

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

AILTON JOSÉ MOREIRA

*Emprego de diferentes energias em conjunto com nano-
materiais para degradação de Atrazina*

POÇOS DE CALDAS /MG

2015

AILTON JOSÉ MOREIRA

**Emprego de diferentes energias em conjunto com nano-materiais para
degradação de Atrazina**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia Ambiental.

Área de concentração: Monitoramento Ambiental
Orientador: Prof. Dr. Gian Paulo Giovanni Freschi

POÇOS DE CALDAS / MG

2015

M838e Moreira, Ailton José.

Emprego de diferentes energias em conjunto com nano-materiais para degradação de Atrazina / Ailton José Moreira. – Poços de Caldas, 2015.

98 f. -

Orientador: Gian Paulo Giovanni Freschi.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2015.

Bibliografia.

1. Águas residuais – Purificação – Oxidação. 2. Nanopartículas. 3. Fotocatálise. 4. Atrazina. I. Freschi, Gian Paulo Giovanni. II. Título.

CDD: 628.162

AILTON JOSÉ MOREIRA

**EMPREGO DE DIFERENTES ENERGIAS EM CONJUNTO COM
NANO-MATERIAIS PARA DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia Ambiental, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia Ambiental.

Aprovada em: 06 de Julho de 2015.



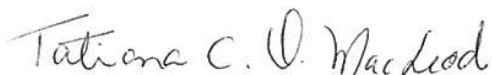
Prof (a) Dr (a). Gian Paulo Giovanni Freschi (Orientador)

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – ICT / UNIFAL



Prof (a) Dr (a). Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Instituição: Universidade Estadual Paulista – IQ / UNESP



Prof (a) Dr (a). Tatiana Cristina de Oliveira Mac Leod

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – ICT / UNIFAL

Dedico este trabalho a minha esposa, meus filhos e aos meus pais, fontes de inspiração e persistência.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por ter me dado forças para continuar mesmo quando tudo parecia impossível, e principalmente por ter colocado em meu caminho pessoas maravilhosas que tanto me auxiliaram.

A minha esposa Dileide e meus filhos Raul, Eduardo e Laura, que tanto amo, os quais são minha fonte de inspiração para jamais desistir de buscar novas conquistas e superar novos desafios, esse momento é nosso meus amores.

Ao meu pai e minha mãe por sempre terem se dedicado ao máximo para fornecer a mim e meus irmãos as condições necessárias para nossa formação. Aos meus irmãos João Paulo, Andréia, Gisele, Amilson e todos meus familiares, pelos momentos de alegria vivenciados durante este período.

Aos meu avós maternos Helena e Aparecido, que mesmo não estando entre nós foram espelhos de força, dedicação e superação.

A minha sogra Maria, que considero minha segunda mãe por tantas vezes ter auxiliado a mim e a minha família em inúmeros momentos de dificuldades.

Ao professor Gian pela orientação, a amizade, ao apoio e principalmente, pelos ensinamentos, paciência, dedicação e parceria durante a execução deste projeto, tenho você como exemplo de bom profissional, pois me fez ver que a simplicidade da ciência está em nossa dedicação.

Aos meus companheiros de LAEQ, Bianca, Luana, André, Letícia e Larissa, pelo companheirismo na execução dos trabalhos práticos inacabáveis.

As professoras Dr^a Tânia Giraldi e Dr^a Tatiana Mac Leod e o professor Dr^o Ghunter Brucha pelo auxílio na execução dos trabalhos, os quais contribuíram com ensinamentos, disponibilização de materiais, equipamentos e espaço físico, além da parceria para execução de novos projetos.

A UNIFAL e todos os seus funcionários, em especial os técnicos Cristiano, Aline e Talita, e ao PPGCEA pela infraestrutura, equipamentos e por consentirem para que pudesse realizar todas as atividades desse curso.

Ao SENAI CTSA de Poços de Caldas – MG, por contribuir em todos os aspectos para que pudesse buscar uma melhor qualificação.

A FAPEMIG, Capes e CNPq pelo apoio financeiro na compra de materiais.

E a todos aqueles que de uma forma ou de outra me ajudaram a terminar esse estudo.

*“SEM SONHOS A VIDA NÃO TEM BRILHO. SEM METAS, OS SONHOS
NÃO TEM ALICERCES. SEM PRIORIDADES, OS SONHOS NÃO
SE TORNAM REAIS”.*

(AUGUSTO CURY

RESUMO

Atrazina 5 mg L⁻¹ foi submetida a ensaios fotolíticos utilizando as radiações ultravioleta (UV), microondas (MW), ultrassom (US), MW-UV, US-UV, apresentando remoção de 60% (120 min – UV), 40% (3 min – MW), 2% (80 min – US), 67% (120 min – US-UV) e 87% (4 min – MW-UV) evidenciando que a junção de energias atua de modo otimizar o processo de degradação da atrazina. Após os processos fotolíticos, as amostras foram submetidas à varredura de comprimento de onda no intervalo de 190 a 300 nm, onde os gráficos de varredura espectral explicitaram a degradação do composto original (Atrazina). Estudos fotolíticos utilizando as energias microondas e ultravioleta associadas foram executados para soluções contendo diferentes valores de pH, onde as amostras irradiadas demonstraram que em pH=8,37 a degradação foi mais eficiente, apresentando variação de 10% de eficiência entre o pH=5,14 e o pH=8,37. O tempo de radiação apresentou degradação significativamente rápida até o valor de 90 segundos de exposição, sendo que após este intervalo (0 a 90), a degradação apresenta-se menos acentuada. Para o monitoramento dos produtos resultantes dos processos de degradação, desenvolveu-se um método de separação e determinação de atrazina e 7 (sete) de seus produtos de degradação, onde após vários ensaios, chegou-se as condições ideais de separação, que são, vazão de fase móvel constante de 1mL.min⁻¹, temperatura controlada a 25°C, fase móvel composta por tampão pH=7,0 (19,5 mmol L⁻¹ KH₂PO₄ / 30,5 mmol L⁻¹ K₂HPO₄) e acetonitrila (Grau HPLC), sendo utilizado o sistema em modo gradiente com as seguintes condições: de 0 a 3 min (100% tampão PO₄³⁻/0% ACN), de 3 a 10 min (80% tampão PO₄³⁻/20% ACN), de 10 a 20 min (30% tampão PO₄³⁻/70% ACN) e de 20 a 25 min (10% tampão PO₄³⁻/90% ACN), permitindo deste modo a determinação dos respectivos tempos de retenção (minutos) para os compostos DEDIHAT (2,5 min), DIHAT (9,17 min), DEDIAT (9,3 min), DEHAT (10,7 min), DIAT (14,6 min), HAT (15,5 min), DEAT (16,6 min) e ATZ (20,9 min) empregando a detecção no comprimento de onda de 221nm.

Palavras chaves: Energias. Processos Oxidativos Avançados. Fotólise. Fotocatálise.

ABSTRACT

Atrazine 5 mg L⁻¹ was subjected to photolytic assays using ultraviolet radiation (UV), microwave (MW), ultrasound (US), MW-UV, UV-US, with removal of 60% (120 min - UV) 40% (3 min - MW), 2% (80 min - US), 67% (120 min - US / UV) and 87% (4 min - MW / UV) showing that the addition of energy acts in order to optimize the process of degradation of atrazine. After photolytic processes, the samples were subjected to wavelength sweep in the range of 190 to 300nm, where the graphics made explicit spectral scan degradation of the parent compound (Atrazine). Photolytic studies using the microwave and ultraviolet energy associated were performed for solutions containing different pHs, where the irradiated samples demonstrated that at pH = 8.37 degradation was more efficient, with 10% variation in efficiency between pH = 5.14 and pH = 8.37. The radiation time showed significantly degrade rapidly to the value of 90 seconds of exposure, and after this interval (0 to 90 sec), degradation has become less pronounced. For the monitoring of products resulting from degradation processes, developed a method of separation and determination of Atrazine and seven (7) of its metabolites, which after several trials, was reached optimal conditions of separation, which are flow constant mobile phase 1mL.min⁻¹, controlled 25 ° C, mobile phase consisting of pH 7.0 buffer (19,5 mmol L⁻¹ KH₂PO₄ / 30,5 mmol L⁻¹ KH₂PO₄) and acetonitrile (HPLC grade) the system being used in gradient mode with the following conditions: 0 to 3 min (100% Buffer PO₄³⁻ / 0% ACN) from 3 to 10 min (80% PO₄³⁻ buffer / 20% ACN), 10 to 20 min (30 % PO₄³⁻ buffer / 70% ACN), and 20 to 25 min (10% PO₄³⁻- buffer / 90% ACN), thereby permitting determination of their retention times (minutes) for the compounds DEDIHAT (2.5 min), DIHAT (9.17 min) DEDIAT (9.3 min) DEHAT (10.7 min) DIAT (14.6 min), HAT (15.5 min), DEAT (16.6 min) and ASW (20.9 min) using detection at a wavelength of 221nm.

