenton LED degradation of atrazine in aqueous solution. The analytical route was evaluated to determine and quantify ATZ by HPLC, investigating the effects of hydrogen peroxide, ferric ion concentrations and radiation levels on atrazine degradation processes. The experimental work was carried out in a well-stirred laboratory reactor irradiated with LED lamp and the analytical route was developed to determine the ATZ and the validation of the method implied the determination of the precision in 93-103% with LD and LQ in 0, 39 and 1.3 mg L⁻¹, respectively. The factorial design of the experiments of 2³ was used to optimize the degradation system via photo-Fenton LED system with maximum average error for all estimates less than 10%. The results of atrazine degradation (30mg L⁻¹) and 30mg L⁻¹ (30mg L⁻¹) in the aqueous solution of 30mg L⁻¹ allowed to degrade approximately 98% of atrazine in only 240 minutes of reaction and the observed mineralization was 60% of organic carbon (TOC). Several byproducts have been identified by UPLC / MS (such as HA, DEA, DIA, HDEA, HDIA and HDEDIA) and the mechanism of degradation following dechlorination and hydroxylation that they produce is HDEDIA or ammelide. The results obtained in the photo-Fenton system with LED lamp as a source of radiation is very efficient for the removal of atrazine in aqueous solutions and offers several advantages over the traditional system, because it has low energy consumption and is more ecologically correct.

Keywords: atrazine, photo-Fenton, solar, LED-visible

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da atrazina	16
Figura 2 – a. Diagrama do reator de LED (1: agitador magnético, 2: barra de agitação, 3: reator de vidro, 4: refletor, 5: placa de quartzo, 6: emissor de LED, 6: dissipador de calor)	27
Figura 3 – Cromatograma atrazina, (a) condições reportadas na literatura (b) melhores condições estabelecidas.....	32
Figura 4 – Curva calibração de 1 até 30 mg L ⁻¹	33
Figura 5 – Curva calibração de 0,02 até 1 mgL ⁻¹	34
Figura 6 – Cromatograma atrazina, identificação do pico da atrazina (1)	35
Figura 7 – Gráfica Pareto	38
Figura 8 – Superfície resposta em função da concentração de Fe ²⁺ e H ₂ O ₂	39
Figura 9 – Comparação da medida e valores previstos para a degradação da atrazina.....	39
Figura 10 – Cinética de degradação da atrazina sob condições otimizadas até 240 min via sistema foto-Fenton (LED-visível). Condições de reação: Fe ²⁺ :30mg L ⁻¹ ; H ₂ O ₂ :300mg L ⁻¹ ; pH:3.....	41
Figura 11 – (a) perfil de degradação de foto-Fenton atrazina LED, e (b) cinética de segunda ordem para degradação de atrazina.....	42
Figura 12 – Peróxido de hidrogênio na degradação foto-Fenton LED da atrazina.....	43
Figura 13 – Degradação perfil foto-Fenton LED, H ₂ O ₂ /LED e Fotólise (LED)	45
Figura 14 – Mineralização teórica para ATZ por OH gerada através da reação de foto-Fenton	48
Figura 15 – (a). Cromatograma UPLC/MS da atrazina e identificação de intermediários , (b). Possível mecanismo de degradação da atrazina	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades da atrazina	17
Tabela 2 – (a) Níveis e símbolos de fatores codificados para as variáveis consideradas. (b) Matriz de planejamento experimental 2^3	28
Tabela 3 – Parâmetros de mérito para determinação de ATZ por HPLC (Curva 1 é 1 a 30 mg L ⁻¹ e a curva 2 é 0,02 a 1 mg L ⁻¹	34
Tabela 4 – Matriz de planejamento experimental 2^3 com resposta da porcentagem de degradação (Tempo de reação: 30min)	37
Tabela 5 – Resultados ANOVA para o modelo de superfície de resposta para eliminação de atrazina.....	40
Tabela 6 – Propriedades de lâmpadas UV	52

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

ϵ	Coeficiente de absorvidade molar
Φ	Rendimento quântico
μg	Micrograma
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATZ	Atrazina
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
DEA	Desetilatrazina
DIA	Desisopropil atrazina
HA	2-hidroxi-atrazina
HDEA	2-hidroxi-desetil-atrazina
HDIA	2-hidroxi-desisopropil-atrazina
HDEDIA	2-hidroxi-desetil-desisopropil-atrazina
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
K_{ow}	Coeficiente de partição octanol-água
LD	Limite de Detecção
LED	Diodo emissor de luz
LQ	Limite de Quantificação
Ng	Nanograma
mg	Miligrama
Pg	Picograma
POA's	Processos de Oxidação Avançados
UPLC/MS	Cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada a espectrometria de massas
Uv	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1	PESTICIDAS COMO FONTE DE POLUIÇÃO	15
2.2	PRINCIPAIS SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA	18
2.3	PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADOS (POAs)	20
3	OBJETIVOS	24
3.1	OBJETIVO GERAL	24
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
4	METODOLOGIA	25
4.1	REAGENTES	25
4.2	CONTROLE ANALÍTICO	25
4.2.1	Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)	25
4.2.2	Sistema de cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada a espectrometria de massas	26
4.2.3	Tratamento fotocatalítico de soluções aquosas da atrazina.	26
4.2.4	Planejamento de experimentos	27
4.2.5	Actinometria	28
4.2.6	Carbono orgânico total (TOC).	30
4.2.7	Peroxido de hidrogênio residual.	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ATRAZINA POR CROMATOLOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA	31
5.1.1	Condições de análise	31
5.1.2	Estabelecimento das melhores condições de análise	32
5.2	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	36
5.3	DEGRADAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ATRAZINA POR PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO	40
5.4	QUANTIFICAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	43
5.5	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA	44
5.6	MINERALIZAÇÃO ATRAZINA	46
5.7	IDENTIFICAÇÃO DE INTERMEDIÁRIOS DE DEGRADAÇÃO	47
5.8	LED'S COMO FONTE DE RADIAÇÃO	51
6	CONCLUSÕES	54
	REFERÊNCIAS	55
	ANEXO A. CROMATOGRAMAS UPLC-MS OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM 240 MINUTOS REFERENTE AO TEMPO 0	62

ANEXO B. CROMATOGRAMAS UPLC-MS OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM 240 MINUTOS REFERENTE AO TEMPO 10	63
ANEXO C. CROMATOGRAMAS UPLC-MS OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM 240 MINUTOS REFERENTE AO TEMPO 20	64
ANEXO D. CROMATOGRAMAS UPLC-MS OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM 240 MINUTOS REFERENTE AO TEMPO 30	65
ANEXO E. CROMATOGRAMAS UPLC-MS OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM 240 MINUTOS REFERENTE AO TEMPO 60	66
ANEXO F. CROMATOGRAMAS UPLC-MS OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM 240 MINUTOS REFERENTE AO TEMPO 120	67
ANEXO G. CROMATOGRAMAS UPLC-MS OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM 240 MINUTOS REFERENTE AO TEMPO 240	68
ANEXO H. POSSÍVEL MECANISMO DE DEGRADAÇÃO OBTIDO NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM 240 MINUTOS	69

1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, a poluição ambiental é a principal causa do desequilíbrio dos ecossistemas. Por exemplo, isso acontece quando há uma mudança no ambiente, como resultado da adição de qualquer substância em quantidades que excedam os níveis aceitáveis na natureza. (HANSEN, *et al.* 2013)

A poluição causada pelas atividades humanas (esgoto) é o principal problema nos sistemas aquáticos. As causas mais comuns de poluição são a poluição derivada do uso de pesticidas, fertilizantes e outros produtos químicos utilizados na agroindústria, que são lixiviados do solo em direção a águas subterrâneas ou outras fontes de água. (HANSEN, *et al.* 2013)

A atrazina é um herbicida que é aplicado no solo, é absorvido pelas raízes ou folhas das ervas e aplicado antes ou depois da germinação da erva. Também, controla o crescimento de ervas daninhas em culturas, principalmente milho, sorgo, cana-de-açúcar, trigo e vários tipos de capim, o crescimento de ervas aquáticas nos lagos e lagoas, nos campos de golfe, nos gramados e nas estradas ou ferrovias.

No mundo, este herbicida foi introduzido em 1958, mas seu uso aumentou de forma constante por 50 anos (GOLLA *et al.* 2011). Na América do Norte, é um dos herbicidas mais utilizados. Segundo a Anvisa, no mercado brasileiro de venenos agrícolas, a atrazina é a terceira agro-toxina mais vendida (THUSWOHL. 2013).

Os pesticidas, que são compostos químicos usados para matar ou controlar pragas agrícolas que afetariam negativamente a produtividade das culturas, tiveram um papel fundamental no aumento da produção de alimentos, quantitativa e qualitativamente, durante o século XX. Infelizmente, juntamente com esses benefícios, muitos problemas ambientais e de saúde também surgiram, alguns deles sérios a ponto de ameaçar a sobrevivência a longo prazo dos principais ecossistemas pela perda de biodiversidade, bem como a segurança humana.

Muitos dos pesticidas mais eficazes são ao mesmo tempo os mais tóxicos e persistentes e, quando liberados no meio ambiente, podem ser transportados por terra e pelo solo por irrigação, água da chuva e neve derretida, acabando por chegar às águas subterrâneas, zonas húmidas rios, lagos e oceanos. De fato, as concentrações de pesticidas medidas em águas superficiais e subterrâneas em muitos países

ultrapassaram os limites nacionais de água potável, com o correspondente impacto ecológico sobre a vida de plantas e animais, incluindo seres humanos.

Devido à natureza refratária da atrazina à degradação biológica, ou seja, a baixa eficiência de ser degradada por microorganismos, a atrazina tende a permanecer dias ou meses no solo, por isso pode ser suscetível a ser percolada no solo e atingir córregos ou outros corpos de água onde sua degradação é muito lenta (ABATE, et al. 2004). A presença de atrazina no ambiente aquático representa um risco potencial para a saúde pública e é considerada um disruptor endócrino que afeta a estabilidade dos ecossistemas (ATSDR, 2017). Diante da ineficiência dos processos convencionais de tratamento para eliminar contaminantes refratários há a necessidade de buscar maneiras mais eficientes de degradar estes compostos.

Os Processos de Oxidação Avançado (POA's) são uma alternativa viável aos métodos tradicionais de degradação e, atualmente, esses sistemas estão sendo aprimorados para aumentar a eficiência de degradação, o que resulta em menores custos e tempo de operação, tornando-os competitivos frente aos métodos convencionais. Dentre os processos avançados, o processo foto-Fenton se destaca pela alta eficiência e pelo grande potencial de ser aplicado para o tratamento de águas residuais. Uma das desvantagens é o uso de lâmpadas de mercúrio que além de serem nocivas ao meio ambiente, consomem altas taxas de energia elétrica. Desta forma, o estudo de alternativas de radiação torna-se bastante relevante, recentemente a utilização de lâmpadas de LED (Light Emitting Diode), têm sido estudadas e surgem como alternativas viáveis. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar a capacidade de degradação e mineralização da atrazina em solução aquosa via sistema foto-Fenton utilizando como fonte de radiação lâmpada de LED e o mecanismo de reação.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 PESTICIDAS COMO FONTE DE POLUIÇÃO

O controle de insetos e ervas daninhas têm um efeito significativo nos custos de produção, na diminuição da rentabilidade da cultura, além de impacto negativo sobre a qualidade final do produto e do meio ambiente (SPADOTTO, et al. 2004). O controle desses problemas depende exclusivamente de inseticidas, como resultado, essas pragas desenvolveram resistência em muitas áreas do planeta; este é um dos principais problemas decorrentes do uso intensivo.

Em algumas áreas como na agricultura, o uso de pesticidas gerou uma resistência por parte das pragas, prejudicando seriamente o uso dos mesmos para fins sanitários. Quando a resistência a um determinado pesticida começa a se desenvolver, a reação imediata do agricultor geralmente envolve o uso de mais. Isso pode levar à erradicação dos inimigos naturais da praga e, finalmente, ao ressurgimento da própria praga ou à transformação de insetos até então inócuos em novas pragas (CARSON, 2005).

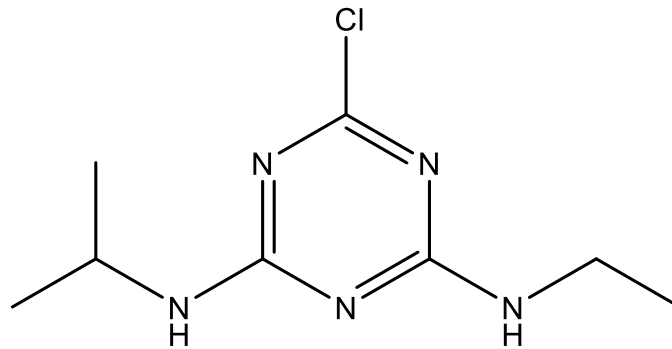
Mesmo os críticos mais radicais consideram que os pesticidas são eficazes e econômicos para o controle local e pontual das pragas, e contribuem com benefícios consideráveis para o desenvolvimento da agricultura quando usados corretamente. Mas não são úteis para programas de controle massivo, onde existe o risco de exterminar todo tipo de vida, que incluem, insetos, peixes, plâncton, aves, répteis, anfíbios, crustáceos, mamíferos, etc. O uso intensivo deles, causa a morte dos predadores naturais de pragas de insetos ou plantas e gera resistência, o que, em um curto período de tempo, tem como consequência grandes infestações de pragas (CASIDA, 2009).

Os pesticidas incluem uma ampla gama de compostos sintéticos de diferentes formulações químicas. Existem vários tipos de pesticidas que são classificados de acordo com seus compostos químicos, tais como: organoclorados, organofosfatos, carbamatos e piretróides; e conforme a seu uso em: inseticidas, pesticidas, nematicidas, fungicidas, acaricidas, biocidas, herbicidas, etc. (FORNEY, 1999).

A atrazina (ATZ), com o nome químico 6-cloro-N'-etil-N''-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina, e o número CAS, 1912-24-9 (Figura 1), pertence ao grupo dos herbicidas das triazinas organocloradas que são amplamente utilizadas na agricultura.

No Brasil, a ATZ é usada para controlar ervas daninhas em culturas como arroz, cana-de-açúcar, abacaxi e sorgo. O uso inicial da ATZ foi para aplicações de pré-semeadura ou pré-emergência e pós-semeadura, sendo favorável para a agricultura, mas as utilizações posteriores incluíram aplicações quando as culturas estão presentes, usando técnicas de pulverização direcionada, aspersão e aplicações próximas à cultura ou culturas tolerantes a herbicidas, essas utilizações podem resultar em resíduos como produtos comestíveis, embora em níveis baixos, mas tóxicos (WHO, 2011).

Figura 1 – Estrutura química da atrazina



Fonte: O autor

Entre as propriedades que determinam a mobilidade da ATZ e seus metabólitos no meio ambiente estão, sua baixa afinidade com os componentes do solo e sua alta persistência (Tabela 1). Além disso, os valores da pressão de vapor e a constante da lei de Henry refletem sua baixa volatilidade. A adsorção e a mineralização são os principais processos que influenciam a atenuação natural ao comportamento da atrazina nos solos (MA E SELIM, 1996), sendo estes processos afetados principalmente pelo conteúdo de argilas e matéria orgânica (BEN-HUR *et al.* 2003, LING *et al.*, 2005), bem como pH (HOUOT *et al.*, 2000). Embora a ATZ seja um pesticida que se degrada no meio

ambiente, seus resíduos podem persistir no solo e na água por várias semanas ou meses, dependendo das condições ambientais.