Keywords: Energies. Advanced Oxidation Processes. Photolysis. Photocatalysis.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Propriedades físico-químicas do herbicida Atrazina.....	25
Tabela 2	- Produtos de degradação da atrazina e estrutura molecular.....	27
Tabela 3	- Agentes Oxidantes e seus potenciais padrão de redução.....	28
Tabela 4	- Sistemas utilizados em Processos Oxidativos Avançados.....	29
Tabela 5	- Condições cromatográficas para os testes de separação.....	53
Tabela 6	- Condições fotolíticas avaliadas na degradação da Atrazina.....	57
Tabela 7	- Comprimento de onda analítico para Atrazina e seus produtos de degradação.....	62
Tabela 8	- Condição gradiente para separação da atrazina e 7 (sete) de seus produtos de degradação, em vazão de $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperatura controlada de 25°C	65
Tabela 9	- Tempos de retenção para atrazina e produtos de degradação.....	67
Tabela 10	- Influência do pH na eficiência da degradação da Atrazina 5 mgL^{-1} quando submetida a fotólise MW-UV por período de 2 minutos.....	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Fórmula estrutural da Atrazina. Fonte :USEPA, 2007.....	24
Figura 2	- Número de publicação sobre os diferentes tipos de Processos Oxidativos Avançados até 2012. Fonte: MACHULEK JR, 2013.....	30
Figura 3	- Algumas aplicações tecnológicas da radiação UV/Vis. Fonte: Adaptado de OPPENLÄNDER, 2003.....	32
Figura 4	- Mecanismo de Fotólise direta. Fonte: DOS SANTOS, 2007.....	32
Figura 5	- Mecanismo fotocatalítico Fonte: Adaptado de LUAN, 2010.....	33
Figura 6	- Mecanismo de ação fotocatalítica do composto de Grafeno dopado com TiO ₂ /SiO ₂ . Fonte: LI, 2013.....	35
Figura 7	- Lâmpada Hg-LED acionada por microondas. Fonte: Do autor.....	37
Figura 8	- Mecanismo de funcionamento da lâmpada Hg-EDL. Fonte: Adaptado de CÍRKVA, 2011.....	38
Figura 9	- Representação esquemática do crescimento e implosão de bolha de cavitação. Fonte: LENTACKER, 2009.....	39
Figura 10	- Influência da inserção da energia ultrassônica no processo fotocatalítico UV/TiO ₂ . Fonte: Adaptado de BIANCHI, 2006.....	40
Figura 11	- Reatores descontínuos utilizados em ensaios laboratoriais nos testes de degradação de poluentes através das energias US, US-UV, US-UV-Catalisadores. Fonte: GOGATE, 2008.....	41
Figura 12	- Mecanismo de degradação da atrazina através da sonofotólise. Fonte: XU, 2014.....	41
Figura 13	- Mecanismos das reações de hidrólise da Atrazina. Fonte: Adaptado de LI, 2014.....	43
Figura 14	- Mecanismo de degradação de atrazina através do processo assistido em microondas. Fonte: HU,2012.....	44
Figura 15	- Espectrofotometro HACH DR 5000. Fonte: CD instalação HACH.....	48
Figura 16	- Cromatografo Líquido de Alta Eficiência (CLAE) empregado no estudo. Fonte: Do autor.....	49
Figura 17	- Camara UV para ensaios fotolíticos e fotocatalíticos na região UV – C. Fonte: Do autor.....	49
Figura 18	- Aparelho microondas para ensaios fotolíticos e fotocatalíticos na	

	região Microondas. Fonte: Do autor.....	50
Figura 19	- Aparelho microondas e lâmpada Hg-EDL para ensaios fotolíticos e fotocatalíticos na região Microondas/UV. Fonte:Do autor.....	50
Figura 20	- Banho ultrassônico <i>Unique</i> USC 700. Fonte:Do autor.....	51
Figura 21	- Síntese do ZnO e seus tratamentos térmicos: a) Solução inicial b) Resina Polimérica c) Primeiro tratamento térmico d) Segundo tratamento térmico. Fonte: Do autor.....	55
Figura 22	- Fluxograma da síntese do pó do ZnO pelo método de Pechini. Fonte: Do Autor.....	55
Figura 23	- Procedimento de degradação e análise da atrazina em diferentes sistemas de degradação. Fonte: Do autor.....	58
Figura 24	- Centrífuga Nova Técnica NT 810 Fonte: Do autor.....	59
Figura 25	- Vista superior das posições monitoradas do banho ultrassônico. Fonte: Do autor.....	60
Figura 26	- Identificação de comprimento de onda analítico da das soluções aquosas de Atrazina e produtos de degradação a 1mg.L ⁻¹ . Fonte: Do autor.....	62
Figura 27	- Cromatograma de testes de separação da atrazina e seus produtos de degradação. Fonte: Do autor.....	64
Figura 28	- Cromatogramas obtidos nos testes de desenvolvimento de metodologia para separação de ATZ, DEAT, DIAT, DEDIAT, HAT, DEHAT, DIHAT, DEDIHAT em solução aquosa a 2mg.L ⁻¹ com modo de eluição gradiente de 0 a 3min, 0% (ACN)/100% Tampão PO ₄ ³⁻ (pH=7), 3 a 10min. 20% (ACN)/80% Tampão PO ₄ ³⁻ (pH=7), 10 a 20min, 70% (ACN)/30% Tampão PO ₄ ³⁻ (pH=7), 20 a 25min, 90% (ACN)/10% Tampão PO ₄ ³⁻ (pH=7) com detecção a 221nm. Fonte: Do autor.....	66
Figura 29	- Difratoograma de raios-X para amostras de ZnO. Fonte: Do autor.....	68
Figura 30	- Espectro de absorção molecular (A) e razão de degradação de Atrazina 5mg.L ⁻¹ (B) para o processo fotolítico empregando energia UV. Fonte: Do autor.....	69
Figura 31	- Espectro de absorção molecular (A) e razão de degradação de Atrazina 5mg.L ⁻¹ (B) para o processo fotolítico empregando radiação MW. Fonte: Do autor.....	70

Figura 32	- Monitoramento da ação de energia ultrassônica em diferentes posições de banho ultrassônico em comprimento de onda de 352nm. Fonte: Do autor.....	71
Figura 33	- Espectro de absorção molecular (A) e razão de degradação de Atrazina 5mg.L ⁻¹ (B) para o processo fotolítico empregando energia ultrassônica. Fonte: Do autor.....	72
Figura 34	- Espectro de absorção molecular (A) e razão de degradação de Atrazina 5mg.L ⁻¹ (B) para o processo fotolítico empregando as associação de energias (US-UV). Fonte: Do autor.....	73
Figura 35	- Espectro de absorção molecular (A) e razão de degradação de Atrazina 5mg.L ⁻¹ (B) para o processo fotolítico empregando as associação de energias (MW-UV). Fonte: Do autor.....	74
Figura 36	- Degradação proporcional de atrazina 5mg.L ⁻¹ empregando diferentes energias. Fonte: Do autor.....	75
Figura 37	- Espectros de absorção molecular durante a Fotólise MW-UV da Atrazina 5mg.L ⁻¹ . Fonte: Do autor.....	76
Figura 38	- Mecanismo de degradação da Atrazina através do processo fotolítico MW-UV (não conclusivo). Fonte: Do autor.....	77
Figura 39	- Resultados de varredura de comprimento de onda (A) e comprimento de onda fixo em 221nm (B) obtidos em estudo da dose (g.L ⁻¹) de ZnO para o processo fotocatalítico UV com tempo de exposição de 30 min. Fonte: Do autor.....	79
Figura 40	- Resultados de varredura de comprimento de onda (A) e comprimento de onda fixo em 221nm (B) obtidos em estudo da influência da massa de TiO ₂ para o processo fotocatalítico UV com tempo de exposição de 30 min. Fonte: Do autor.....	79
Figura 41	- Influência do pH (A) e do tempo (B) no processo fotolítico da Atrazina 5mg.L ⁻¹ em radiação MW-UV. Fonte: Do autor.....	81
Figura 42	- Comparação entre os processos fotolíticos e fotocatalíticos utilizando ZnO 1g.L ⁻¹ utilizando as radiações UV (A), MW-UV (B) e MW (C). Fonte: Do autor.....	82
Figura 43	- Mecanismo de recombinação interna do ZnO e consequente inatividade catalítica de degradação da Atrazina. Fonte: Do autor.....	83

Figura 44	- Cromatogramas obtidos após processo fotolítico utilizando a radiação UV. Fonte: Do autor.....	85
Figura 45	- Fotólise da água pela radiação UV e hidroxilação do carbono halogenado da Atrazina. Fonte: Do autor.....	84
Figura 46	- Cromatogramas obtidos após processo fotolítico utilizando a radiação MW-UV. Fonte: Do autor.....	88
Figura 47	- Rota de degradação da Atrazina através da Fotólise MW-UV. Fonte: Do autor.....	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
Abs.	Absorbância
ACN	Acetonitrila
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOP	Do inglês, Advanced Oxidation Processes
AOT	Do inglês, Advanced Oxidation Technologies
ATZ	Atrazina, tradução do inglês Atrazine
c	Velocidade da luz
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CB	Banda de Condução, do inglês Conduction Band
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CNPQ	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DEAT	Atrazina Desetil, do inglês Desethyl Atrazine
DEDIAT	Atrazina Desetil Desisopropil, do inglês Desethyl Desisopropyl Atrazine
DEDIHAT	Desetil Desisopropil Hidroxiatrazina, do inglês Desethyl Desisopropyl Hidroxiatrazine
DEHAT	Desetil Hidroxiatrazina, do inglês Desethyl Hydroxyatrazine
DIAT	Atrazina Desisopropil, do inglês Desisopropyl Atrazine
DIHAT	Desisopropil Hidroxiatrazina, do inglês Desisopropyl Hydroxyatrazine
DP	Produto de Degradação, do inglês Degraded Product
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DT ₅₀	Meia Vida
E	Energia
E _g	Energia de Band Gap
EPA	Do inglês Environmental Protection Agency
FAPEMIG	Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais
h	Constante de Planck
HAT / HA	Hidroxiatrazina, do inglês Hydroxy Atrazine
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
IA	Ingrediente Ativo

K_{oc}	Coeficiente de adsorção a matéria orgânica
LAEQ	Laboratório de Análise e Especificação Química
LC/MS	Do inglês Liquid Chromatography / Mass Spectrometer
LED	Diodo Emissor de Luz, do inglês Light Emitting Diode
MeOH	Metanol
MW	Radiação Microondas, do inglês Microwave
OC	Composto Orgânico, do inglês Organic Compound
Pa	Pascal
POA	Processos Oxidativos Avançados
PPGCEA	Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia Ambiental
SENAI CTSA	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – Centro Tecnológico do Setor Alimentício
TOC	Carbono Orgânico Total, tradução do inglês Total Organic Carbon
UNIFAL	Universidade Federal de Alfenas
US	Ultrassom
USEPA	Do inglês United States Environmental Protection Agency
UV	Ultra Violeta
VB	Banda de Valência, do inglês Valence Band
VIS	Visível
VMP	Valor Máximo Permitido
ν	Frequência
λ	Comprimento de Onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	Poluição Ambiental.....	19
2.1.1	Defensivos Agrícolas e Resíduos Industriais.....	20
2.1.2	Monitoramento Ambiental.....	21
2.1.3	Atrazina, meio ambiente e saúde.....	23
2.2	Processos Oxidativos Avançados.....	26
2.2.1	Fotoquímica.....	31
2.2.2	Processos Fotolíticos e Fotocatalíticos.....	32
2.2.3	Novas tendências em POA.....	36
2.2.4	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência e monitoramento de produtos de degradação.z42	
2.3	Justificativa.....	45
3	OBJETIVOS.....	47
3.1	Objetivos Gerais.....	47
3.2	Objetivos Específicos.....	47
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4.1	Instrumentação.....	48
4.2	Reagentes.....	51
4.3	Monitoramento de atrazina e produtos de degradação empregando espectrofotometria molecular.....	52
4.4	Desenvolvimento de metodologia analítica para análise de atrazina e produtos de degradação utilizando HPLC com detector UV/Visível.....	53
4.5	Síntese e caracterização do catalisador ZnO.....	54
4.5.1	Técnicas de caracterização.....	56

4.6	Avaliação dos processos fotolíticos e fotocatalíticos para a degradação de atrazina...	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1	Desenvolvimento de método para a identificação e quantificação de atrazina e seus produtos de degradação.	61
5.1.1	Medidas espectrofotométricas.	61
5.1.2	Desenvolvimento de método para a identificação e quantificação de atrazina e seus produtos de degradação.	63
5.2	Síntese e caracterização do ZnO por difração de Raios-X.	68
5.3	Estudo fotolítico para a degradação da atrazina empregando diferentes energias.	69
5.3.1	Degradação fotolítica empregando a radiação UV.	69
5.3.2	Degradação fotolítica empregando radiação MW.	70
5.3.3	Degradação fotolítica empregando energia US.	71
5.3.4	Degradação fotolítica empregando a associação de energias (US-UV).	73
5.3.5	Degradação fotolítica empregando a associação de energias (MW-UV).	74
5.3.6	Avaliação das diferentes energias no processo de degradação fotolítica da atrazina.	75
5.3.8	Estudo do pH e do tempo frente ao processo fotolítico MW-UV.	80
5.3.9	Degradação fotocatalítica da atrazina utilizando-se ZnO.	82
5.4	Avaliação da degradação e produtos de degradação por CLAE- UV/Visível.	83
5.4.1	Possível mecanismo de degradação da atrazina após fotólise UV.	83
5.4.2	Possível mecanismo de degradação da atrazina após Fotólise MW-UV.	86
6	Conclusões.	89
	<u>Referências</u>	90

1 INTRODUÇÃO

Defensivos agrícolas tem sido alvo de inúmeros estudos devido à sua agressividade à saúde e ao meio ambiente quando utilizados indiscriminadamente, pois podem causar contaminação do solo, do ar, alimentos e água. A Atrazina é um herbicida que pode causar contaminação das águas por lixiviação em função de sua capacidade de sorção e adsorção nos diferentes tipos de solos. Sua capacidade de sorção e adsorção está vinculada a inúmeros fatores, que podem ser ambientais e físico-químicos.^{1,2} O tempo de persistência da Atrazina no ambiente pode ser acima de seis meses para águas superficiais e subterrâneas, e de 14 a 109 dias para o solo, embora em alguns tipos de solos possa persistir por até pelo menos quatro anos. Dissipa-se no ambiente através do ar (como partículas suspensas), águas superficiais e subterrâneas, e pode se acumular nos solos e sedimentos.³ Em função do tempo de persistência e seus riscos à saúde e ao meio ambiente, alguns estudos tem buscado processos mais rápidos e eficientes para degradação do respectivo herbicida.

Um dos processos que vem sendo amplamente estudado para a degradação de compostos químicos altamente tóxicos e persistentes é a oxidação química, que ocorre quando elétrons são removidos de uma substância através da utilização de agentes oxidantes, podendo deste modo degradar a substância original a outros intermediários menos tóxicos.⁴ Muitos estudos voltados para a degradação de agentes poluentes persistentes, tem sua principal abordagem voltada aos Processos Oxidativos Avançados (POA), uma vez que os processos de tratamento convencional, não apresentam potencial para remoção destes contaminantes.⁵ Dentre as técnicas utilizadas nos POA, destacam-se os sistemas/processos fotolíticos e fotocatalíticos, uma vez que a interação entre energia (provinda dos diferentes tipos de radiações eletromagnéticas) e matéria pode resultar no desencadeamento de reações químicas, em especial a oxidação fotolítica ou fotocatalítica.⁶

Os POA em estudo, que buscam a oxidação de compostos sem o uso de radiação eletromagnética, apresentam a necessidade de inserção de agentes químicos oxidantes junto ao sistema, destacando-se os peróxidos, íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, ozônio e demais compostos oxidantes, o que pode propiciar maior potencialidade de formação de intermediários inconvenientes, além da necessidade de remoção de resíduos a serem tratados ao final do processo, como por exemplo, remoção de ferro do sistema quando utiliza-se o íon $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Para os processos fotolíticos, onde se avalia a capacidade que os diferentes tipos de radiação possuem em oxidar a matéria orgânica, destaca-se a conveniência de não inserção de compostos químicos oxidantes no processo, sendo que todas as substâncias formadas provêm das etapas de oxidação do agente contaminante, que podem ser totalmente mineralizadas a compostos não tóxicos, como gás carbônico, água, gás nitrogênio, dentre outros. Dentro desta perspectiva, vale salientar a importância em avaliar o tempo e a eficiência dos tipos de radiações, sendo que as associações entre diferentes tipos de energia podem potencializar os processos de oxidação, diminuindo o tempo necessário para degradação do agente contaminante, assim como mineralizando totalmente os possíveis intermediários que podem ser formados no decorrer das etapas de degradação.

Os processos fotolíticos podem ser melhorados com a inserção de semicondutores particulados ao sistema, e neste aspecto adentram-se aos processos conhecidos como fotocatalíticos, onde os semicondutores atuam como catalisadores na degradação dos respectivos poluentes. A junção de semicondutores a diferentes tipos de radiação permitem a excitação eletrônica na superfície dos mesmos⁶, acelerando os processos de formação de radicais altamente oxidantes, e estes procedimentos podem ser melhorados com estudos sobre a utilização de diferentes semicondutores, diferentes radiações eletromagnéticas (energia) e em especial a associação de diferentes energias aos mais variados semicondutores.

É importante salientar que quando utiliza-se semicondutores nanoparticulados, o inconveniente da presença de íons solúveis em solução, como por exemplo os íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ utilizados nos processos fenton é eliminado, uma vez que os semicondutores podem ser removidos através de processos de filtração para posteriormente serem reutilizados.

Destaca-se ainda, que as respectivas associações, podem, além de degradar o agente poluente, promover sua total mineralização em curtos intervalos de tempo, impossibilitando deste modo a formação de intermediários, que podem ser mais tóxicos que o composto original. Também vale salientar, que as diferentes associações podem influenciar nas rotas metabólicas/químicas dos possíveis intermediários a serem formados, e esta avaliação é de grande importância para compreensão do comportamento que determinadas substâncias podem seguir no meio ambiente durante sua degradação natural.

Uma vez definidas todas estas particularidades associadas aos POA, este trabalho buscará avaliar a aplicabilidade de muitas das possibilidades listadas acima na degradação do herbicida Atrazina, que tem sido caracterizada como um composto de elevada toxicidade ao ecossistema.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poluição Ambiental

De acordo com a LEI N° 6.938, de 31 de Agosto de 1981, poluição ambiental é definida como:

a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população; b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; c) afetem desfavoravelmente a biota; d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos; (**Brasil, 1981**).

Com o advento da revolução industrial, a produtividade teve aumento significativo, culminando no desenvolvimento tecnológico de novos processos e produtos, os quais são utilizados nas mais diversas atividades pela sociedade urbana e rural.