Tabela 1 – Propriedades da atrazina

Parâmetro	Característica
Peso molecular	215,68 g mol ⁻¹
Pontos de fusão	173-177°C
Pressão de vapor	3.8 × 10 ⁻⁵ Pa
Solubilidade	35 mg L ⁻¹ em água a 25°C
Meio-vida (biodegradação)	55 dias (20 a 300 dias)
Log K _{ow}	2,7
Constante Lei de Henry (KH)	3,04 × 10 ⁻⁹ atm m ³ mol ⁻¹
Constante de dissociação (pKa)	1,62 a 20°C, 1,70 a 21°C
Coeficiente de partição carbono orgânico (log K _{oc})	2,0 L kg ⁻¹

A presença da ATZ no meio aquático representa um perigo para a saúde humana e os ecossistemas. Por esse motivo, a sua utilização em vários países foi proibida e foi adicionada à lista prioritária de 76 substâncias perigosas, de acordo com a diretiva relativa à água do Parlamento Europeu (BORRÀS *et al*, 2010 e CHAN *et al*. 2003).

Embora o uso de alguns pesticidas tenha sido restringido e banido em muitos países, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental (EPA), por exemplo, o uso de pesticidas como a atrazina é restrito nos EUA e, na Europa, mas ainda é usado em muitos países como o Brasil.

Estudos bioquímicos revelaram que muitas espécies de insetos e plantas em todo o mundo são resistentes aos pesticidas utilizados para controlar pragas e ervas daninhas. Isso se deve a múltiplos mecanismos: aumento da desintoxicação de inseticidas por oxidases microssomias, por glutathione S-transferases, hidrolises e reductases; a

insensibilidade do receptor e uma acetilcolinesterase incapaz de ser inibida; isso ocorre tanto em insetos adultos quanto em larvas.

No Brasil, não existem legislações que tratem diretamente a ATZ em efluentes ou em ambientes aquáticos, a legislação vigente que trata da qualidade da água são as resoluções do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) no 357/05 posteriormente complementada pela resolução no 430/11. Estas resoluções estipulam nos seus parâmetros valores máximos permitidos de vários compostos e nelas estão incluídos a ATZ, na Seção II, que trata das águas doces, a concentração máxima permitida deste composto é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (CONAMA, resolução no. 357/05 e 430/11), em água subterrânea em usos preponderantes da água para consumo humano, para dessedentação de animais e irrigação, a concentração máxima permitida da atrazina é 2, 5 e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente (CONAMA, resolução no. 396/08).

É claro que, tendo em vista as duas tendências atuais: uma população global crescente e a necessidade de mais alimentos produzidos de forma ambientalmente sustentável, a busca de inseticidas seguros e eficazes que mostrem baixa biopersistência e baixa toxicidade para mamíferos e organismos aquáticos, é um dos maiores desafios agrícolas para o século XXI. No entanto, ainda é necessário buscar maneiras de eliminar pesticidas da água de forma a garantir água de qualidade, ou seja, que não afeta a saúde humana e do meio ambiente.

2.2 PRINCIPAIS SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA

Atualmente, a água potável e segura é muitas vezes tomada como limpa, mas há ameaças para a água potável que não devem ser subestimadas. A contaminação de fontes de água potável por produtos químicos antropogênicos é uma ameaça particularmente difundida nas nações industrializadas. Recentemente, uma atenção significativa foi dada ao aparecimento de poluentes no ciclo da água. Os contaminantes são produtos químicos bioativos e/ou persistentes de várias fontes que são frequentemente detectados em recursos hídricos na faixa de pg L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$.

O tratamento convencional da água potável geralmente emprega processos físico-químicos que visam eliminar patógenos, reduzir a turbidez e controlar os problemas de sabor e odor. Esses processos também podem fornecer benefícios secundários na redução de micropoluentes na água potável, mas a remoção é muitas vezes incompleta. As técnicas como nanofiltração, filtração por osmose reversa, filtração por carvão ativado foram recentemente exploradas assim como diferentes microorganismos especializados na biodegradação de vários poluentes foram isolados, mas ainda persistem dúvidas quanto à rentabilidade e sustentabilidade desses processos na degradação dos poluentes.

Um dos métodos mais básicos de purificação de água é a filtração, purifica as águas superficiais através de uma rede de filtro de solo naturais. Para alguns contaminantes (por exemplo, propifenazona, diclofenaco, sulfametoxazol), demonstrou-se que a filtração em rede é um processo de eliminação eficiente (PETROVIC *et al.*, 2009). No entanto, a filtração em rede só deve ser considerada como um pré-tratamento efetivo da água bruta antes de ser consumida em uma estação de tratamento de água potável. Cada planta de tratamento de água potável possui um canal de tratamento específico destinado a melhorar a qualidade da água potável. Os processos mais básicos de tratamento são a filtração em rede, aeração, coagulação, filtração em areia, desinfecção. Nos últimos anos, a pesquisa mostrou que alguns desses processos de tratamento tradicionais oferecem benefícios complementares, contribuindo para a remoção de micropoluentes. No entanto, o grau de contribuição varia significativamente entre os processos de tratamento de água potável e entre os diferentes micropoluentes, dependendo de suas propriedades físico-químicas.

Apesar das contribuições dos processos tradicionais de tratamento de água potável para a remoção de poluentes como a atrazina, através de processos como aeração, coagulação/floculação, filtração e cloração muitas vezes esses processos não são eficazes e é necessário o uso de processos complementares como a ozonização terciária e a oxidação melhorada, mas esses processos complementares tornam o tratamento muitas vezes economicamente inviáveis.

2.3 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADOS (POAs)

A crescente demanda da sociedade pela descontaminação de águas poluídas de diversas origens, materializadas em regulamentações cada vez mais rígidas, impulsionou, na última década, o desenvolvimento de novas tecnologias de purificação. A água contaminada pela atividade humana pode, em geral, ser processada eficientemente por estações de tratamento biológico, por adsorção com carvão ativado ou outros adsorventes, ou por tratamentos químicos convencionais (oxidação térmica, cloração, ozonação, permanganato de potássio, etc.). No entanto, em alguns casos, esses procedimentos são inadequados para atingir o grau de pureza exigido por lei ou para o uso subsequente do efluente tratado (CARRA, *et al.* 2014).

Nos casos onde o grau de poluentes é maior e cada vez mais crescente, os países industrializados estão optando pelo uso das chamadas Tecnologias ou Processos de Oxidação Avançados (POAs), muito pouco aplicadas e, pior ainda, menos difundidas nos países de economias emergentes, como os da América Latina. A maioria dos POAs podem ser aplicados à remediação e desintoxicação de águas de esgoto, geralmente em pequena ou média escala. Os métodos podem ser usados sozinhos ou em combinação uns com os outros ou com métodos convencionais, e também podem ser aplicados a poluentes atmosféricos e solos, até permitem a desinfecção por inativação de bactérias e vírus (DENG *et al.* 2015).

Os POAs são baseados em processos físico-químicos capazes de produzir mudanças profundas na estrutura química de poluentes. O conceito foi inicialmente estabelecido por Glaze *et al.* 1987, definindo os POAs como processos que envolvem a geração e o uso de poderosas espécies transitórias, principalmente a radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$). Este radical pode ser gerado por meios fotoquímicos (incluindo a luz solar) ou por outras formas de energia, e tem alta eficácia para a oxidação da matéria orgânica. Alguns POAs, como fotocatalise heterogênea, radiólise e outras tecnologias avançadas usam redutores químicos que permitem transformações em poluentes tóxicos que não são muito suscetíveis à oxidação, como íons metálicos ou compostos halogenados.

Para produzir mudanças fotoquímicas em uma molécula, o sistema deve ser irradiado com luz de energia na faixa UV-visível. O espectro visível cobre os comprimentos de onda entre 400 e 800 nm. A radiação UV é geralmente dividida em quatro regiões, UV-A (também chamado de luz UV próxima, longa ou preta), UV-B, UV-C (luz UV curta) e luz UV-V (luz ultravioleta de vácuo). A luz solar pode, portanto, ser usada, mas deve ser levado em conta que apenas 3-5% da luz UV está presente no espectro solar (ARSLAN, *et al.* 2012).

Geralmente, a luz aumenta sensivelmente a velocidade de reação dos POAs em comparação com a mesma tecnologia na ausência de iluminação. Como fonte de luz, podem ser utilizadas lâmpadas de xenônio de mercúrio ou de alta pressão, que têm boas emissões nas UV próximas, algumas aplicações requerem irradiação no alcance UV-curto e as lâmpadas germicidas estão facilmente disponíveis para isso. O uso da luz solar garante economias de energia consideráveis, bem como instalações industriais mais seguras (GOGATE, *et al.* 2004).

A eficiência da degradação fotoquímica de um determinado composto pode ser drasticamente alterada dependendo do projeto do reator (tipo de lâmpada, geometria, hidrodinâmica, etc.), o que afeta o consumo de eletricidade e os custos. Os POAs mediados pela luz não são adequados para o processamento de misturas de substâncias com alto coeficiente de absorção, ou com sólidos em suspensão, porque a eficiência quântica diminui devido à perda de luz, dispersão e/ou absorção competitiva (SANCHEZ, *et al.* 2003).

A reação de Fenton consiste em uma mistura de H_2O_2 e Fe^{2+} , que de acordo com a equação (1), resulta na geração de radicais hidroxila. Esta reação é realizada em meio ácido, a pH 3 (PIGNATELLO, *et al.* 1999).



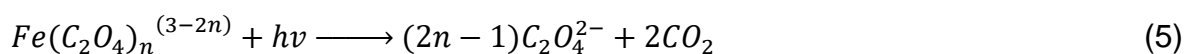
O processo eletro-Fenton (EF) é um Processo Avançado de Oxidação eletroquímica com base na eletrogeração do reagente de Fenton. Neste processo, H_2O_2 é formado pela redução de O_2 de acordo com a reação (2) em um cátodo de material carbonado

condutor, como grafite, pano de carbono, carbono vítreo reticulado ou eletrodos de difusão entre os diamantes *Doped Diamond* mais comuns e recentemente com Boro (DDB). (BORRÀS *et al*, 2010)

Uma vantagem do processo de EF em comparação com o chamado processo clássico de Fenton é que o Fe^{2+} é regenerado no cátodo (reação 3) pela redução de Fe^{3+} , melhorando assim a reação de Fenton e, portanto, a oxidação de compostos orgânicos com o excesso de $HO\bullet$ produzido. As reações que ocorrem no cátodo são as seguintes (PIGNATELLO, 1992):



Tanto as reações de Fenton como as de EF podem ser melhoradas usando radiação UV (> 300 nm) de lâmpadas especiais ou de radiação solar. Esses processos são conhecidos como foto-Fenton (FF) ou foto eletro-Fenton (FEF). Dois efeitos importantes devido à ação catalítica da radiação podem ser explicados, o primeiro envolve a produção de radicais hidroxilas por foto-redução de Fe^{3+} da espécie $Fe(OH)^{2+}$, que é predominante a pH próximo de 3 (reação 4) e fotólise rápida de complexos Fe^{3+} carboxilato, complexos que podem ser mineralizados de acordo com a reação (5) (CHEN *et al*. 2016).



No entanto, a aplicação dos processos de degradação Fenton e foto-Fenton na escala comercial e o design ótimo do reator para o tratamento de águas residuais ainda está em andamento. Uma das razões para isso é o uso da fonte de radiação UV tradicional, como a lâmpada de vapor de mercúrio de alta ou baixa pressão. Algumas das principais desvantagens dessas fontes são (i) instabilidade de energia durante a

operação prolongada, (ii) baixa eficiência fotônica, (iii) eles precisam de alta tensão no estágio inicial, (iv) precisam de refrigeração, (v) eles precisam de suficiente pressão de vapor, (vi) menos tempo de vida, (vii) emite um comprimento de onda espectral mais amplo e (viii) o uso de mercúrio perigoso (AKBAL, 2005; TAYADE *et al.* 2007). O uso eficiente de reatores fotocatalíticos com base na luz solar é limpo e sustentável para o meio ambiente, mas requer um alto custo e uma grande área para instalação. Além disso, a eficiência dos reatores depende da intensidade, direção e disponibilidade da luz solar. Para superar esses problemas, as fontes de irradiação UV novas, mais seguras, não perigosas, duradouras e eficientes em termos de energia são os diodos emissores de luz ultravioleta (LED-UV).

O recente progresso rápido em LEDs de alto desempenho e de baixo custo abre as opções de desenho para foto-Fenton LED que tem, entre outras vantagens, a capacidade de usar uma fonte de luz baseada em LED combinada com bandas de absorção de corantes (GHOSH *et al.* 2008). Os LEDs estão emergindo como fontes fotoquímicas de luz para a degradação de poluentes (SHIE *et al.*, 2008). Ghosh *et al.* (2008) relataram um desempenho superior à luz solar e competitivo com um fotoreactor comercial baseado em uma lâmpada fluorescente convencional. O LED oferece várias vantagens, estas incluem uma nova fonte de luz "tuneable" aproximadamente monocromática, longa vida útil e conversão eficiente de eletricidade em luz (pouco aquecimento) (TAYADA *et al.* 2009).

Recentemente, alguns relatos sobre a degradação fotocatalítica de corantes foram publicados usando uma configuração de reator especificamente projetada com luz UV-LED (VILHUNEN, *et al.* 2009). Mas a aplicabilidade desses LEDs para a degradação fotocatalítica ainda necessita de vários estudos utilizando vários tipos de contaminantes, como pesticidas, para desenvolver um reator fotocatalítico.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do trabalho foi avaliar a eficiência do processo foto-Fenton para o tratamento de águas contaminadas com atrazina utilizando-se lâmpada LEDs como fonte de radiação.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Desenvolver a rotina analítica para determinação da atrazina por cromatografia líquida de alta performance (HPLC).

Otimizar o sistema de degradação utilizando planejamento fatorial de experimentos.

Realizar estudos de degradação de uma solução de atrazina aplicando o processo foto-Fenton de maior desempenho.

Identificar intermediários de reação e propor mecanismo de degradação.

4 METODOLOGIA

O plano de atividades que permite cumprir todos os objetivos traçados consistia em 5 etapas com duração de 24 meses. Cada estágio tem como objetivo alcançar um objetivo específico.

4.1 REAGENTES

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) com uma pureza de 99,1% foi adquirida à Sigma Aldrich. O peróxido de hidrogênio (50%, v / v) foi adquirido de Perquim, acetonitrila de grau HPLC foi adquirido da Merck, o sulfato ferroso foi adquirido da Vetec, o bissulfito de potássio adquirido da Biotec. Outros ácidos e bases de grau analítico P. A.

4.2 CONTROLE ANALÍTICO

4.2.1 Cromatografia Líquida de alta eficiência (HPLC)

Para a identificação e quantificação da atrazina, utilizou-se HPLC (Shimadzu-Prominence) equipado com um detector UV de arranjo de diodos (DAD). Para tal, foram realizadas duas curvas analíticas: uma faixa alta (1 a 30 mg L⁻¹) e baixa (0,02 a 1 mg L⁻¹) em triplicata, de forma a avaliar alguns parâmetros de mérito. Cada solução padrão foi filtrada com um filtro de nylon utilizando uma membrana de acetato de celulose de 45 µm, antes de ser injetado no cromatógrafo. A coluna C18 (tamanho de partícula de 4,6 µm e 150 mm) foi usada como fase estacionária e a fase móvel foi acetonitrila (grau HPLC) e água ultrapura na proporção de 40:60 (v/v), com vazão de 0,8 mL / min. A análise foi realizada em condições isocráticas com volume de injeção de 20 µL e temperatura na coluna de 40°C no comprimento de onda de 222 nm, permitindo séries cromatográficas curtas com tempos de retenção (min) de 10,7 (ATZ) com resolução adequada para o ATZ pico, o que ajudou a economizar tempo e solvente. Os tempos de retenção foram

comparáveis com a literatura, [38] que obteve cerca de 9 minutos para a eluição de ATZ, mas usando cromatografia líquida de alta performance e eluição gradiente.