Neste aspecto, a poluição ambiental é um fator que se encontra intimamente ligado a demanda da sociedade por maiores quantidades de alimentos e bens de consumo, que podem ser duráveis ou não, ocasionando diretamente um aumento da produtividade industrial e consequente geração de resíduos, que em um passado recente não dispunham da devida atenção pela sociedade.

O uso extensivo de agrotóxicos foi evidenciado em um estudo, que demonstrou que no ano de 2012, o estado do Mato Grosso consumiu um total de 140,8 milhões de litros de agrotóxicos, sendo ainda que deste total, 95% encontram-se distribuídas entre as classes dos herbicidas (60%), inseticidas (21%) e fungicidas (14%), destacando-se ainda a elevada taxa de aplicação de herbicidas. O estudo ainda revela que, para uma mesma região, se faz o uso

de diferentes agrotóxicos, uma vez que cultiva-se culturas vegetais variadas, aumentando os riscos de exposição ambiental e humana a mais de uma única classe de agrotóxicos.⁷

Além da elevada utilização de agrotóxicos, é preocupante o diminuto nível de conhecimento que muitos agricultores possuem em relação as principais informações vinculadas a estes compostos, uma vez que a escolaridade dos profissionais situam-se em seu maior percentual, entre os níveis fundamentais e médios, sendo pouquíssimos os profissionais com nível superior, o que agrava os riscos de uso inadequado dos respectivos agrotóxicos e aumenta a probabilidade de contaminação ambiental.⁸

2.1.1 Defensivos Agrícolas e Resíduos Industriais

De acordo com relatório da Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), no ano de 2013, a Indústria Química Brasileira apresentou um faturamento líquido de US\$162,3 bilhões, evidenciando de um lado a importância do respectivo setor para a economia brasileira e do outro a elevada demanda por produtos químicos industrializados.⁹

Quando avaliadas as informações referentes aos defensivos agrícolas, o mesmo relatório aponta que quando comparados os anos de 2012/2013, o faturamento líquido do ano de 2013 foi 22% superior ao ano de 2012, chegando aos patamares significativos de R\$ 22 bilhões, novamente demonstrando a crescente demanda por defensivos agrícolas pela agricultura brasileira.⁹

Entre os períodos de 2000 a 2012, as vendas de agrotóxicos apresentaram um aumento da ordem de 194,09%, atingindo em 2012 os expressivos valores de 477.792,44 toneladas de ingredientes ativos de agrotóxicos, destacando-se como maiores comercializadores os estados de São Paulo (1º) e Mato Grosso (2º), caracterizados pela elevada atividade agrícola.¹⁰

Mesmo ocupando a 6ª posição na comercialização de agrotóxicos, o estado de Minas Gerais, partiu de 16.056,49 toneladas de IA em 2009, para 34.651,33 toneladas de IA no ano

de 2012, ou seja, um crescimento de aproximadamente 116% no período, evidenciando deste modo a significativa inserção de agrotóxicos junto ao meio ambiente.¹⁰

Importante também é destacar os principais ingredientes ativos mais utilizados na atividade agrícola, sendo que no período de 2009 a 2012, o Glifosato manteve-se na 1ª colocação, correspondendo a mais de 30% das vendas em cada ano. Analisando os dados de 2012, onde o Glifosato permanece na primeira colocação, temos ainda o Óleo Mineral (2º posição), 2,4-D (3ª posição) e Atrazina (4ª posição)¹⁰, sendo que de um modo geral, os Herbicidas são disparadamente os agrotóxicos mais comercializados no Brasil, atingindo no ano de 2012 o expressivo valor de 298.872,71 toneladas comercializadas.¹⁰

Ainda de acordo com dados da Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), a geração de resíduos perigosos tem se mantido em um nível de geração de, aproximadamente, 2,9kg/toneladas de produto, entre o período de 2006 a 2013.¹¹ As informações sobre geração de resíduos perigosos e o aumento na demanda por agrotóxicos, nos remete a interpretação de que uma parcela significativa destes resíduos perigosos possam ser justamente defensivos agrícolas.⁹

2.1.2 Monitoramento Ambiental.

Relatório da CETESB, sobre a qualidade das águas superficiais do Estado de São Paulo em 2013, evidencia uma evolução no tratamento de efluentes de 45% a 60% no período de 5 anos para municípios que compõem o respectivo estado, ou seja, até 2013, mais de 40% dos municípios do Estado mais rico do país ainda não executavam o tratamento de seus efluentes, que acabam sendo descartados em corpos de água, que posteriormente são utilizados nas mais variadas atividades humanas e industriais.¹²

É importante salientar que, sendo a CETESB um dos órgãos estaduais de controle ambiental mais estruturados do país em termos de mão de obra qualificada e infraestrutura de

equipamentos, evidencia-se que por mais abrangente que seja o monitoramento ambiental no estado paulista, ainda existem muitos pontos a serem melhorados, uma vez que a avaliação de todos os dados constantes no respectivo relatório não apresentam informações significativas sobre inúmeros parâmetros, em especial os compostos orgânicos persistentes e potencialmente cancerígenos, como por exemplo, alguns defensivos agrícolas organoclorados.¹²

Fazendo-se uma correlação entre a elevada demanda de defensivos agrícolas e a elevada atividade rural no respectivo estado, é evidente que o monitoramento destes compostos nos mais diversos ecossistemas se faz necessário, evidenciando que o problema vivenciado pelo estado mais rico do país provavelmente abrange todas as demais unidades federativas.

Outro dado importante, consta no relatório da ANVISA 2013, o qual relata a preocupação com a quantidade de resíduos de agrotóxicos identificados em alimentos, onde consta que para o ano de 2011, de um universo de 1628 amostras, 36% apresentaram-se insatisfatórias as quantidades de resíduos, entretanto, 42% das amostras apresentavam resultados satisfatórios para resíduos de agrotóxicos, evidenciando deste modo a presença destes compostos nos alimentos consumidos pela população.¹³

Ainda em 2013, o Ministério da Saúde, publicou um Boletim Epidemiológico com dados sobre o monitoramento de agrotóxicos em água utilizado para consumo humano, e os resultados são preocupantes, uma vez que as amostras apresentaram agrotóxicos, dos mais variados, em aproximadamente 20% das amostras coletadas. Quando avaliado os dados sobre o herbicida Atrazina, o quarto mais comercializado no Brasil, de um total de 2507 amostras coletadas, 20% apresentaram presença de agrotóxicos e 0,11% apresentaram concentração acima do VMP pela legislação. Selecionando um município específico para avaliação, foi constatado a presença de atrazina na concentração de $12,70\mu\text{gL}^{-1}$ no município de Alfenas – MG, o que representa um valor de 635% acima do VMP que é $2\mu\text{gL}^{-1}$ para o respectivo herbicida.¹⁴

De um modo geral, por mais que alguns governos estaduais e federal esteja executando o monitoramento de agrotóxicos no meio ambiente (seja em águas, alimentos e sedimentos), este não apresenta-se abrangente para que as informações coletadas sejam utilizadas para uma avaliação aprofundada sobre os problemas de contaminação por agrotóxicos, e neste aspecto, julga-se conveniente a abordagem do tema por instituições de ensino e pesquisa.^{12, 13, 14}

Trabalhos têm demonstrando a potencialidade de contaminação provinda do uso do herbicida atrazina, com destaque para certas regiões agrícolas, onde análises executadas em água de poços, superficial e da chuva, apresentaram concentrações de atrazina de 18,96 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0,25 a 9,33 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,21 a 75,43 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente, evidenciando a presença do mesmo no ambiente, e o mais preocupante, a níveis que superam, em mais de 3750%, o limite permitido, que é de 2 $\mu\text{g L}^{-1}$, estabelecido pela legislação vigente sobre potabilidade da água.¹⁵

Neste aspecto, trabalhos científicos, tem buscado novas alternativas no desenvolvimento de métodos analíticos para monitoramento ambiental de agrotóxicos, os quais através de técnicas altamente sensíveis e seletivas tem permitido a investigação de um número cada vez maior de compostos¹⁶, mas estes mesmos estudos ainda necessitam de avanços para melhor aplicabilidade e confiabilidade.

2.1.3 Atrazina, meio ambiente e saúde.

A atrazina (6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina) é um sólido branco, cristalino, que é utilizado como um herbicida sintético para matar ervas daninhas em aplicações agrícolas. A **Figura 1** apresenta a fórmula estrutural para a Atrazina.³

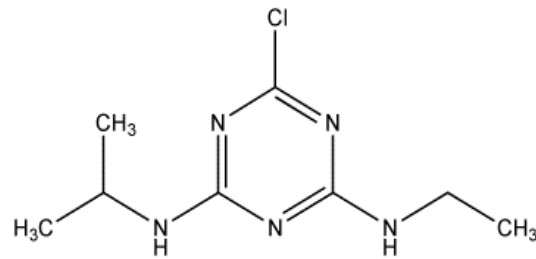


Figura 1 -Fórmula estrutural da Atrazina.

Fonte :USEPA, 2007.