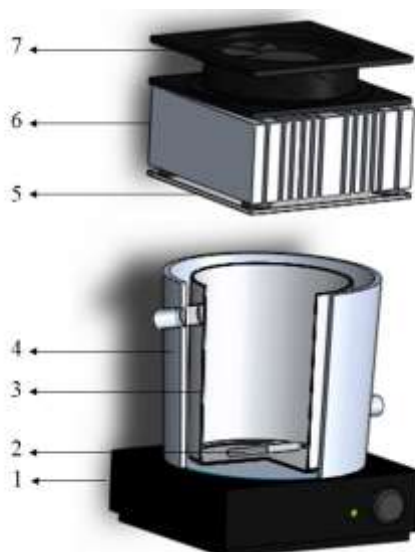
4.2.2 Sistema de cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada a espectrometria de massas

Os produtos de oxidação foram identificados usando o cromatógrafo da marca UPLC/ MS Acquity e Xevo TQD - Waters com uma fonte de ionização por electrospray (ESI). Uma coluna de fase reversa C18 da Agilent (2,1 mm-50 mm, tamanho de partícula de 1,7 mm) foi usada para separação. Uma amostra de 5 µL foi injetada com um eluente de acetato de amônia / acetonitrila a uma vazão de 0,1 µL / min. Uma massa de precisão TQD Xevo foi usada sob ESI positivo no modo de varredura completa. Os parâmetros operacionais do ESI foram: tensão de pulverização 1,2 kV, temperatura capilar 350 ° C, potencial de decaimento 5V, energia de colisão 50V, o alcance de exploração (m / z) foi de 100 a 810 a.m.u. Antes de usar, o espectrômetro de massa foi calibrado usando as soluções de sintonia recomendadas pelo fabricante. Para encontrar as condições apropriadas para a separação destes compostos, utilizou-se a coluna C18 e várias fases móveis foram avaliadas. Os resultados finais mostraram que a melhor fase móvel foi composta de acetonitrila: água usando o gradiente de 0-6min na proporção de 97% H₂O: 3% ACN a 0% H₂O: 100% ACN, 6-8min a proporção de 0% H₂O : 100% ACN e 8-8,1min de 0% H₂O: 100% ACN a 97% H₂O: 3% ACN, que proporcionou a determinação de 2-hidroxi-atrazina (HA), Desisopropil atrazina (DIA), Desetilatraxina (DEA) , 2-hidroxi-desetil-atrazina (HDEA), 2-hidroxi-desisopropil-atrazina (HDIA), 2-hidroxi-desetil-desisopropil-atrazina (HDEDIA ou Ammelide) e ATZ.

4.2.3 Tratamento fotocatalítico de soluções aquosas da atrazina

Estudos preliminares de degradação da atrazina (Rodríguez, et al. 2016) foram conduzidos utilizando um reator de bancada, conforme representado na Figura 2.

Figura 2 – a. Diagrama do reator de LED (1: agitador magnético, 2: barra de agitação, 3: reator de vidro, 4: refletor, 5: placa de quartzo, 6: emissor de LED, 6: dissipador de calor)



Fonte: O autor

A degradação da ATZ foi investigada em experimentos foto-Fenton em um reator cilíndrico de borossilicato a temperatura ambiente (25 °C) com uma lâmpada LED de 50W e 4500 Lumen localizada a 3cm acima do reator, que foi carregada com uma solução aquosa de 250 mL da ATZ e o respectivo catalisador (Fe^{2+} e H_2O_2) como mostrado na Figura 2. Alíquotas em tempos pré-determinadas foram retiradas para os estudos de acompanhamento da degradação da atrazina.

4.2.4 Planejamento de experimentos

A fim de encontrar a melhor região para a degradação da atrazina, foi feito um estudo de planejamento fatorial 2^3 para avaliar o efeito de diferentes parâmetros no tratamento foto-Fenton LED, como a concentração de H_2O_2 (mg L^{-1} , X_1), Fe^{2+} (mg L^{-1} , X_2) e uso de refletor qualitativa, X_3). Para este estudo, 16 experimentos com foto-Fenton-LED foram realizados. Os níveis considerados para o desenho experimental estão listados na Tabela 2a. A matriz de tratamento (Tabela 2b) foi organizada para permitir um modelo de regressão apropriado. As respostas dos ensaios foi a diminuição da

concentração da atrazina determinada por meio HPLC e todos os ensaios foram realizadas em duplicata. Os experimentos foram aleatórios para maximizar os esforços de variabilidade inexplicável na resposta observada devido a fatores externos. Os coeficientes do modelo polinomial foram calculados usando o software Statistica7®.

Tabela 2 – (a) Níveis e símbolos de fatores codificados para as variáveis consideradas. (b) Matriz de planejamento experimental 2^3

(a)			
Variáveis Independentes	Código	Níveis	
		-1	1
[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	X ₁	100	300
[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	X ₂	10	30
Refletor (qualitative)	X ₃	Sem	Com

(b)			
Ensaio	Variáveis		
	X ₁	X ₂	X ₃
1	10	100	Sem
2	30	100	Sem
3	10	300	Sem
4	30	300	Sem
5	10	100	Com
6	30	100	Com
7	10	300	Com
8	30	300	Com

4.2.5 Actinometria

As condições de radiação de um reator de laboratório podem ser conhecidas a partir de uma técnica chamada Actinometria. É uma técnica experimental capaz de medir a quantidade de fótons emitidos por uma fonte de radiação, que é absorvida no espaço de reação. Para isso, utiliza-se uma solução actinométrica, que absorve radiação e sofre uma reação fotoquímica. Desta forma, a quantidade de fótons absorvidos é proporcional ao progresso dessa reação, que por sua vez está relacionada ao aparecimento do

produto ou ao desaparecimento do reagente. Existe uma grande variedade de substâncias actinométricas, dentre as mais utilizadas estão o ferrioxalato de potássio e o oxalato de uranila, para a determinação da radiação incidente nesta tese utilizou-se Ferrioxalato de potássio ($K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$).

Sistemas químicos para os quais o rendimento quântico de um dado processo é conhecido com precisão e, portanto, pode ser empregado como um padrão para a determinação do fluxo de fótons.

Para desenvolver os experimentos actinométricos, utilizamos o mesmo dispositivo experimental que será usado para estudar a degradação da ATZ, tomando o cuidado de eliminar todos os vestígios de ATZ do sistema, a fim de evitar possíveis depósitos ou incrustações com ferro, para testes subsequentes, e para revestir todas as mangueiras e conexões com folha de alumínio para evitar a entrada de radiação externa, o que poderia afetar a medição. As execuções foram realizadas usando a lâmpada LED utilizada na degradação da ATZ, o volume total foi de 250 mL. Cada ensaio foi de 3 min e as amostras foram tomadas no tempo zero (sem irradiação) minutos. Todas as amostras foram coletadas em frascos âmbar. As duas soluções foram mantidas no escuro por uma hora e, após esse tempo, foram medidas as absorvâncias das duas soluções no comprimento de onda de 510nm.

A intensidade de luz incidente foi calculada pela equação 6:

$$I_i = \frac{A \times V_2 \times V_3}{\Phi \times t \times V_1 \times l \times \epsilon \times c} \quad (6)$$

Onde:

A=absorvância 510nm corrigida pelo branco

V_1 =volumem mL da solução extraída.

V_2 =volumem L da actinometria irradiada

V_3 =volumem mL da dissolução

Φ =rendimento quântico of Fe

t=tempo em min

l=Comprimento do caminho da absorção usada na medição de A

ϵ =Coeficiente de extinção do ferro

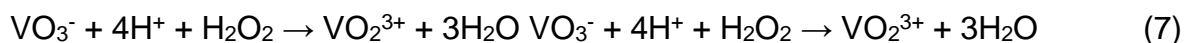
4.2.6 Carbono orgânico total (TOC)

O Método colorimétrico foi usado para determinar as concentrações de ferro em um analisador TOC-L Shimadzu usado para monitorar Carbono Orgânico Total (TOC).

4.2.7 Peroxido de hidrogênio residual

Quantificação de peróxido de hidrogênio residual durante a degradação da atrazina foi realizada de acordo com a literatura (OLIVEIRA. 2001). A concentração de H₂O₂ foi determinada por método colorimétrico. O método baseia-se na reação de peróxido de hidrogênio com metavanadato de amônio em um meio ácido, o que provoca a formação do cátion de peroxovanádio (VO₂³⁺), que é de cor vermelho-laranja e tem uma absorvância máxima a 450 nm.

Na reação (7), o vanadato (VO₃⁻) é oxidado para o peroxovanadio (VO₂³⁺) e o peróxido de hidrogênio é reduzido à água.



No método, adiciona-se um excesso de vanadato de amônio para que todo o peróxido reaja. Como resultado, a concentração final de peroxovanadio é igual à concentração inicial de peróxido de hidrogênio pela estequiometria da reação e a quantificação da concentração final de peroxovanadio é igual a concentração inicial de peróxido de hidrogênio. [VO₃⁻] = [H₂O₂].

Foram retirados 1 mL de amostra cada 0, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30 e 60 minutos durante a degradação da atrazina. Cada amostra foi colocada no frasco e foram adicionados 2 mL de metavanadato para provocar a reação com o H₂O₂, depois foi lido no espectrofotômetro a um comprimento de onda de 446 nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

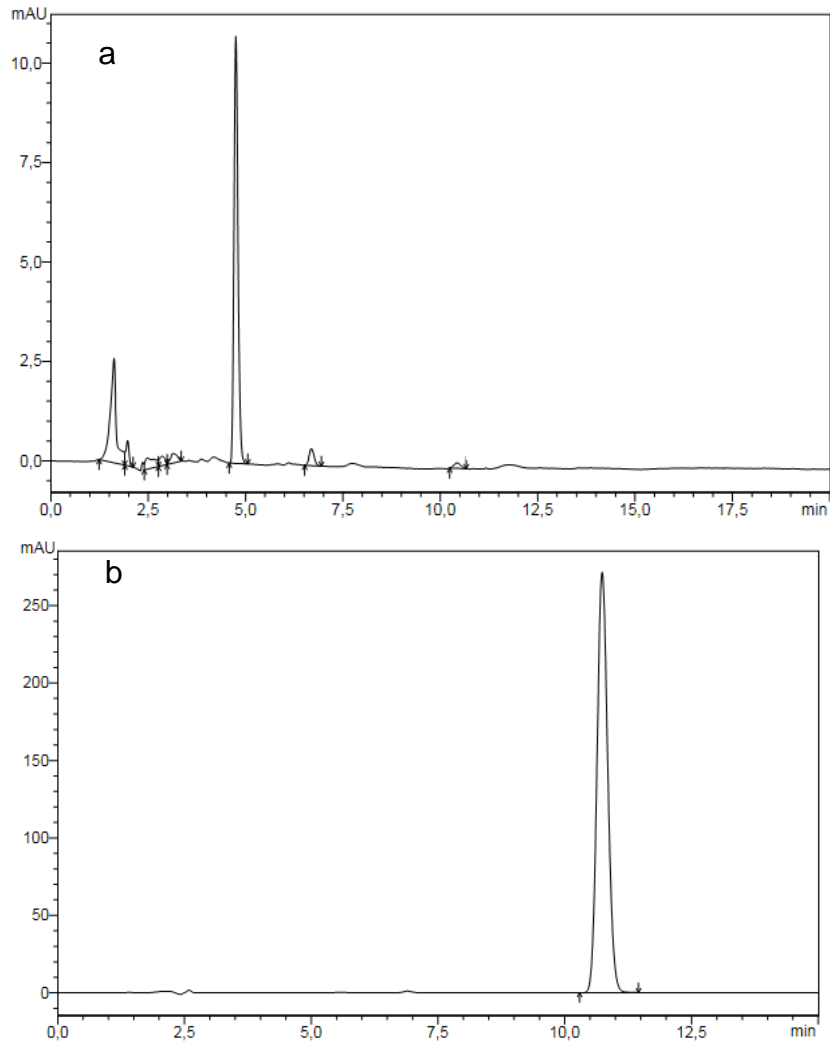
5.1 METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ATRAZINA POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

5.1.1 Condições de análise

Inicialmente foram realizados ensaios para estabelecer as condições de análise para a determinação de atrazina. Os ensaios foram realizados utilizando dados já reportados na literatura (MARISTELA *et al.* 2013, JACOMINI *et al.* 2003, CHEN *et al.* 2016) tais como solvente, vazão, temperatura e volume de injeção. A partir dos ensaios iniciais foi possível obter um pico bem resolvido e simétrico, o qual possibilita a quantificação. Os melhores resultados foram obtidos com as seguintes condições: fase móvel acetronitrila (60%) e água (40%), vazão (0,8mL), temperatura (40°C), tempo retenção (11min), volume de injeção (20µL) (Figura 3).

O mais importante do método empregado foi estabelecer um tempo de retenção mais longo para a determinação da atrazina, o que trará mais informações durante a cinética de degradação já que, uma vez que a atrazina se degrada formando intermediários que eluem mais rapidamente, considerando que a reação de degradação é mediada por radicais hidroxila os intermediários de reação em princípio teriam característica mais polar eluindo em tempos mais curtos de retenção é por isso que a melhor condição para determinar a atrazina é como a Figura 3b amostra.

Figura 3 — Cromatograma atrazina, (a) condições reportadas na literatura (b) melhores condições estabelecidas



Fonte: O autor

5.1.2 Estabelecimento das melhores condições de análise

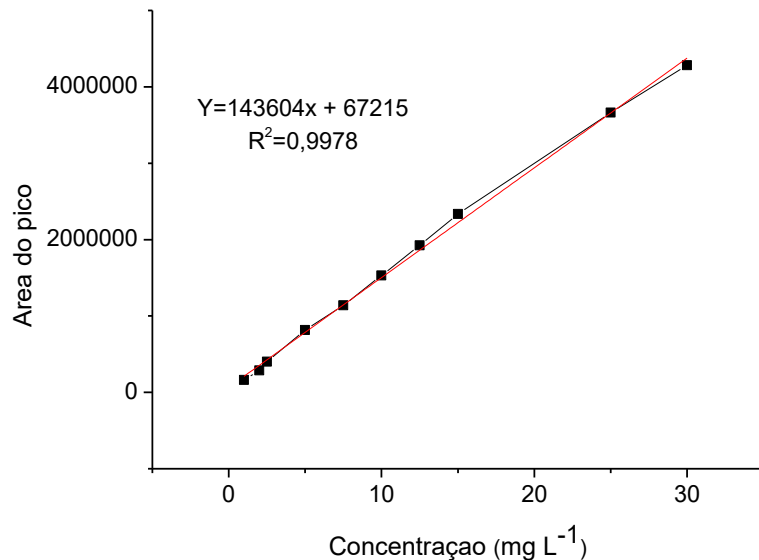
Foi construída duas curvas analíticas de 1-30 mg L⁻¹ e 0,02-1 mg L⁻¹ as quais são mostradas na Figura 4 e 5. A partir dos dados obtidos das curvas foram avaliados alguns parâmetros de mérito.

Foi realizada uma validação parcial seguindo recomendações da IUPAC (1995) ANVISA e INMETRO (ANVISA, resolução no 899/03; INMETRO, DOQ-CGCRE-008/07).

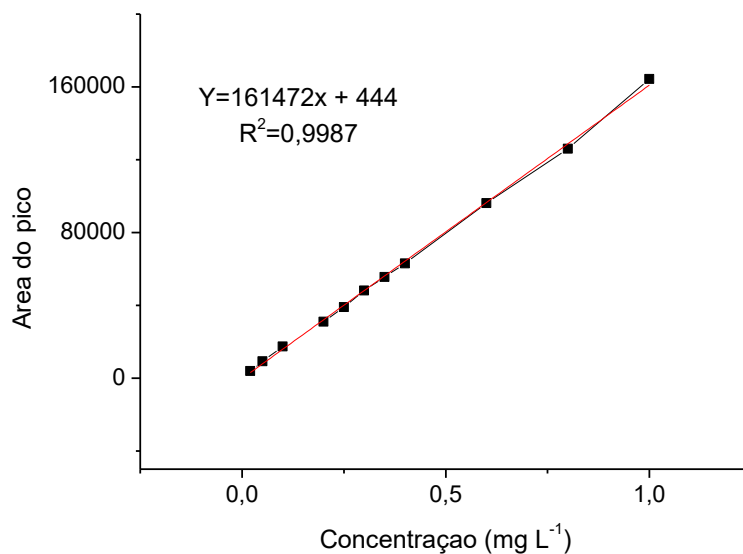
Os parâmetros do mérito avaliados foram seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação (Tabela 3).

Validação é um processo usado para autenticar que o procedimento analítico usado para um teste específico é adequado para o uso pretendido (SHAH *et al.*, 2000). Além disso, confirma o bom desempenho do método, reduz erros analíticos e melhora a qualidade, confiabilidade e reprodutibilidade do método considerado (EURACHEM 1998). Métodos não validados podem gerar resultados não confiáveis e não são oficialmente reconhecidos pelas autoridades nacionais e internacionais (BASTON *et al.*, 2008). Portanto, é necessário validar os parâmetros analíticos acima mencionados de forma objetiva para demonstrar a veracidade e a aplicação do método (ISO 1999).

Figura 4 – Curva calibração de 1 até 30 mg L⁻¹



Fonte: O autor

Figura 5 – Curva calibração de 0,02 até 1 mgL⁻¹

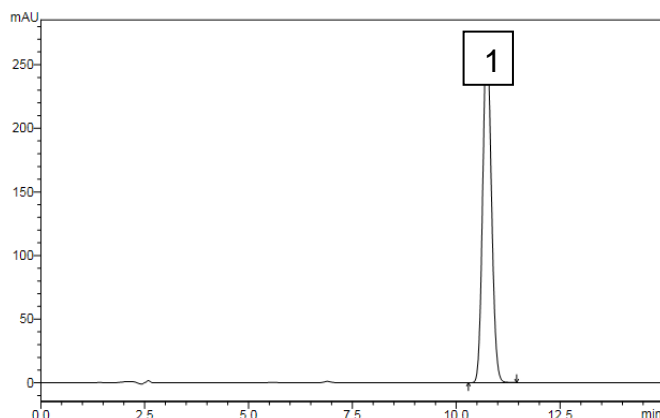
Fonte: O autor

Tabela 3 – Parâmetros de mérito para determinação de ATZ por HPLC (Curva 1 é 1 a 30 mg L⁻¹ e a curva 2 é 0,02 a 1 mg L⁻¹)

Parâmetro	Reposta	
	Curva 1	Curva 2
Coefficiente Linear	143604	161472
Coefficiente de correlação linear	0,9978	0,9987
Limite de detecção (mg L⁻¹)	0,39	0,02
Limite de quantificação (mg L⁻¹)	1,3	0,08
Exatidão (%)	93-103	99-109

Seletividade: as soluções obtidas a partir do tratamento das amostras alvo de cada uma das matrizes foram injetadas, não foram encontrados sinais que interferissem no tempo de retenção do composto de interesse (Figura 6).

Figura 6 – Cromatograma atrazina, identificação do pico da atrazina (1)



Fonte: O autor

Linearidade: ao adicionar padrões do composto da água e à determinação cromatográfica, as curvas de calibração foram construídas na faixa de 1,0 até 30 mg L⁻¹ e de 0,02 a 1 mg L⁻¹, (Figura 4 e 5).

Em ambos os casos, encontrou-se uma alta correlação entre a concentração dos compostos e a resposta do método com coeficientes de correlação linear (R^2) superiores a 0,99 com um limite de confiança de 95%.

Precisão: foi avaliada para duas concentrações, uma em um nível baixo e outra em um nível alto dentro da curva de calibração. A determinação cromatográfica foi feita para cada concentração (3 repetições), isto foi expresso matematicamente como o coeficiente de variação. Verificou-se que o coeficiente de variação foi da ordem de 6-10% para o nível alto e de ordem de 4-14% para o nível baixo.

Limites de detecção e quantificação: foram calculados a partir das definições dadas pela International Union of Pure and Applied Chemistry- IUPAC (IUPAC, 1995), ANVISA e INMETRO. Os limites de detecção determinados na faixa alta foram 0,39 mg L⁻¹. Os valores encontrados no intervalo baixo foram de 0,02 mg L⁻¹ para a atrazina.

Os limites de quantificação na faixa alta foram de 1,3 mgL⁻¹; no caso do intervalo baixo, foi de 800 µg L⁻¹ para a atrazina. De acordo com esses valores, pode-se dizer que o método tem limites de detecção adequados, uma vez que permite detectar quantidades bastante baixas iguais à quantidade máxima permitida pelo CONSELHO NACIONAL DO

MEIO AMBIENTE (CONAMA, resolução no. 357/05 e 430/11), para a atrazina na água doce é de $0,002 \text{ mg L}^{-1}$.

A exatidão foi determinada pelo método de adição padrão em quantidades de 2,5; 12,5 e 30 mg L^{-1} , assim como as quantidades para o intervalo baixo foram 0,1; 0,35 e 1 mg L^{-1} ; o padrão de atrazina foi adicionado às amostras. As concentrações finais das soluções de atrazina foram determinadas por HPLC. Os testes de recuperação foram realizados em triplicata para cada concentração. Os resultados apresentados de percentagem de recuperação para a atrazina referem-se à média de três ensaios para cada concentração. Os resultados nas concentrações 2,5 (93%); 12,5 (103%) e 30 (98%) mg L^{-1} , da mesma forma, para o baixo alcance em concentrações 0,1 (109%); 0,35 (99%) e 1 (102%) mg L^{-1} concordam com os valores aceitáveis para a validação de um procedimento analítico (recuperação = 80-120%) (BRITAIN, 1998; ANVISA, 2003).

5.2 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Estudos preliminares foram realizados para avaliar a capacidade do sistema foto-Fenton na degradação da atrazina utilizando como fonte de energia uma lâmpada de LED-visível. Conhecer o comportamento do processo fotocatalítico nestas condições permite estabelecer a região a ser estudada para realizar a otimização do sistema. Os ensaios foram realizados utilizando uma solução aquosa de atrazina de concentração de 30 mg L^{-1} . A concentração de peróxido de hidrogênio e íon ferro foi adicionada utilizando antecedentes da literatura (ARNOLD *et al.* 1995).

Para determinar a melhor condição de degradação da ATZ, investigou-se a influência de três parâmetros principais: concentração de peróxido de hidrogênio (X_1), concentração de ferro (X_2) e uso de refletor (X_3) na eficiência de degradação de ATZ utilizando o planejamento fatorial por matriz fatorial (2^k). Com esse tipo de projeto, primeiro foi possível calcular os principais efeitos de cada fator e sua interação.

A resposta experimental associada a um planejamento fatorial 2^3 (três variáveis) é representada por um modelo polinomial linear, o delineamento experimental e o resultado são apresentados na Tabela 4.

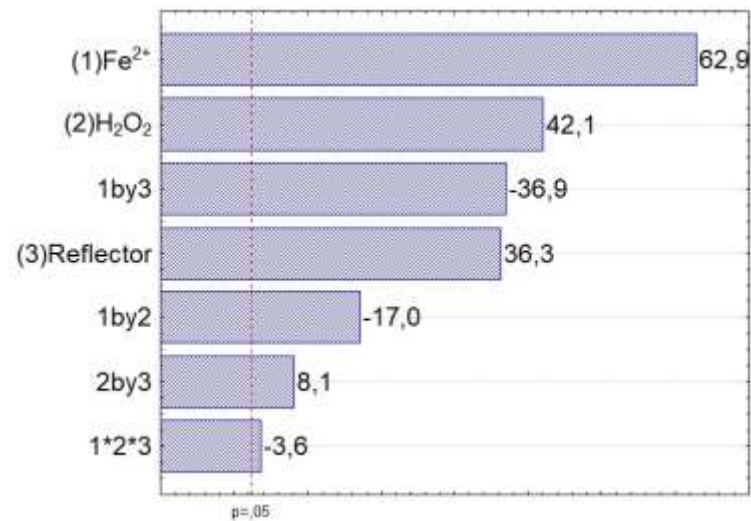
Tabela 4 – Matriz de planejamento experimental 2^3 com resposta da porcentagem de degradação (Tempo de reação: 30min)

Ensaio	Variáveis			Resposta (% degradação)
	X_1	X_2	X_3	
1	10	100	Sem	69,8
2	30	100	Sem	94,1
3	10	300	Sem	80,4
4	30	300	Sem	98,5
5	10	100	Com	82,9
6	30	100	Com	89,3
7	10	300	Com	92,9
8	30	300	Com	99,3

As respostas obtidas são bem ajustadas ao modelo com um coeficiente de regressão R^2 de 0,99757. A partir do delineamento experimental, pode-se observar que a degradação da atrazina é muito influenciada pela concentração de ferro que tem um efeito positivo na resposta estudada de 62,9. O segundo fator mais importante na degradação da atrazina é a concentração de peróxido de hidrogênio com um efeito positivo de 42,1.

Aumentar a concentração de H_2O_2 contribui para aumentar a taxa de degradação da atrazina. No entanto, entre os termos de interação, X_1X_3 (ferro e refletor) e $X_1X_2X_3$ (ferro, peróxido de hidrogênio e refletor) têm ambos efeitos negativos, o que significa que o efeito do refletor não tem contribuição significativa e optamos por não ser utilizado a degradação de ATZ. A importância dos fatores e interações tem sido evidenciada pela análise gráfica de Pareto (Figura 7).

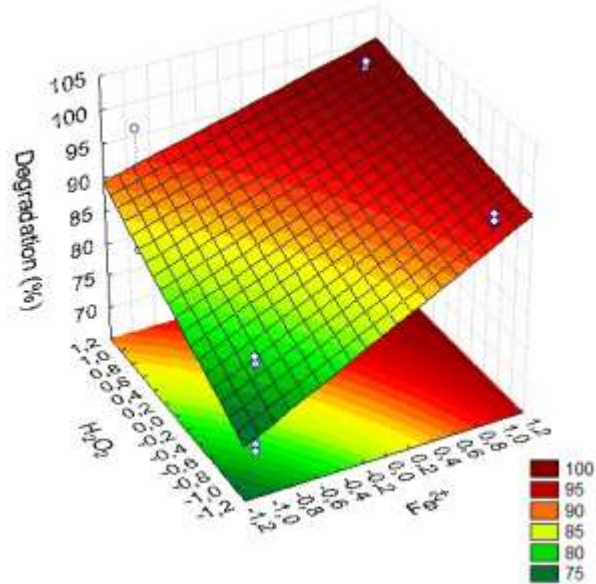
Figura 7 – Gráfica Pareto



Fonte: O autor

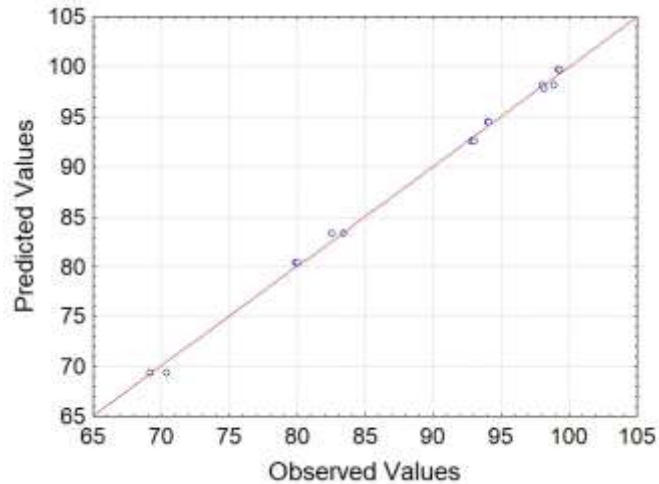
A Figura 8 mostra que a porcentagem de degradação do herbicida atrazina aumenta com as concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio. A eliminação do herbicida atrazina é máxima na região de 30 mg L⁻¹ (para Ferro) e para 300 mg L⁻¹ (para peróxido de hidrogênio). A comparação dos valores reais e previstos da degradação da atrazina é apresentada na Figura 9.

Figura 8 – Superfície resposta em função da concentração de Fe^{2+} e H_2O_2



Fonte: O autor

Figura 9 – Comparação da medida e valores previstos para a degradação da atrazina



Fonte: O autor

A proximidade entre os valores reais e previstos da degradação do herbicida atrazina é satisfatória e de acordo com a significância estatística do modelo quadrático apresentado na Tabela 5. As condições ótimas foram alcançadas em relação às três variáveis estudadas para a degradação da ATZ. Portanto, as doses ótimas de H_2O_2 e

ferro foram de 300 e 30 mg L⁻¹, respectivamente. No entanto, para obter uma degradação ideal sem aumentar os custos, o refletor não será usado devido à sua baixa significância.

Tabela 5 – Resultados ANOVA para o modelo de superfície de resposta para eliminação de atrazina

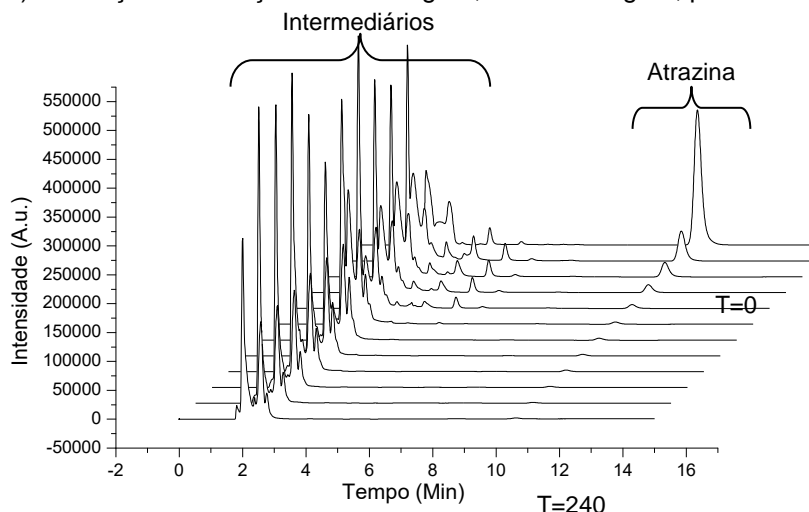
Parâmetro	Análises de variância				
	d.f.a*	Suma do quadrado	Quadrado meio	Valor - F	Pr>F
Fe ²⁺	728.1	1	728.1	3951.9	5E ⁻¹²
H ₂ O ₂	326.6	1	326.6	1772.9	1E ⁻¹⁰
Refletor	242.1	1	242.2	1314.6	4E ⁻¹⁰
X ₁ vs X ₃	252.0	1	252.1	1368.4	3E ⁻¹⁰
Lack of Fit	2.5	1	2.5	13.3	6E ⁻⁰³
Purê Erro	1.5	8	0.2	-	-

*d.f.a.=Análise de função discriminante

5.2.1.1 DEGRADAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ATRAZINA POR PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO

Considerando os resultados da otimização realizou-se estudos para avaliar a capacidade de degradação em tempos maiores de reação. Os valores médios obtidos nas melhores condições para degradação da ATZ foram realizados em triplicata, os cromatogramas de HPLC obtidos durante a degradação por LED foto-Fenton da atrazina em diferentes tempos são mostrados na Figura 10.