Informações da Agência Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EPA) alertam que o alvo principal da atrazina, em seres humanos e animais, é o sistema endócrino (hormonal), uma vez que estudos sugerem um disruptor endócrino, alterando o sistema hormonal natural de animais. Estudos apontam que nos processos de degradação natural ou artificial da atrazina, produtos de degradação podem ser formados, podendo estes apresentar a mesma toxicidade do composto principal ou maiores toxicidades.¹⁷

A mutagenicidade de compostos orgânicos encontra-se em alguns casos vinculados as características lipofílicas e hidrofílicas dos mesmos, pois são estas que definem a capacidade que estes possuem de atravessar a membrana lipofílica celular. Mais alarmante, são as informações listadas de que os processos convencionais de tratamento de águas tem pouca eficiência na remoção destes compostos da água, sendo recomendada a utilização de mais etapas no sistema de tratamento, como por exemplo a oxidação por ozônio, recomendando-se ainda o posterior acompanhamento através de técnicas analíticas sofisticadas, como a LC/MS.¹⁸

A elevada demanda agrícola pelo herbicida atrazina tem resultado em estudos diversos do comportamento deste no meio ambiente e associação entre a exposição humana e desenvolvimento de doenças, dentre elas o câncer. Em 2007, foi avaliada a relação entre a exposição e o desenvolvimento de câncer, porém os resultados não indicaram relação para os

pontos avaliados, sendo salientado que para níveis de concentração mais elevados, estudos posteriores necessitam ser executados.¹⁹

Ao herbicida atrazina encontram-se atribuídos vários fatores que o classificam como um contaminante em potencial, os quais podem ser facilmente avaliados em relação a algumas de suas principais propriedades físico-químicas, sendo estas listadas na **Tabela 1**.²⁰

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do herbicida Atrazina.

Pressão de Vapor (Pa)	Solubilidade em água (mg.L⁻¹)	K_{oc}⁽¹⁾ (cm³.g⁻¹)	DT₅₀⁽²⁾ no solo(dias)	DT₅₀⁽²⁾ à hidrólise (dias)
3,5x10 ⁻⁵	33	124	50	105 a 200

¹Coefficiente de adsorção a matéria orgânica; ²Meia Vida.

Fonte: Adaptado de DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2001.

A contaminação dos solos e águas subterrâneas pelo herbicida Atrazina tem sido investigado, e os fatores que contribuem para estes processos de contaminação encontram-se muitas vezes vinculados as características físico-químicas do solo, demonstrando que os processos de lixiviação estão atribuídos à presença de macroporos, definindo caminhos preferenciais ao deslocamento da água que carrega consigo os respectivos poluentes.¹

A associação de diferentes defensivos agrícolas pode potencializar os riscos genotóxicos à saúde e ao meio ambiente, destacando-se ainda que produtos de degradação têm sido encontrados em sistemas avaliados. Quando os herbicidas são expostos à radiação solar, observa-se um aumento na potencialidade de impactos citogenéticos²¹, e deste modo, é imprescindível um acompanhamento dos produtos de degradação das substâncias originais.

Neste aspecto, estudos apontam que nos processos de degradação natural ou artificial da Atrazina, produtos de degradação podem ser formados, sendo que os mesmos apresentam as denominações e estruturas moleculares apresentadas na **Tabela 2**.²²

A importância em se conhecer os produtos resultantes da degradação da Atrazina está associada ao fato de suas toxicidades ao ecossistema serem diferenciadas em função de suas estruturas moleculares, uma vez que dados constantes em relatório da Organização Mundial da Saúde ⁶² evidenciam que os produtos clorados de degradação da atrazina apresentam toxicidades muito parecidas com a própria atrazina, enquanto os produtos hidroxilados de degradação apresentam toxicidades inferiores a atrazina e seus produtos de degradação clorados.

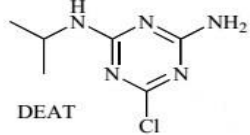
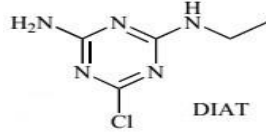
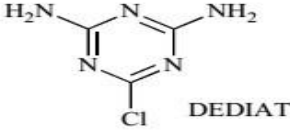
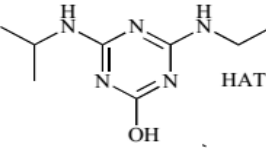
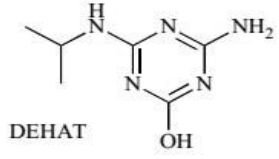
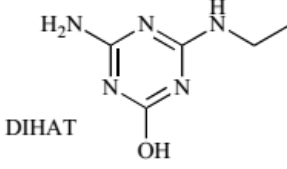
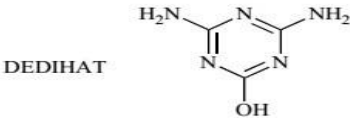
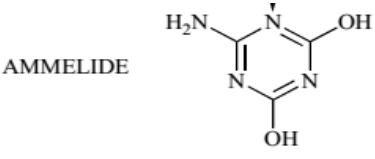
De modo geral, o conhecimento das toxicidades das espécies químicas nos permite definir a importância de um processo de tratamento de efluentes não apenas em função da total mineralização da matéria orgânica nele presente, mas também em função das espécies secundárias que podem ser obtidas durante as diferentes rotas de degradação do composto original.

2.2 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm como princípios básicos de ação o estudo de diferentes sistemas para a oxidação (degradação)/redução de agentes contaminantes persistentes, onde inúmeros parâmetros físico-químicos podem ser controlados para aumento da eficiência do processo de descontaminação, sendo estas reações de oxidação passíveis de obtenção através de compostos químicos e diferentes tipos de energias.⁴

A eficiência do processo oxidativo está associada ao potencial padrão de redução do agente oxidante, sendo que, quanto maior o potencial, maior a eficiência no processo de degradação de compostos químicos poluentes.²³ A **Tabela 3** apresenta alguns agentes oxidantes utilizados em processos oxidativos avançados, bem como seus respectivos potenciais de oxidação.

Tabela 2 - Produtos de degradação da atrazina e estrutura molecular.

Item	Composto	Abreviação	Estrutura Molecular
1	6-chloro- <i>N</i> -(propan-2-yl)- 1,3,5-triazine-2,4-diamine	DEAT	
2	6-chloro- <i>N</i> -ethyl-1,3,5- triazine-2,4-diamine	DIAT	
3	6-chloro-1,3,5-triazine-2,4- diamine	DEDIAT	
4	4-(ethylamino)-6-(propan-2- ylamino)-1,3,5-triazin-2-ol	HAT	
5	4-amino-6-(propan-2- ylamino)-1,3,5-triazin-2-ol	DEHAT	
6	4-amino-6-(ethylamino)- 1,3,5-triazin-2-ol	DIHAT	
7	4,6-diamino-1,3,5-triazin-2- ol	DEDIHAT	
8	6-amino-1,3,5-triazine-2,4- diol	AMMELIDE	

Fonte: Adaptado de LUAN, 2010.

Tabela 3 - Agentes Oxidantes e seus potenciais de oxidação.

Oxidantes	Potencial de Oxidação Eletroquímico (v)
Flúor	3,06
Radical hidroxila ($^{\circ}\text{OH}$)	2,80
Oxigênio (atômico)	2,42
Ozônio	2,20
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato de Potássio	1,70
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de Cloro	1,27
Oxigênio (molecular)	1,23

Fonte: CAVALCANTI, 2012.

Os POA têm sido amplamente estudados para aplicação na degradação de poluentes altamente tóxicos e persistentes no meio ambiente, uma vez que os processos biológicos podem ser de lenta degradação e muitos poluentes são tóxicos aos microrganismos. Quando os POA são comparados a muitos processos convencionais de tratamento de efluentes, como por exemplos os processos de coagulação e biológicos, a eficiência dos POA está diretamente relacionada à potencialidade da mineralização total da matéria orgânica, enquanto nos processos de tratamento convencionais, a remoção dos agentes poluentes ocorre através de processos não destrutivos, conhecidos como de transferência de fase, onde por exemplo, contaminantes diluídos em solução podem se adsorver a uma fase sólida e ser removido, alterando-se a o estado físico em que se encontra.

Vários sistemas podem ser aplicados nos tratamentos de efluentes utilizando os POA, sendo os principais listados na **Tabela 4**.

Tabela 4 -Sistemas utilizados em Processos Oxidativos Avançados.

	COM IRRADIAÇÃO	SEM IRRADIAÇÃO
SISTEMAS HOMOGÊNIOS	O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂
	H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /OH ⁻
	US e US/UV	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (fenton)
	H ₂ O ₂ /US	
SISTEMAS HETEROGÊNIOS	TiO ₂ /O ₂ /UV	Eletro-Fenton
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	

Fonte: CAVALCANTI, 2012.

A escolha pelo sistema a ser aplicado no tratamento de efluentes por Processos Oxidativos Avançados são definidos em função das suas particularidades, um vez que os diferentes processos são influenciados positivamente ou negativamente devido as características do efluente e principalmente do agente poluente.