Figura 10 – Cinética de degradação da atrazina sob condições otimizadas até 240 min via sistema foto-Fenton (LED-visível). Condições de reação: Fe^{2+} :30mg L⁻¹; H_2O_2 :300mg L⁻¹; pH:3



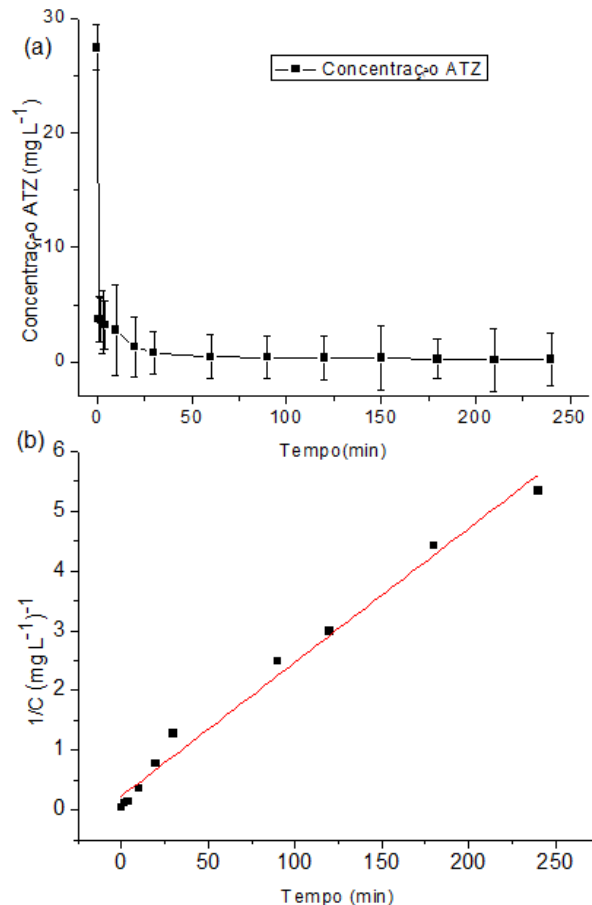
Fonte: O autor

O cromatograma mostra um pico, com um tempo de retenção de $t_R = 10,7$ min, que corresponde à atrazina. Este pico diminuiu com o tempo de irradiação até desaparecer quase que completamente aos 240 min. A degradação da atrazina resultou na formação de espécies intermediárias, uma vez que pode-se observar através dos cromatogramas picos adicionais. Após 5 minutos de irradiação, os picos foram claramente observados a $t_R = 2$ a 8 minutos (intermediários), que gradualmente diminuem e quase são eliminados após 240 minutos de reação.

Na Figura 11a, pode ser visto que o processo de degradação foi muito rápido durante os primeiros 30 minutos e depois diminuiu um pouco. O estudo cinético foi estimado a partir do perfil de concentração em função do tempo, e a lei de velocidade que melhor se ajustou foi para a cinética de segunda ordem, que pode ser extraída da inclinação da representação linear $1 / C$ (concentração) como função do tempo (Fig. 11b). Nesse caso, $k_{app} = 0,2323 \text{ min}^{-1}$, que é maior que a maioria dos coeficientes cinéticos encontrados na literatura para degradação da atrazina por exemplo os autores Chan e Chu (2003, 2005) e Kassinos et al. (2008, 2009), que estudaram a degradação foto-Fenton de ATZ, relataram um comportamento cinético de segunda ordem e observaram, constantes de velocidade de reação de 0,258 e 0,0936 min^{-1} mas, para o caso da pesquisa e a partir da informação do k_{app} é possível calcular a vida-meia da reação desta

forma, para a reação a concentração inicial de ATZ atinge sua metade em aproximadamente 31 min.

Figura 11 – (a) perfil de degradação de foto-Fenton atrazina LED, e (b) cinética de segunda ordem para degradação de atrazina



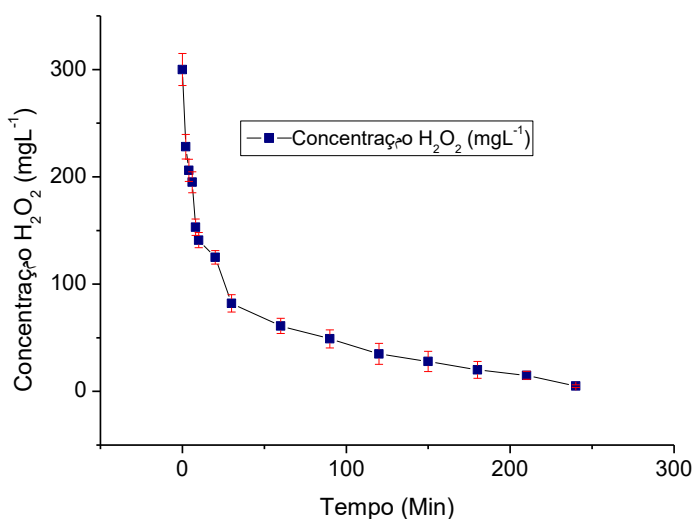
Fonte: O autor

O índice de degradação de 98% para uma solução aquosa de ATZ é um resultado bastante promissor uma vez que indica a capacidade do sistema na degradação. Embora, outros trabalhos na literatura utilizados processos avançados de oxidação mostraram resultados maiores de degradação ($\cong 100\%$), por exemplo, Malpass et al. (2006) e McMurray *et al.* (2006). Além disso, nestes trabalhos os sistemas utilizados empregavam lâmpadas de maior consumo energético e reatores eletroquímicos, sendo estes com maior gasto energético do que o utilizado neste trabalho de pesquisa.

5.3 QUANTIFICAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O peróxido de hidrogênio é fundamental para a aplicação dos processos foto-Fenton; portanto, é muito importante conhecer o consumo durante a reação. Como foi explicado, o peróxido de hidrogênio foi quantificado por espectroscopia UV-Vis. Os resultados de H_2O_2 residual mostram que a concentração de peróxido diminui rapidamente de 300 mg L^{-1} para 60 mg L^{-1} ao final de 60 min de reação. Pode-se observar na Figura 11a que redução da concentração da atrazina é bastante rápida nos primeiros minutos de reação, mas após 10 minutos de reação o processo ocorre mais lentamente. Isso se deve provavelmente ao rápido consumo do peróxido de hidrogênio. Após 60 minutos de reação a sua concentração é reduzida a quase 20% do valor inicial, desta forma, a relação $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ está muito distante das condições ideais para alcançar máxima eficiência na degradação da ATZ (Figura 12). Além de condições de reação otimizadas, a adição fracionada, ou seja, adição sucessiva em menores concentrações de peróxido poderia restabelecer a concentração ótima de peróxido para degradar a ATZ.

Figura 12 – Peróxido de hidrogênio na degradação foto-Fenton LED da atrazina



Fonte: O autor

A concentração de H_2O_2 afeta significativamente a taxa de degradação, no entanto, níveis consideráveis de degradação também podem ser alcançados sem H_2O_2 . Estudos

preliminares da adição fracionada de H_2O_2 determinaram que, em concentrações elevadas (300mg L^{-1}) e fracionadas de H_2O_2 , tem maiores taxas de degradação de atrazina e a baixas concentrações (30mg L^{-1}) de H_2O_2 não absorvem a radiação e, portanto, não conduzem à formação de uma concentração significativa de radicais hidroxilas (BELTRAN *et al.* 1993). As concentrações de H_2O_2 superiores a 300 mg L^{-1} não melhoraram a degradação da atrazina devido a outras reações secundárias que ocorreram simultaneamente. Por exemplo, nas Equações 7 e 8:



As reações mostram que H_2O_2 pode reagir com radicais $HO \bullet$ para formar um radical peróxido (HO_2°), que é um oxidante muito mais fraco do que um radical $HO \bullet$, como resultado, a reação pode ser inibida por uma concentração alta de H_2O_2 (BUXTON *et al.* 1988; CHRISTENSEN *et al.* 1982; OLIVEROS *et al.* 2009).

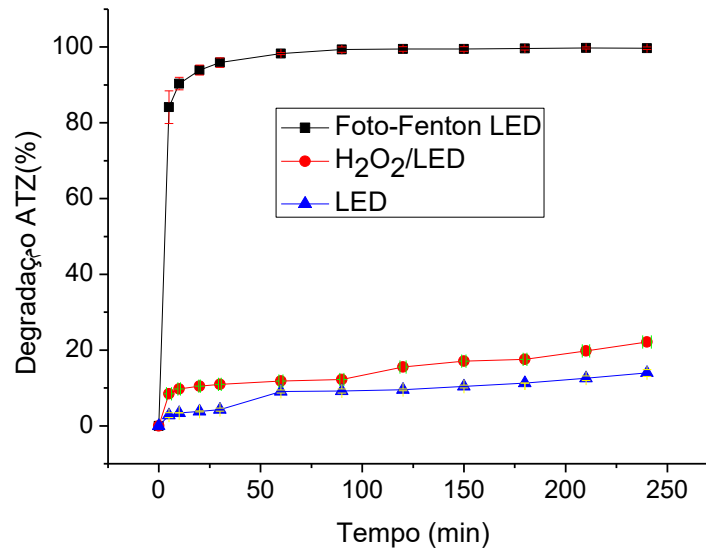
5.4 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA

A degradação da atrazina foi realizada separadamente para cada processo, para avaliar o efeito de fotólise e fotólise/ H_2O_2 na degradação em condições otimizadas, foram aplicados três sistemas diferentes na degradação da atrazina. O primeiro sistema foi foto-Fenton LED a pH 3 por 240 minutos, o segundo sistema foi LED / H_2O_2 em pH 3 por 240 minutos e o terceiro sistema foi fotólise, isto é, utilizando apenas a fonte de radiação LED.

Os efeitos do peróxido de hidrogênio e da fonte de radiação LED na degradação da atrazina foram medidos. Os resultados (Figura 13) mostraram que a fotólise e fotólise / H_2O_2 contribuem, mas não atingindo valores superiores a 20% em 240 min. Em contraste, a degradação de ATZ na presença de ferro e H_2O_2 foi bastante significativa, uma vez que a concentração medida foi menor que o limite de quantificação. O reagente de Fenton

representa um aumento significativo na taxa de degradação da ATZ. Estudos anteriores também descobriram que a concentração de ferro leva a um aumento na taxa de reação.

Figura 13 – Degradação perfil foto-Fenton LED, H₂O₂/LED e Fotólise (LED)



Fonte: O autor

Para todos os experimentos, a ordem de reação foi calculada seguindo os modelos de ordem zero, primeira ordem, pseudo-primeira ordem e segunda ordem. Para que a reação apresente um modelo de ordem zero, a relação entre A versus t deve ser linear; para uma reação de primeira ordem, a linearidade deve ser entre $\ln A$ versus t ; para pseudo-primeira ordem $\ln [A/A_0]$ versus t e segunda ordem $1/A$ versus t . Deste modo, para o processo de foto-Fenton LED, obteve-se uma constante cinética de segunda ordem, sendo esta com a maior constante de degradação.

5.5 MINERALIZAÇÃO ATRAZINA

Outra importante variável neste trabalho é a conversão da atrazina em CO_2 , isto é, a percentagem de mineralização, para o qual o COD presente na solução foi monitorado em diferentes intervalos de tempo durante a degradação para cada processo proposto neste trabalho. O resultado de mineralização para cada processo em que se observa o processo foto-Fenton LED, é aquele que apresentou maior percentual de mineralização chegando a 60%, essa melhora se deve à existência de maior produção de radicais $\text{HO}\cdot$, que oxidam a matéria orgânica de forma não seletiva.

O COD da solução inicial de atrazina (30 mg L^{-1}) foi determinado como $13,22 \text{ mg L}^{-1}$ (muito semelhante ao valor teórico de $13,33 \text{ mg L}^{-1}$). Após 240 min de degradação de ATZ, o COD medido foi de $7,93 \text{ mg L}^{-1}$. A mineralização de 60% para a solução aquosa ATZ é um resultado importante e uma alta taxa de mineralização obtida em comparação com a literatura para um processo de oxidação avançada. Por exemplo, Malpass et al. (2006), estudaram a degradação de ATZ (20 mg L^{-1}) via processo eletroquímico e obteve 46% de remoção de carbono orgânico e McMurray et al. (2006), estudaram a degradação fotocatalítica de ATZ (20 mg L^{-1}) e obtiveram 40% de remoção de carbono orgânico). Mas, apesar do tempo de tratamento, ainda há 40% de carbono orgânico, esse resultado pode ser atribuído a um composto orgânico de cadeia curta como o ácido cianúrico (Figura 14) que é o produto da máxima degradação de ATZ, o índice de mineralização em termos de COD não foi maior a 62,5% já que, um grau de mineralização maior que o valor acima mencionado pode sugerir a mineralização parcial do ácido cianúrico.

Estes resultados implicam que a mineralização total da atrazina não foi alcançada, como inferido a partir dos picos que ainda estavam presentes nos cromatogramas de HPLC. Entretanto, os valores indicam que, além dos intermediários finais na degradação, a atrazina foi eliminada após 240 min de degradação, o que é um curto período de tempo e corrobora a possibilidade de utilizar fontes de energia mais amigáveis e mais eficientes (lâmpadas de LED) na degradação de poluentes.

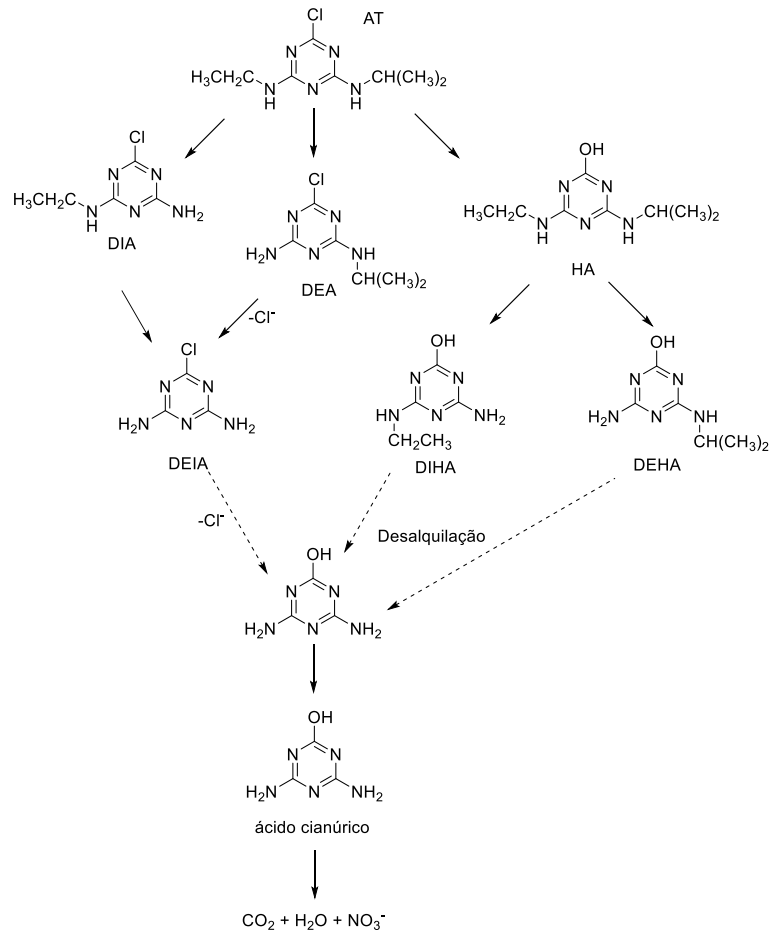
5.6 IDENTIFICAÇÃO DE INTERMEDIÁRIOS DE DEGRADAÇÃO

É importante destacar que além da degradação a mineralização é um fator bastante relevante uma vez que pode-se produzir intermediários mais tóxicos que os compostos de origem. Na literatura já tem propostos algumas rotas de mecanismo de degradação (1) hidroxilação-descloração seguida por desalquilação e subsequente desaminação, e (2) desalquilação como um primeiro passo e depois desaminação e/ou descloração-hidroxilação.

Na presença de oxigênio molecular dissolvido (Figura 14), os radicais de ATZ levam à formação de derivados N-desalquilados (DE LAAT *et al.*, 1995). A descloração pode ocorrer devido a um ataque ao carbono substituído de OH na posição =C-Cl seguida pela expulsão de Cl⁻, o que leva à oxidação do anel heterocíclico de ATZ.

A desalquilação e a descloração ocorrem como reações paralelas que geram 2-hidroxiatrazina-HA, deisopropilatrazina-DIA e destilatrazina-DEA como intermediários primários. Os intermediários secundários são formados por desalquilação dos intermediários primários. O desetil-desisopropil-atrazina ou dessazopropil-atrazina DEIA pode ser formado por desalquilação de DEA e DIA. A desalquilação de HA leva à formação de 2-hidroxi-disisopropil-atrazina-HDIA e 2-hidroxi-destil-trazina-DEHA. O 2-hidroxi-desetil-desisopropil-atrazina-HDEIA pode ser formada pela descloração de DEIA por um lado ou a desalquilação de HDIA e HDEA por outro lado. A oxidação de grupos amino de DEIHA conduz em última instância à formação de um produto final estável, o ácido cianúrico, que é lentamente mineralizado devido à sua baixa reatividade com a radical hidroxila (HO•) (CHENG *et al.* 2009).

Figura 14 – Mineralização teórica para ATZ por OH gerada através da reação de foto-Fenton

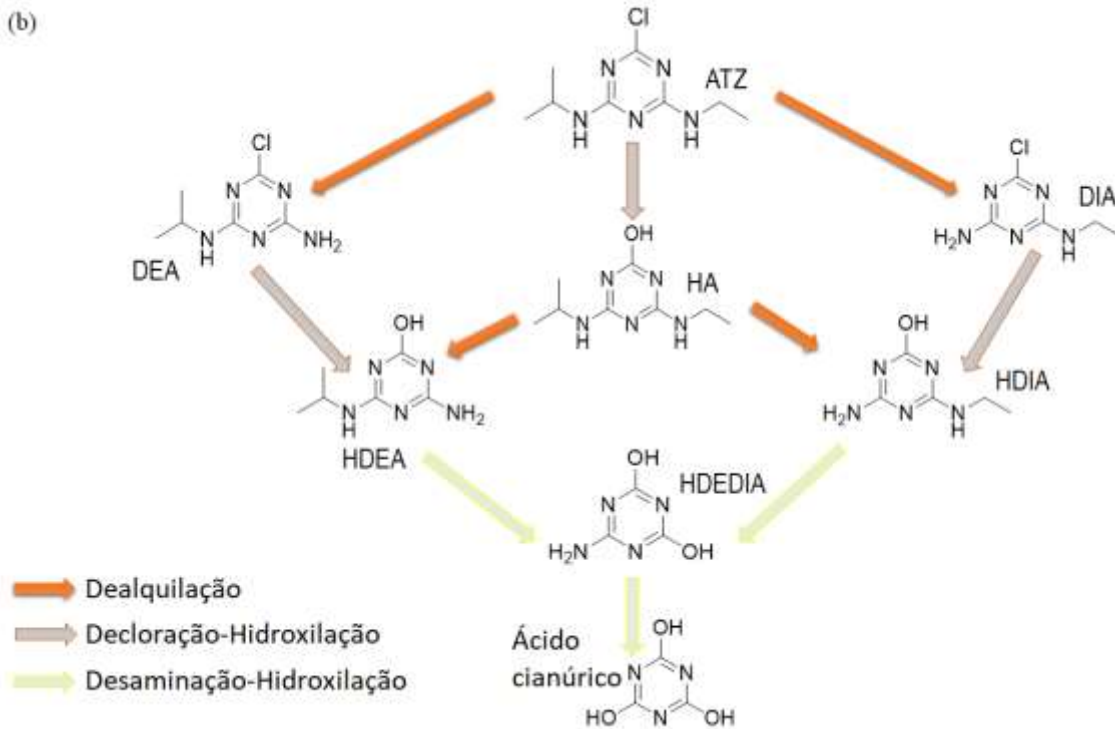
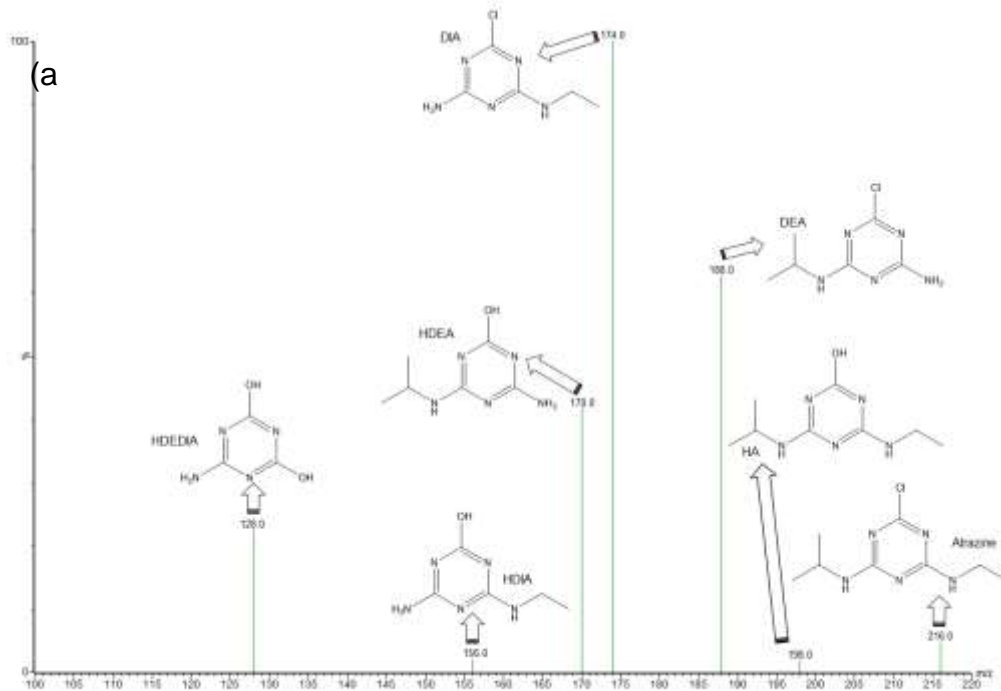


Fonte: O autor

A fim de identificar os intermediários formados na degradação da ATZ foi usado o UPLC / MS, as condições cromatográficas foram otimizadas para obter uma boa resolução, um sinal de herbicida mais forte e tempos de análise mais curtos. A Figura 14a mostra os cromatogramas de atrazina e seus produtos de degradação no tratamento de 240 min. Sob a condição selecionada, todos os analitos poderiam ser separados, e uma resolução apropriada foi obtida para os picos de HA, DEA, DIA, HDEA, HDIA e HDEDIA. Seus íons primários foram observados $[M^{+H}]$, $m/z = 216$ para ATZ, $m/z = 198$ para HA, $m/z = 188$ para DEA, $m/z = 174$ para DIA, $m/z = 170$ para HDEA, $m/z = 156$ para HDIA e $m/z = 128$ para HDEDIA.

Em muitos estudos de degradação de atrazina, o primeiro mecanismo tem sido relatado com frequência, com 2-hidroxirazina e compostos como principais intermediários hidroxilados. No presente estudo e de acordo com os resultados de UPLC / MS (Figura 15a), é evidente que os principais intermediários da degradação da atrazina com a lâmpada LED foram DIA e DEA. Por meio disto, podemos propor uma rota para a degradação da atrazina via foto-Fenton LED-visível (Figura 15b – Anexos A-H), que provavelmente envolve primeiro a oxidação das cadeias laterais para formar espécies desalquiladas, como DIA e DEA, seguido por descloração e hidroxilação da molécula para formar espécies tais como HDEA e HDIA; finalmente seria a substituição dos grupos amino pelas moléculas de hidroxila, que resultariam primeiro com a espécie HDEDIA ou ammelide e seguida por outra desaminação resultaria em ácido cianúrico (intermediário não identificado).

Figura 15 — (a). Cromatograma UPLC/MS da atrazina e identificação de intermediários , (b). Possível mecanismo de degradação da atrazina



Fonte: O autor

5.7 LED'S COMO FONTE DE RADIAÇÃO

Os resultados da pesquisa demonstraram que a lâmpada de LED-visível utilizada neste trabalho pode substituir as lâmpadas de mercúrio convencionais que, durante anos, foram usadas como fonte de energia UV em o processo de degradação de poluentes devido à sua capacidade de gerar energia com comprimentos de onda de 222 nm. As lâmpadas de mercúrio contêm vapores de mercúrio que representam sérios riscos para a saúde humana e problemas ambientais. A exposição prolongada ao vapor de mercúrio pode ter efeitos negativos sobre o sistema reprodutivo, o sistema nervoso e outros órgãos vitais e causar danos graves a esses órgãos, resultando em morte.

Desta forma, as lâmpadas de LEDs são alternativas promissoras para fontes de energia UV ou visível. Ao contrário das lâmpadas de mercúrio, os LEDs têm o potencial de requisitos de baixa energia, o que é mais eficiente para a conversão de energia elétrica em luz ultravioleta. Além disso, os LEDs são robustos e compactos; eles não têm tempo de aquecimento, não têm problemas de eliminação e oferecem uma vida longa e útil (OLIVIER *et al.*, 2012). Além disso, os LEDs oferecem mais flexibilidade para selecionar a frequência desejada capaz de afetar um espectro mais amplo de agente antimicrobiano ou de degradação. A Tabela 6 mostra que, a longo prazo, o LED tem uma vantagem superior em longevidade, eficiência, temperatura operacional e saída elétrica em comparação com a lâmpada de baixa pressão e a lâmpada de pressão média de mercúrio.

Uma limitação importante para degradar os poluentes tem sido o custo da radiação UV das lâmpadas de mercúrio usadas normalmente são de 125W (BOLTON 1996). Mas a degradação mais rápida de poluentes requer luz intensa dentro da região espectral apropriada, por isto o interesse em diodos emissores de luz (LEDs), uma vez que neste trabalho a lâmpada utilizada consome 50W para alcançar a mesma intensidade luminosa das lâmpadas de mercúrio de 125W, então mais de 50% menos da energia foi consumida com o uso da mesma intensidade luminosa.

Tabela 6 – Propriedades de lâmpadas UV

CARACTERÍSTICA	LÂMPADA DE BAIXA PRESSÃO	LÂMPADA DE PRESSÃO MÉDIA	LED
Comprimento de onda típico	254nm	200-500nm	Qualquer desde 240nm
Eficiência da tomada de parede (%)	35-38%	10-20%	75%
Tempo de uso (h)	8000-10000	4000-8000	100000
Energia requerida	8-100	100-60000	1
Temperatura de funcionamento (°C)	40	600-900	20

Geralmente, existem resultados na produção mínima de subprodutos de degradação tóxica, por isso apresentam riscos insignificantes para a saúde humana ou riscos ambientais. Embora os LEDs ainda estejam em estágios de adaptação, eles foram efetivamente testados na inativação de vários patógenos microbianos, como *E. coli* em água (WENGRAITIS *et al*, 2013) ou contaminantes como fenol (SARI E MIKA, 2008).

Os estudos iniciaram-se pelo desenvolvimento e validação parcial do método de CLAE para determinação e quantificação do ATZ na degradação. Foi possível a degradação de mais de 90% do ATZ e determinar pelo os estudos cinéticos e verificar a eficiência dos processos foto-Fenton LED. Também a avaliação de carbono orgânico total foi de grande importância, pois através desta foi possível acompanhar a mineralização e avaliar a eficiência do processo de foto-Fenton LED em mineralizar a ATZ em compostos mais simples ao meio ambiente.

Os estudos para avaliar as melhores condições de reação via planejamento fatorial ofereceram vantagens, por exemplo, a otimização das quantidades de reagentes com melhor eficiência. Isto é, utilização de menores quantidades de reagentes com maior taxa

de degradação o que conseqüentemente diminui custos do processo de tratamento e melhora o desempenho. Também foi possível concluir que condições foram as mais importantes e fornecem ganhos na reação, tornando as cinéticas mais rápidas e que, portanto, diminuindo tempo de tratamento.

6 CONCLUSÕES

Neste estudo, foi demonstrada a eficiência do processo foto-Fenton em meio ácido, utilizando uma lâmpada LED como fonte de energia para degradar ATZ (30 mg L^{-1}) e seus subprodutos. No processo foto-Fenton, a ação sob a radiação da lâmpada LED viabilizou o aumento na eficiência da geração de oxidante forte $\text{HO}\cdot$ radicais comparáveis às lâmpadas de vapor de mercúrio. A atrazina foi degradada em solução aquosa sob condições ótimas de operação ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 30 \text{ mg L}^{-1}$) encontradas a partir da utilização de planejamento fatorial de experimentos. A mineralização foi medida por análise de COD e a remoção do carbono orgânico foi de 60% aos 240 minutos.

Além disso, subprodutos da degradação foram detectados e identificados por UPLC / MS e os resultados mostraram que o mecanismo de degradação segue a descloração e hidroxilação da molécula para formar espécies como HDEA e, em seguida, seria a substituição dos grupos amino por moléculas de hidroxila, que resultados espécie HDEDIA ou ammelide.

Este sistema de degradação por LED foto-Fenton é uma alternativa bastante promissora para ser empregada para tratamento de águas residuais contendo contaminantes tais como a atrazina. Uma das principais vantagens do sistema foi a alta eficiência de degradação (>98%) e mineralização (60%) resultados estes melhores do que os já descritos na literatura.

Levando em consideração a necessidade de métodos mais corretos ambientalmente e de baixo custo à utilização do LED como fonte de energia traz grandes benefícios. Por exemplo, redução de custo tendo em vista que uma lâmpada de LED de mesma potência que uma lâmpada de mercúrio tem um consumo 60% menor. Desta forma, a redução do consumo de energia, a maior durabilidade e redução de problemas com descarte final de resíduos, são as principais vantagens quando comparada com o processo convencional de foto-Fenton.

REFERÊNCIAS

ABATE G., PENTEADO J.C., CUZZI J.D., VITTI G.C., LICHTIG J. AND MASINI J.C. Influence of humic acid on adsorption and desorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine onto a clay-rich soil sample, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 52, p. 6747-6754. 2004.

ACERO, J.; STEMMLER, K.; VON GUNTEN, U. Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: a predictive tool for drinking water treatment. *Environmental Science & Technology*, v. 34, p. 591-597, 2000.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA); Resolução RE nº899, de 29/05/2003. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_899_2003_COMP.pdf/ff6fdc6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b> Acesso em: 10 outubro. 2017.

AI, B., DUAN, X., SUN, H., QIU, X., WANG, S. Metal-free graphene-carbon nitride hybrids for photodegradation of organic pollutants in water. *Catalysis Today*, 258, 668-675, 2015.

AKBAL, F. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of titanium dioxide under UV and solar light: effect of operational parameters, *Environmental Progress*, v. 24, p. 317-322, 2005.

ARNOLD, S.; HICKEY, W.; HARRIS, F. Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification. *Environmental Science & Technology*, v. 29, 2083-2089, 1995.

ARSLAN, I.; OLMEZ, T. Advanced Oxidation of Endocrine Disrupting Compounds: Review on Photo-Fenton Treatment of Alkylphenols and Bisphenol A, 2012.
ATSDR agência de substâncias tóxicas e registros de doenças da EE.UU. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/es>> Acesso em 9 de dezembro de 2017.