A aplicação dos POA tem sido amplamente estudada nas mais variadas situações de tratamento de águas e efluentes, muitas vezes proporcionando resultados de remoção acima de 90 %, vinculada a presença do agente poluente, sendo que na grande maioria das vezes tal estudo emprega efluentes têxteis²⁴. Destaca-se, ainda, que dentre as inúmeras alternativas de POA, estudos demonstram que, o tipo de processo oxidativo utilizado, (UV, O₃/UV, H₂O₂/UV, Fenton, Foto-Fenton) influência direta ou indiretamente na eficiência de degradação e formação de produtos secundários, reforçando que, para definição do melhor processo, estudos complementares e mais detalhados necessitam ser investigados.²⁵

Dentre os diferentes sistemas POA, os estudos dos processos fotoquímicos, tem se destacado. No Brasil observa-se um considerável aumento, de publicações científicas nos últimos 20 anos, sendo que de 1970 a 1990, 0,5 artigos eram publicados por ano, e de 1990 a 2000, a quantidade de artigos publicados sobre fotoquímica, encontrava-se na ordem de 6,5 artigos/ano, demonstrando a relevância do tema.²⁶

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm atraído bastante a atenção da comunidade científica, uma vez que tem sido caracterizados como os mais promissores sistemas para tratamento de resíduos persistentes, cujos quais não são plenamente passíveis de degradação pelos processos de tratamentos convencionais. A relevância do tema pode ser verificada de acordo com levantamento executado por Machulek Jr. *et al.*, 2013, de acordo com dados constantes na **Figura 2**.²⁷

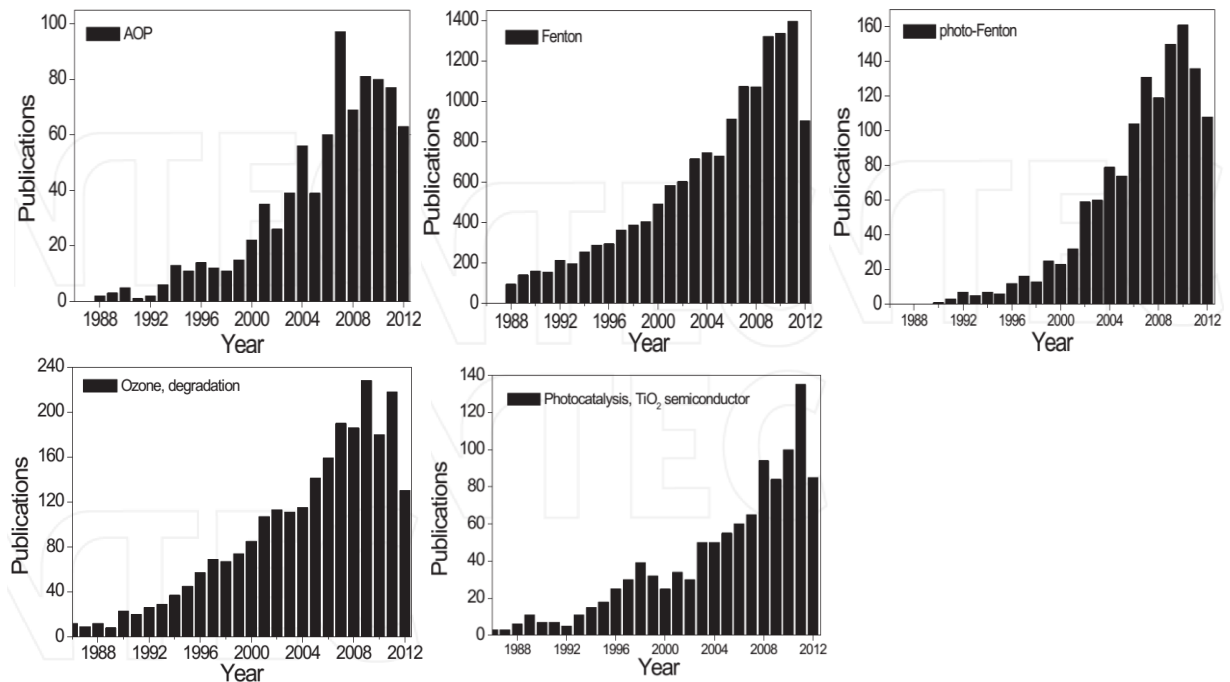


Figura 2 - Numero de publicação sobre os diferentes tipos de Processos Oxidativos Avançados até 2012.

Fonte: MACHULEK JR, 2013.

2.2.1 Fotoquímica

O entendimento dos processos fotoquímicos tem seus fundamentos básicos e aplicabilidade no desenvolvimento e compreensão da teoria da mecânica quântica, permitindo que em 1905, o esclarecimento do efeito fotoelétrico fosse dado por Albert Einstein ao desenvolver as ideias de Planck sobre a emissão intermitente de luz. Este desenvolvimento nos permitiu a compreensão sobre a quantidade de energia que é transportada pelos diferentes tipos de radiações eletromagnéticas através da **equação 1**.²⁸

$$E=h.v \quad \text{(equação 1)}$$

Assumindo que de acordo com a **equação 2** a energia **E** pode ser relacionada com os diferentes comprimentos de onda λ , define-se que para os diferentes tipos de radiação eletromagnética encontra-se associada uma energia específica²⁸. Assim, ao se controlar o comprimento de onda emitido, ou absorvido, pode-se controlar a energia associada a uma determinada reação.

$$E_{\text{Fóton}}=h.c/\lambda \quad \text{(equação 2)}$$

A **Figura 3** representa alguns dos processos amplamente vinculados ao estudo da fotoquímica utilizando as radiações UV/VIS.²⁹

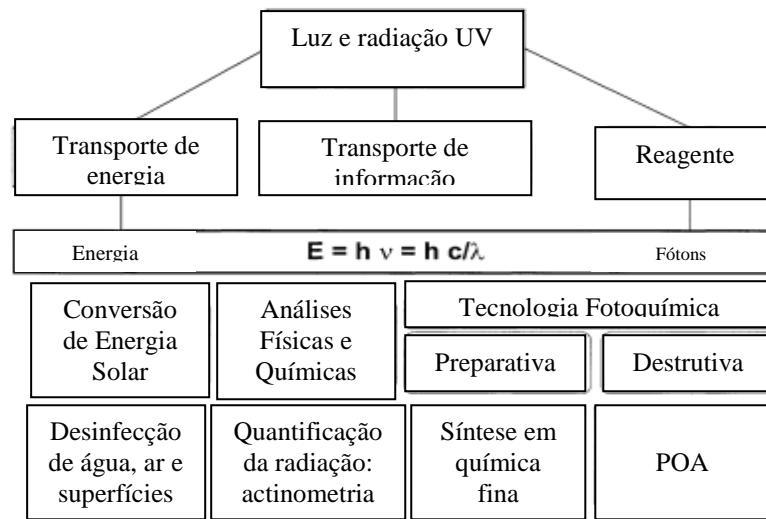


Figura 3 - Algumas aplicações tecnológicas da radiação UV/Vis.

Fonte: Adaptado de OPPENLÄNDER, 2003.

2.2.2 Processos Fotolíticos e Fotocatalíticos

O rompimento das ligações químicas devido à incidência direta da radiação (**Figura 4**) classifica-se como Fotólise direta.³⁰ Já o processo em que a radiação incidente, em uma solução contendo o analito a ser degradado, resulta na formação de radicais e é classificada como Fotólise indireta.

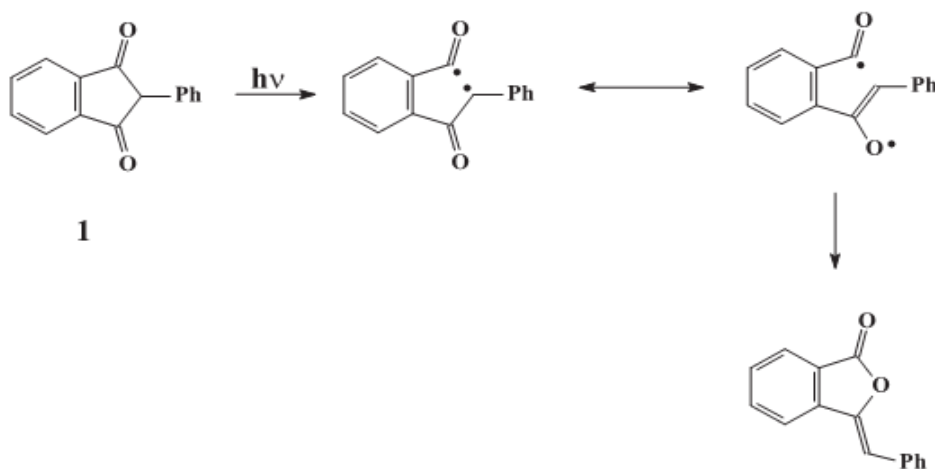


Figura 4 -Mecanismo de Fotólise direta.

Fonte: DOS SANTOS, 2007.

A **equação 3** representa um processo fotolítico indireto, uma vez que o radical formado na Fotólise do peróxido atua como agente oxidante do composto poluente, permitindo deste modo sua degradação.³¹



BASTUK e KARATAS, 2014, evidenciaram em estudos utilizando corantes têxteis, que a aplicação dos POA utilizando $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ permitiu total descoloração do efluente num período de 20 minutos em condições otimizadas, porém constataram que a descoloração não se encontrava associada a total mineralização da matéria orgânica, uma vez que resultados de TOC e DQO não se apresentaram satisfatórios.³²

Em muitos casos, a fotólise se apresenta insuficiente para degradação de agentes poluentes e, deste modo, o processo fotocatalítico se torna alternativa, uma vez que, a geração de agentes altamente oxidantes pode ter sua cinética de formação aumentada através da associação de diferentes fontes de energia com um semicondutor. O mecanismo de formação de agentes oxidantes através do processo fotocatalítico pode ser observado de acordo com a

Figura 5.