BARKA, N., ABDENNOURI, M., BOUSSAOUD, A., GALADI, A., BAÂLALA, M., BENSITEL, M., SAHIBED-DINE, A., NOHAIR, K., SADIQ, M. Full factorial experimental design applied to oxalic acid photocatalytic degradation in TiO₂ aqueous suspension. *Arabian Journal of Chemistry*, 7, 752-757, 2014.

BEN-HUR M.; LETEY J.; FARMER W.J.; WILLIAMS C.F.; NELSON S.D. Soluble and solid organic matter effects on atrazine adsorption in cultivated soils. *Soil Science Society of America Journal*, v. 67, p. 1140-1146. 2003.

BELTRAN, F.; OVEJERO, G.; ACEDO, B. Oxidation of atrazine in water by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide, *Water Research*, v. 27, p. 1013-1021, 1993.

BERLIOZ-BARBIER, A., VAUCHEZ, A., WIEST, L., BAUDOT, R., VULLIET, E., CREN-OLIVÉ, C. Multi-residue analysis of emerging pollutants in sediment using QuEChERS-based extraction followed by LC-MS/MS analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406, 1259-1266, 2014

BENITEZ, F. J., ACERO, J. L., REAL, F. J., ROLDAN, G., RODRIGUEZ, E. Photolysis of model emerging contaminants in ultra-pure water: Kinetics, by-products formation and degradation pathways. *Water Research*, 47, 870-880, 2013.

BEZBARUAH, A. N., SHANBHOGUE, S. S., SIMSEK, S., KHAN, E. Encapsulation of iron nanoparticles in alginate biopolymer for trichloroethylene remediation. *Journal of Nanoparticles Res.*, 13, 6673-6681, 2011.

BOHÓRQUEZ, P, E; CAMPOS, C. P. Evaluación de lactuca sativa y selenastrum capricornutum como indicadores de toxicidad en aguas. *Universitas Scientiarum, Revista de la Facultad de Ciencias*, v. 12, p. 83-98, 2007.

BOLTON, J. Solar detoxification. *Solar Energy*, v. 56, p. 375, 1996.

BORRÀS N.; OLIVER R.; ARIAS C.; BRILLAS E. Degradation of Atrazine by Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using a Boron-Doped Diamond Anode, *Journal of Physical Chemistry*, v. 114, p. 6613-6621, 2010.

BRASIL, Resolução CONAMA nº357, de 17 de março de 2005. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Publicado no D.O.U. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em: 15 outubro. 2017.

BRUNS, R. E, DE BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., & BRUNS, R. E. Planejamento e otimização de experimentos. Editora da UNICAMP. 2001

BULAI, I. M., VENTURINO, E. Biodegradation of organic pollutants in a water body. *Journal of Mathematical Chemistry*, 54, 1387-1403, 2016.

BUXTON, G.; GREENSTOCK, C.; HELMAN, W.; ROSS, A. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons and hydroxyl radicals in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 17, p. 513-886, 1988.

CARRA, I.; SÁNCHEZ, J.; MALATO, S.; AUTIN, O.; JEFFERSON, B.; JARVIS, P. Performance of different advanced oxidation processes for tertiary wastewater treatment to remove the pesticide acetamiprid. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 91, p. 72-81, 2014.

CARSON, R.L. La Primavera Silenciosa. Crítica. Barcelona, España, p. 255. 2005.

CASIDA, J.E. Pest toxicology: The primary mechanisms of pesticide action. *Chemical Research in Toxicology*, v. 22, p. 609-619, 2009.

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

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

CHEN, T.; LIU, Z.; YAO, Y.; HAO, H.; CHEN, F. Fenton-Like Degradation Comparison of s-Triazine Herbicides in Aqueous Medium, *Clean – Soil, Air, Water*, v. 44, p. 1315-1322, 2016.

CHENG, C.; SHAOGUI, Y.; YAPING, G.; CHENG, S.; CHENGGANG, G.; BIN, X. Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: Products and pathways. *Journal of Hazardous Materials*. v. 172, p. 675-684, 2009.

CHRISTENSEN, H.; SEHESTED, K.; CORFITZEN, H. Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 86, p. 1588-1590, 1982.

DE LAAT, J.; DORE, M.; SUTY, H. Oxydation de s-triazines par les procedes d'oxydation radicalaire. Sous-produits de reaction et constantes cinetiques de reaction. *Rev. Sci. Eau*. v. 8, p. 23-42, 1995.

DENG Y.; ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater. *Treatment Curr Pollution Rep*, v. 1, p. 167–176, 2015.

FISKESJÖ G. The Allium test as a standard in environmental monitoring, *Hereditas*, v. 102, p. 99–112, 1985.

FORNEY, D.R. Importance of pesticides in integrated pest management. Pesticides: Managing Risks and Optimizing Benefits. *ACS Symposium Series*, v. 734, p. 174-197, 1999.

GLAZE W.; KANG W.; CHAPIN D.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Science and Technology*, v. 9, p. 335-352, 1987.

GOGATE, P.; PANDIT, B.; A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 501-551, 2004.

GOLLA, V.; NELMS, J.; TAYLOR, R.; MISHRA, S. Pesticide concentrations in drinking water from farm homes: Variation between community water supply and well water. *Journal Environmental Science Engineer*, v, 5, p. 955-961, 2011.

GHOSH, P.; ACHARI, G.; LANGFORD, H. Characterization of an LED based photoreactor to degrade 4-chlorophenol in an aqueous media by using coumarin (C-343) sensitized TiO₂. *Journal of Physical Chemistry*, v. 112, p. 10310-10314, 2008.

HANSEN, A.; TREVIÑO, Q.; MÁRQUEZ, H.; VILLADA, C.; GONZÁLEZ, M.; GUILLÉN, G.; HERNÁNDEZ, A. Atrazine: A controversial herbicide. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, v. 29, p. 65-84, 2013.

HEQUET, V.; GONZALEZ, C.; LE CLOIREC, P. Photochemical processes for atrazine degradation: methodological approach, *Water Research*, v. 35, p. 4253-4260, p. 2001.

HOUOT S.; TOPP E.; ABDELLAH Y.; SOULAS G. Dependence of accelerated degradation of atrazine on soil pH in French and Canadian soils. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 32, p. 615-625, 2000.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO); Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008, 2007. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_02.pdf>. Acesso em 10 outubro de 2017.

IUPAC. Commission on analytical nomenclature, recommendations in evaluation capabilities, *Pure and Applied Chemistry*, v. 67, p. 1699-1723, 1995

JABLONOWSKI, N.D., KRUTZ, J.L., MARTINAZZO, R., ZAJKOSKA, P., HAMACHER, G., BORCHARD, N. AND BURAUUEL, P. Transfer of atrazine degradation capability to mineralize aged ¹⁴C-labeled atrazine residues in soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 61, p. 6161-6166, 2013.

JACOMINI, A.; BONATO, S.; EUSTÁQUIO, W. HPLC Method for the Analysis of Atrazine in Freshwater Bivalves. *Journal of liquid chromatography & related technologies*, v. 26, p. 1885-1894, 2003.

KASSINOS, D.; CONSTANTINO, M.; VARNAVA, N.; PAPADOPOULOS, A.; VLACHOS, S.; MANTZAVINOS, D. Oxidation of pesticides in water by Fenton and photo-Fenton reactions. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, V. 11, 246–253, 2008.

KASSINOS, D.; VARNAVA N.; MICHAEL C.; PIERA P. Homogeneous oxidation of aqueous solutions of atrazine and fenitrothion through dark and photo-Fenton reactions. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, v. 11, p. 866-872. 2009.

LING, T.; WANG, Z.; XU, M.; GAO, Y. Sorption of dissolved organic matter and its effects on the atrazine sorption on soils. *Journal of Environmental Sciences*, v. 17, p. 478-48, 2005.

MA, L.; SELIM H.M. Atrazine retention and transport in soils. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 145, p. 129-173, 1996.

MALPASS, G.; MIWA, D.; MACHADO, S.; OLIVI, P.; MOTHEO, A. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA electrode. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, 565-572, 2006.

MARISTELA, F.; GILCÉLIA, A.; CAIO, C.; PATRICIO, G.; ZAMORA, P.; GRASSI, T.; ABATE, G. Extraction Method for the Determination of Atrazine, Deethylatrazine, and Deisopropylatrazine in Agricultural Soil Using Factorial Design. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 24, p. 483-491, 2013.

MCMURRAY, T.; DUNLP, P.; BYRNE, J. The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 182, p. 43-51, 2006.

MIN, G.; WANG, S.; ZHU, H.; FANG, G.; ZHANG, Y. Multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbents for determination of atrazine and its principal metabolites in water and soil samples by gas chromatography-mass spectrometry. *Science of the total environment*, v. 396, p.79-85, 2008.

NOGUEIRA, R.; OLIVEIRA, R.; PATERLINI, W. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta* v. 66, p. 86-91, 2005.

OLIVEROS, G.; PAEZ, E.; ORTEGA, F.; FERRONATO, C.; CHOVELON, J. Degradation of atrazine using metalloporphyrins supported on TiO₂ under visible light irradiation, *Applied Catalysis*, v. 89, p. 448-454, 2009.

OLIVIER, A.; CHRISTOPHE, R.; LENA, R.; HARTD, J.; JARVISA, P., JITKA, M.; PARSONSA, S.; JEFFERSONA, B. Evaluation of a UV-light emitting diodes unit for the removal of micropollutants in water for low energy advanced oxidation processes. *Chemosphere*, v. 92, p. 745-751, 2012.

PETROVIC, M.; DE ALDA, L.; DIAZ, S.; POSTIGO, C.; RADJENOVIC, J.; GROS, M.; BARCELO, D. Fate and removal of pharmaceuticals and illicit drugs in conventional and membrane bioreactor wastewater treatment plants and by riverbank filtration. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 367, p. 3979-4003, 2009.

PIGNATELLO, J. Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. *Environmental Science & Technology*, v. 26, p. 944-951, 1992.

PIGNATELLO, J.; LIU, D.; HUSTON, P. Evidence for an Additional Oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction. *Environmental Science & Technology*, v. 33, p. 1832-1839, 1999.

RIEGER R. et al. Induction of chromatid aberrations by TEM and maleic hydrazide is differently affected by pretreatment of Vicia Faba root-tip meristems with methyl iodide. *Mutation Research*, v. 208, p.101-104, 1998.

RODRÍGUEZ, C.; FERNANDES, J.; TAVARES, P.; MARCO, S.; PERES, A. Treatment of crystallized-fruit wastewater by UV-A LED photo-Fenton and coagulation efloculation. *Chemosphere*, v. 145, p. 351-359, 2016.

SANCHEZ, L.; DOMENECH, X.; CASADO, J.; PERAL, J. Solar activated ozonation of phenol and malic acid. *Chemosphere*, v. 50, p. 1085-1093, 2003.

SARI H.; MIKA E.; Ultraviolet light emitting diodes and hydrogen peroxide in the photodegradation of aqueous phenol. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, p. 1530-1534, 2009.

SHIE, JE.; LEE, C.; CHIOU, C.; CHANGA, C.; CHANG, C.; CHANG, C. Photodegradation kinetics of formaldehyde using light sources of UV-A, UV-C and UV-LED in the presence of composed silver titanium oxide photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, v. 155, p. 164-172, 2008.

SPADOTTO, C.; GOMES, F.; LUCHINI, C.; ANDÉA, M. Monitoramento de risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações. Jaguariúna: Embrapa *Meio Ambiente*, v. 29, p. 42, 2004.

TAYADE, R.; NATARAJAN, T.; BAJAJ, H. Photocatalytic degradation of methylene blue dye using ultraviolet light emitting diodes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, p. 10262-10267, 2009.

TAYADE, R.; SUROLIYA, P.; KULKARNI, R; JASRA, R. Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO₂, *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 8, p. 455-462, 2007.

THUSWOHL, M. Reporte Brasil, Transgênicos e agrotóxicos: uma combinação letal Disponível em: <<http://reporterbrasil.org.br/2013/11/transgenicos-e-agrotoxicos-uma-combinacao-letal/>> Acesso em: 15 Dezembro 2017.

VILHUNEN, S.; SARKKA, H.; SILLANPA, M. Ultraviolet light-emitting diodes in water disinfection, *Environmental Science and Pollution Research*, v. 16, p. 439-442, 2009.

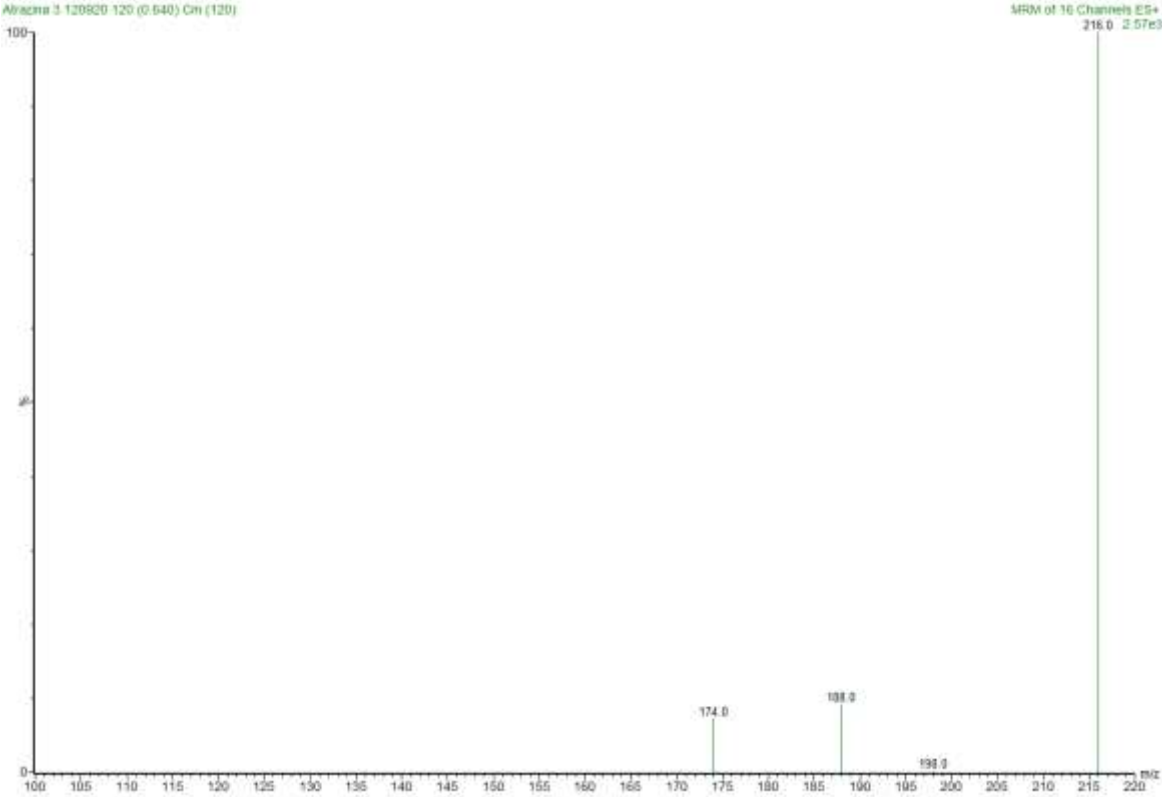
WENGRAITIS, S.; MCCUBBIN, P.; WADE, M.; BIGGS, T.; HALL, S.; WILLIAMS, L.; ZULICH, A. Pulsed UV-C disinfection of *Escherichia coli* with Light Emitting Diodes, emitted at various repetition rates and duty cycles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 89, p. 127-131, 2013.

WHO Guidelines for Drinking-water Quality, Atrazine and Its Metabolites in Drinking-water, WHO/HSE/WSH/10.01/11. 2011. Disponível em http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/antrazine.pdf Acesso em: 20 Dezembro 2017.