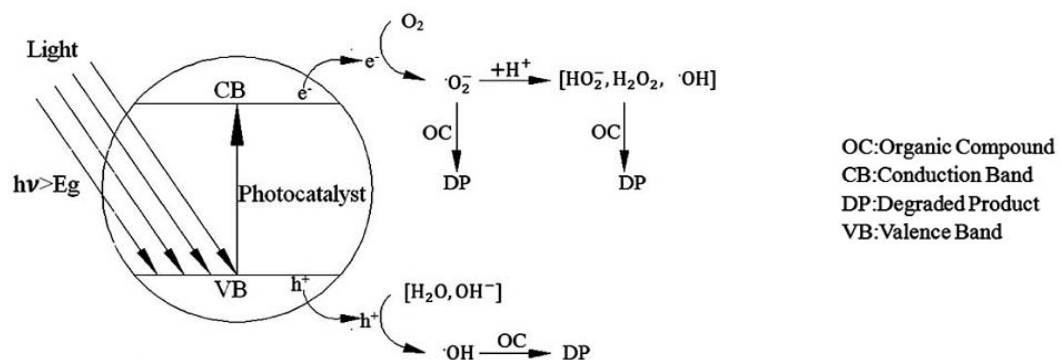
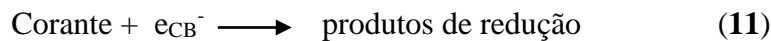
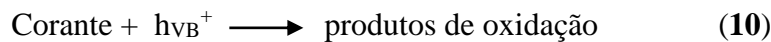
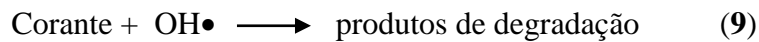
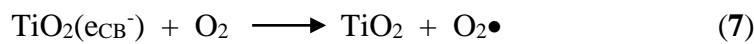
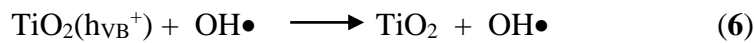
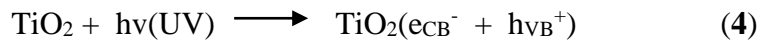


Figura 5 - Mecanismo fotocatalítico.

Fonte: Adaptado de LUAN, 2010.

Quando o semicondutor é utilizado, um exemplo é o TiO_2 , o mecanismo de degradação se modifica quando comparado ao processo fotolítico e pode ser representado pelas **equações químicas de 4 a 11**. Essas equações representam a degradação de um corante, entretanto, outras espécies orgânicas podem sofrer processos similares, como por exemplo, o herbicida Atrazina.³³



Trabalhos encontrados na literatura têm mostrado que o TiO_2 tem sua atividade fotocatalítica melhorada quando dopado com outros metais e utilizado em conjunto com outros materiais, o que se comprova através de testes de degradação executados com atrazina.^{33,34} A Fotocatálise heterogênea, utilizando-se $\text{TiO}_2/0,15\%$ Ag, apresentou considerável degradação da atrazina em período de 24h, tempo considerado baixo quando comparado à maioria dos processos biológicos.³⁵

O TiO_2 dopado com grafeno e sílica em diferentes proporções demonstraram que a presença do agente dopante torna o fotocatalisador mais ativo, uma vez que taxas de degradação de atrazina (10 mg L^{-1}) da ordem de 93,3%, foram observadas para tempo de exposição em luz solar artificial (Xe) por período de 3 horas, sendo as justificativas para a

melhora da atividade catalítica atribuída a maior capacidade que o grafeno possui em aceitar o elétron foto gerado pelo TiO_2 , diminuindo deste modo as tendências de processos de recombinação interna e conseqüentemente maior presença de sítios ativos utilizados na formação de agentes oxidantes, de acordo com o mecanismo proposto por LI et. al, 2013, como mostra a **Figura 6**.³⁶

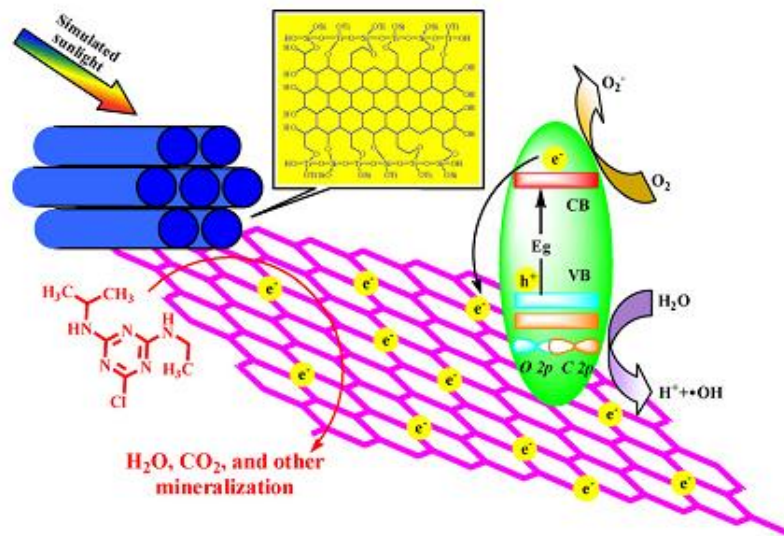


Figura 6 - Mecanismo de ação fotocatalítica do composto de Grafeno dopado com $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

Fonte: LI, 2013.

A busca por novos processos de remoção de agentes orgânicos persistentes tem permitido cada vez mais que os tempos para degradação destes compostos diminuam, pois, a otimização dos processos pode se dar com o desenvolvimento de novos materiais e estudo de novas condições. Neste aspecto, taxa de degradação da ordem de 94% foi observado para solução de Atrazina 10 mg L^{-1} em período de 70 minutos, assim como monitorados os produtos de degradação, que cada vez mais tem sido investigado devido a suas toxicidades próximas ao poluente original.³⁴

Importante salientar que, a grande maioria dos trabalhos que abordam a fotocatalise heterogênea na degradação de poluentes persistentes, executam os ensaios utilizando majoritariamente o TiO_2 como fotocatalisador, seja puro ou dopado com outros óxidos ou metais, uma vez que seus mecanismos de ação, energias de band gap e demais informações já são bem abordadas junto as pesquisas científicas.²³

Mesmo sendo o TiO_2 amplamente utilizado nos processos fotocatalíticos, novos catalisadores têm sido testados, uma vez que as diferentes energias de band gap podem propiciar maior eficiência na formação de radicais. A eficiência do TiO_2 e ZnO foram avaliadas na degradação de compostos persistentes, sendo a maior eficiência observada quando se utilizou ZnO , atingindo taxa de degradação de 70% dos herbicidas após período de radiação de 240 minutos.³⁷

2.2.3 Novas tendências em POA

Mesmo sendo evidente a evolução nos processos avançados de tratamento de efluentes, novas tendências encontram-se em pleno desenvolvimento, uma vez que os processos já conhecidos podem ser otimizados quando utilizam-se diferentes energias em conjunto com diferentes catalisadores. De modo geral, o uso apenas da radiação UV nos processos de degradação tem dado lugar a uma abordagem mais sustentável, onde energias pouco usuais em processos de tratamento de efluentes têm sido investigadas, sendo estas as energias microondas (MW) e Ultrassom (US).

Radiação microondas e POA.

A radiação microondas tem sido investigada em inúmeros processos de síntese orgânica, o que tem permitido melhores rendimentos na obtenção de produtos, destacando-se ainda que os mecanismos reacionais possam ser alterados e acelerados. Salienta-se ainda o

fato de serem formada menores quantidades de compostos intermediários indesejáveis durante a síntese orgânica, demonstrando a relevante influência do uso da radiação microondas nos processos químicos.³⁸

A aplicação das radiações microondas/UV tem sido alvo de investigação no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos persistentes³⁹, uma vez que novas fontes de radiação têm sido desenvolvidas, dentre as quais, as lâmpadas Hg-LED (**Figura 7**), que exibem características peculiares e propiciam ótimos resultados já nos processos fotolíticos.

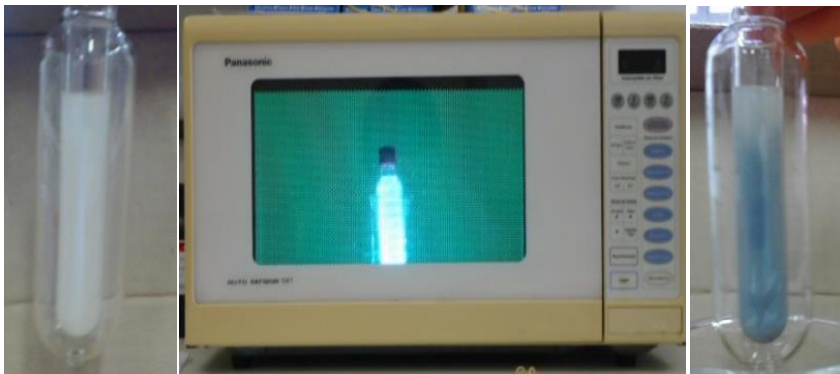


Figura 7 - Lâmpada Hg-LED acionada por microondas.

Fonte: Do autor.