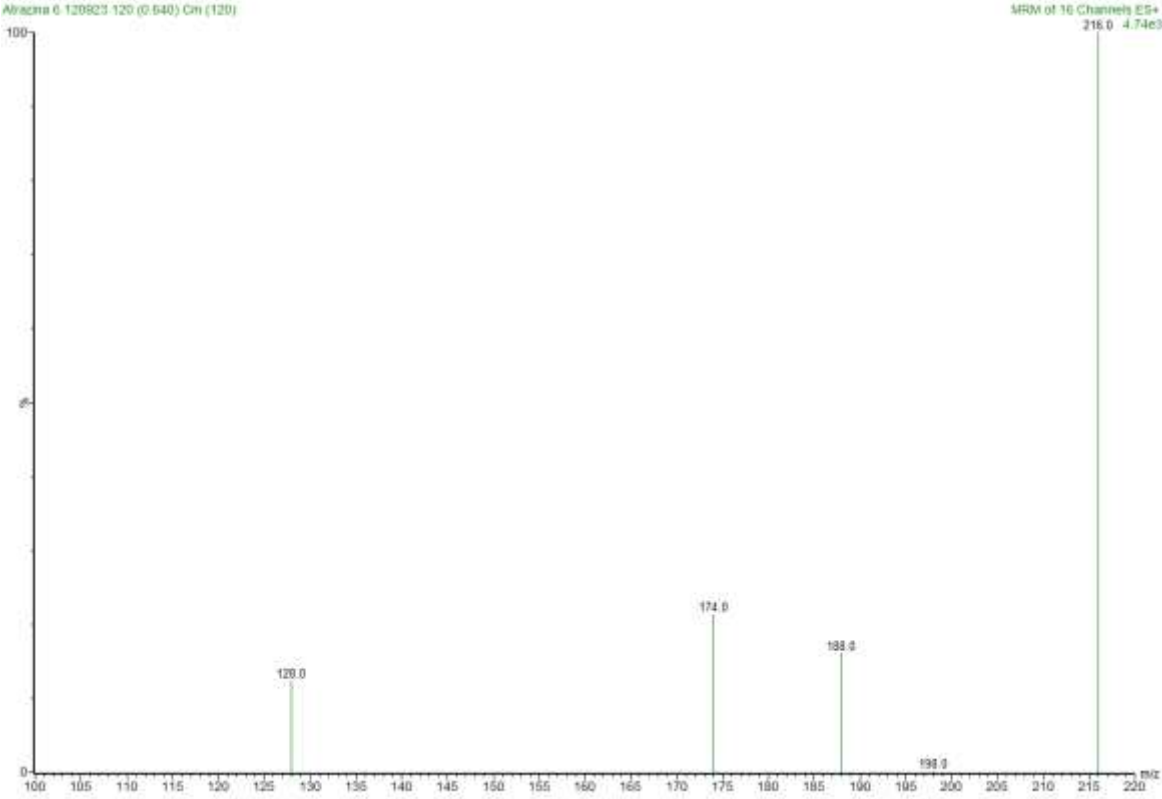
ANEXO A. CROMATOGRAMAS UPLC-MS OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM 240 MINUTOS REFERENTE AO TEMPO 0



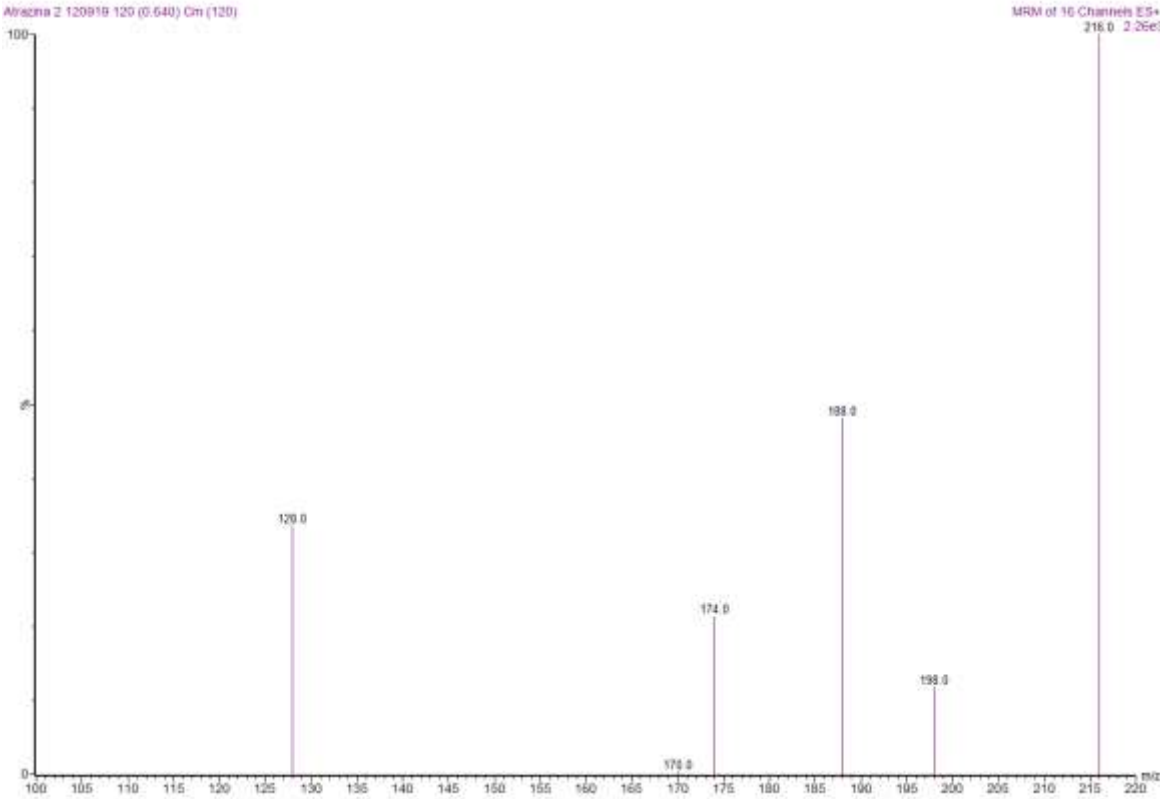
ANEXO B. CROMATOGRAMAS UPLC-MS OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM 240 MINUTOS REFERENTE AO TEMPO 10



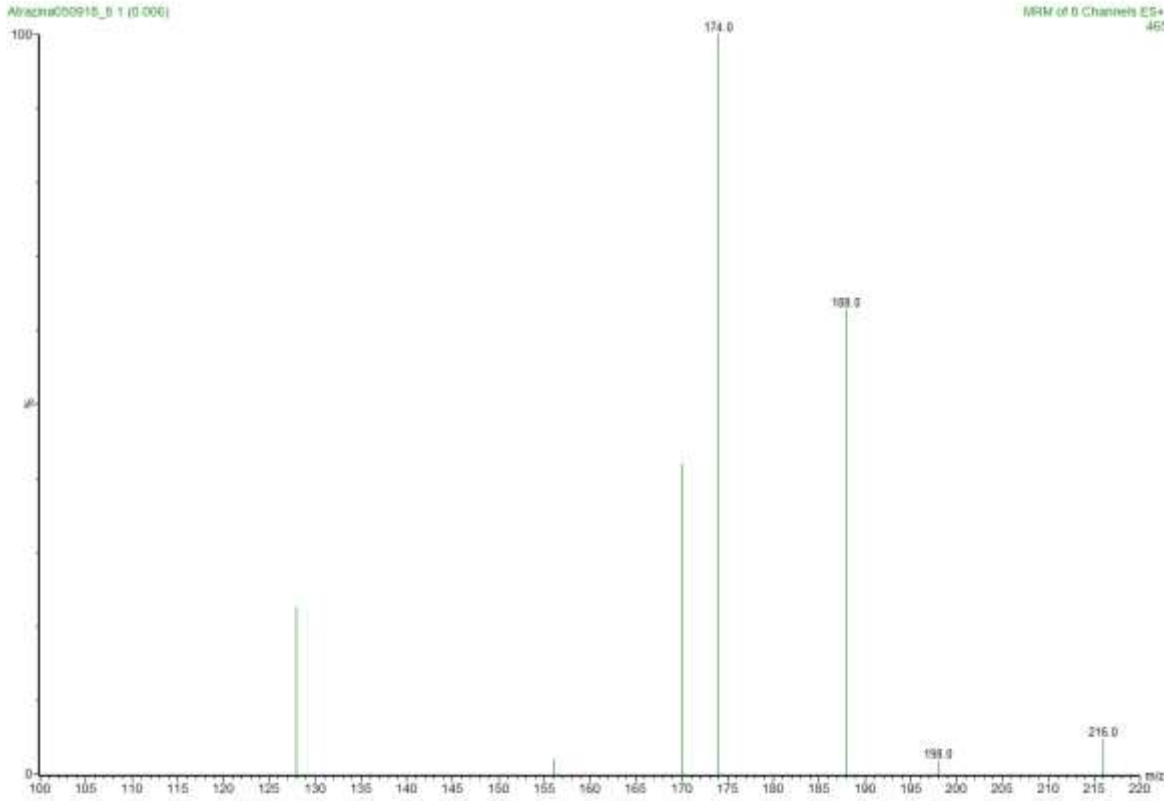
ANEXO C. CROMATOGRAMAS UPLC-MS OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM 240 MINUTOS REFERENTE AO TEMPO 20



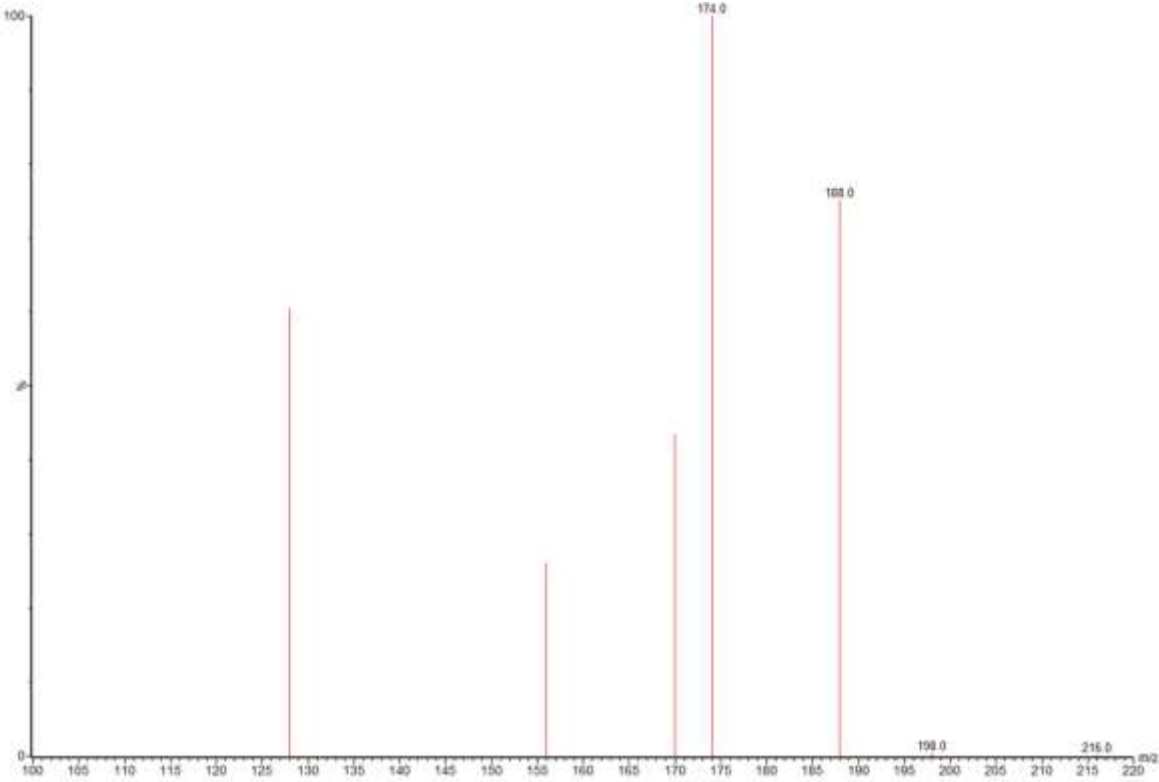
ANEXO D. CROMATOGRAMAS UPLC-MS OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM 240 MINUTOS REFERENTE AO TEMPO 30



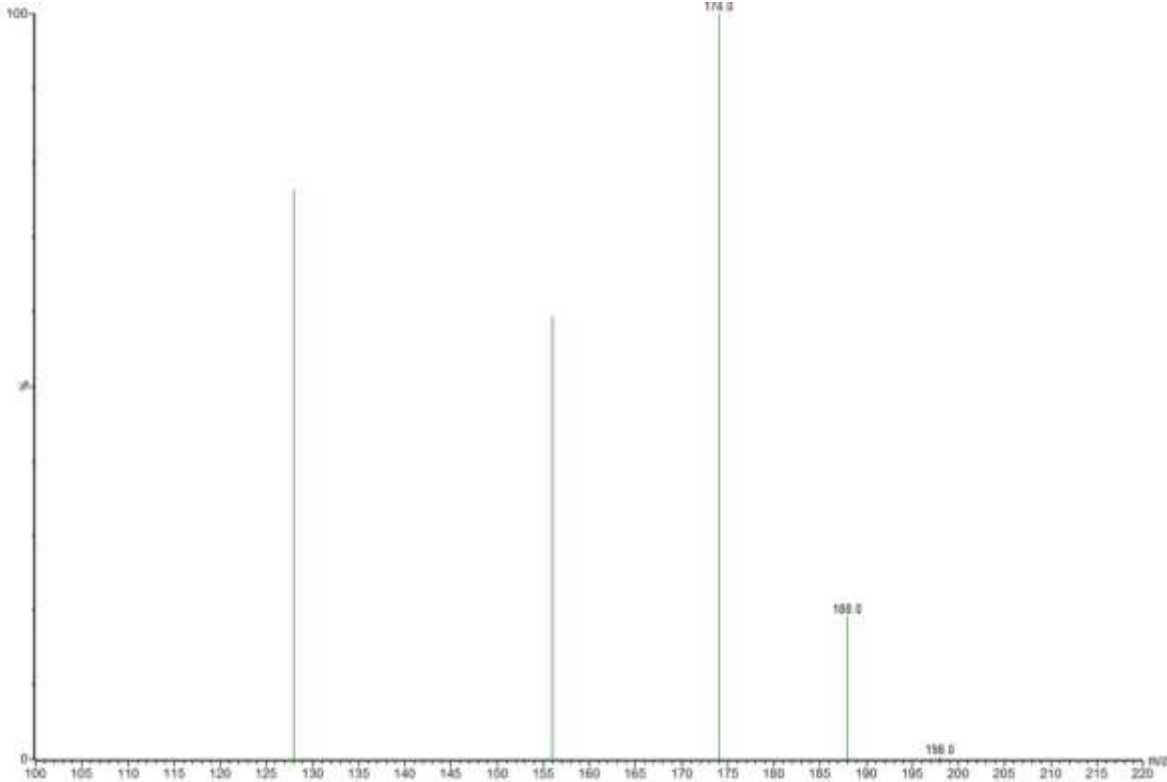
ANEXO E. CROMATOGRAMAS UPLC-MS OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM 240 MINUTOS REFERENTE AO TEMPO 60



ANEXO F. CROMATOGRAMAS UPLC-MS OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM 240 MINUTOS REFERENTE AO TEMPO 120



ANEXO G. CROMATOGRAMAS UPLC-MS OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM 240 MINUTOS REFERENTE AO TEMPO 240



ANEXO H. POSSÍVEL MECANISMO DE DEGRADAÇÃO OBTIDO NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM 240 MINUTOS