CHEN, H. et al., demonstrou que o uso isolado da radiação microondas durante período de 20 minutos em presença de TiO_2 /Nanotubo de carbono não apresentou diminuição da atrazina, visto que a respectiva radiação não possui energia suficiente para promover a formação de lacunas fotoativas nos catalisadores.³⁹

Já na associação de materiais fotocatalisadores com diferentes tipos de energia, ZHANQI, G. et al, observou em alguns casos 98,5% de mineralização da Atrazina e subprodutos em um período de 20 minutos,⁴⁰ sendo, ainda, que trabalhos relatam que as microondas permitem a ativação de materiais e semicondutores (grafeno / TiO_2 por exemplo) criando em alguns casos micro poros cujos quais adsorvem o poluente ou os precursores de radicais, acelerando os processos oxidativos devido ao fato de as transformações iniciais

ocorrerem na superfície dos mesmos quando em conjunto com a radiação UV.^{40,41} Assim, a exploração de diferentes energias no processo de tratamento de efluentes é de grande relevância, uma vez que estudos fotocatalíticos utilizando minerais micro porosos assistidos por microondas, permitiram, não apenas uma boa taxa de degradação de atrazina, mas também a obtenção de dois novos intermediários resultantes da degradação fotocatalítica, o que pode ser interessante dependendo da toxicidade dessas espécies.⁴² Para os processos fotocatalíticos e fotocatalíticos, utilizando as energias MW-UV conjuntas, destaca-se a aplicação das lâmpadas de vapor de mercúrio sem eletrodo (Hg-EDL), que permite uma melhor distribuição da radiação ao sistema, emitindo 3 vezes mais UV que as lâmpadas convencionais, além da ausência de necessidade de utilização de equipamentos ou materiais que absorvam frações indesejáveis da radiação UV/VIS.³⁸

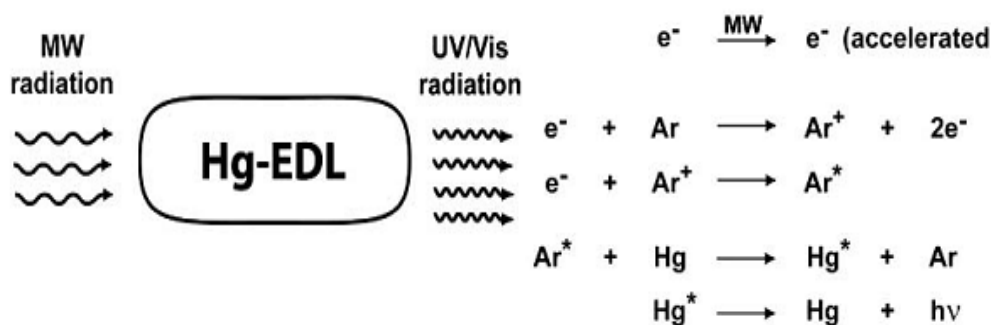


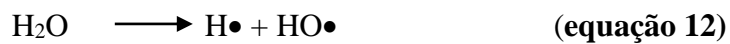
Figura 8 - Mecanismo de funcionamento da lâmpada Hg-EDL.

Fonte: Adaptado de CÍRKVA, 2011.

Importante salientar que trabalhos recentes têm apresentado resultados extremamente significativos para a degradação de atrazina quando se combina diferentes materiais assistidos no microondas, onde variações da quantidade inicial de atrazina de 70% tem sido observado para intervalos menores do que 10 minutos de exposição à radiação.⁴²

Energia ultrassônica e POA

A energia ultrassônica tem despertado grande interesse da comunidade científica em processos reacionais, uma vez que a cinética reacional pode ser aumentada através da interação da matéria com a respectiva radiação. Estudos demonstram que os mecanismos reacionais têm sido amplamente abordados, e a formação de radicais hidroxilas a partir da sonólise da água evidenciado, ocorrendo de acordo com a **equação 12**.⁴⁴



Os mecanismos principais que permitem a melhora de inúmeros processos reacionais através da energia ultrassônica tem sido atribuída a formação de bolhas de cavitação (**Figura 9**), que apresentam como características especiais a associação de elevada energia interna (podendo atingir temperaturas de implosão da ordem de 5000 °C no interior da bolha e temperaturas de aproximadamente 2100 °C ao redor da mesma), destacando-se ainda as altas pressões alcançadas no processo, que estimasse atingir valores de aproximadamente 500 atm.^{44, 45}

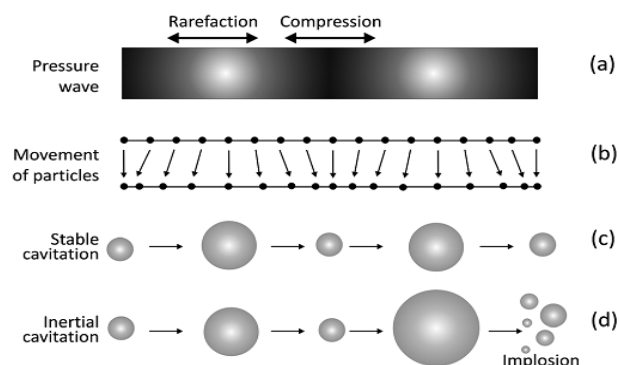


Figura 9 - Representação esquemática do crescimento e implosão de bolha de cavitação.

Fonte: LENTACKER, 2009.⁴⁵

Em função da elevada energia envolvida na formação e implosão das bolhas de cavitação, a junção desta energia junto aos POA tem sido abordado, dando origem aos processos de sonólise, sonofotólise e sonofotocatálise de poluentes orgânicos persistentes. Estudos demonstram que enquanto a fotocatalise UV/TiO₂ (254nm) proporciona degradação total de atrazina após 150 minutos, observa-se que a mesma taxa de degradação é alcançada em tempo próximo a 70 minutos quando associadas as energias UV/US/TiO₂, evidenciando ainda que o processo utilizado influencia na formação dos compostos de degradação, como pode ser observado na **Figura 10**.⁴⁶

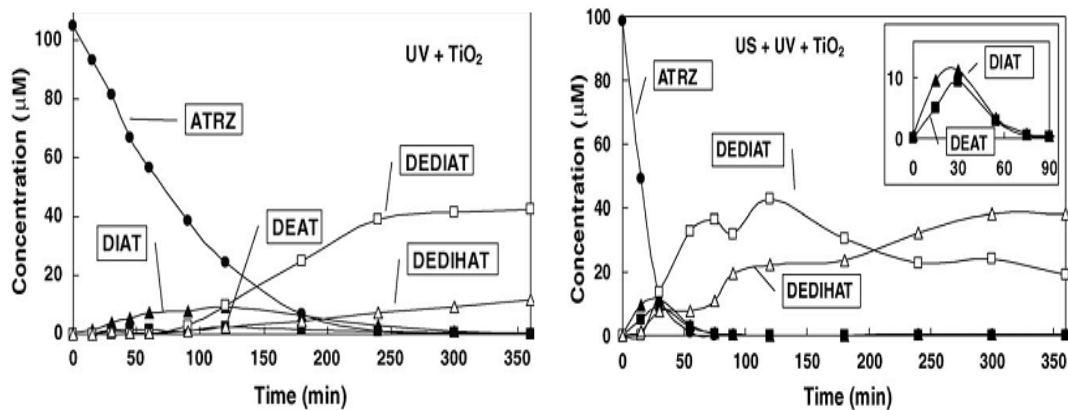


Figura 10 - Influência da inserção da energia ultrassônica no processo fotocatalítico UV/TiO₂.

Fonte: Adaptado de BIANCHI, 2006.

É evidente que a aplicação dos processos utilizando energia ultrassônica no tratamento de efluentes apresenta a limitação de sistemas reacionais específicos, uma vez que o dimensionamento dos mesmos nem sempre é de fácil execução e baixo custo, sendo necessário em inúmeras oportunidades adaptações que permitem avaliar a influência dos diferentes tipos de energias, mas que nem sempre alcançam as condições otimizadas de remoção. A **Figura 11** apresenta alguns reatores projetados para usos nos processos de tratamento de efluentes utilizando-se a energia ultrassônica em conjunto com outras energias e materiais.⁴⁷

Trabalhos recentes têm demonstrado a maior eficiência da associação das energias US-UV frente ao uso das energias utilizadas isoladamente, sendo em alguns casos atingidas mineralização da ordem de 60% de Atrazina no processos US-UV enquanto no processo US a mineralização atingiu valores de aproximadamente 37%, destacando-se ainda os interessantes mecanismos propostos (**Figura 12**) para a formação de agentes oxidantes e posterior degradação do agente poluente. ⁴⁸

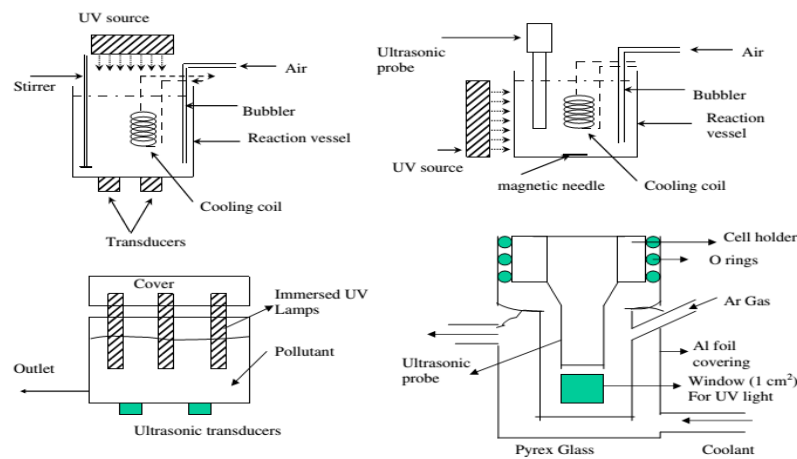


Figura 11 - Reatores descontínuos utilizados em ensaios laboratoriais nos testes de degradação de poluentes através das energias US, US-UV, US-UV-Catalisadores.

Fonte: GOGATE, 2008.

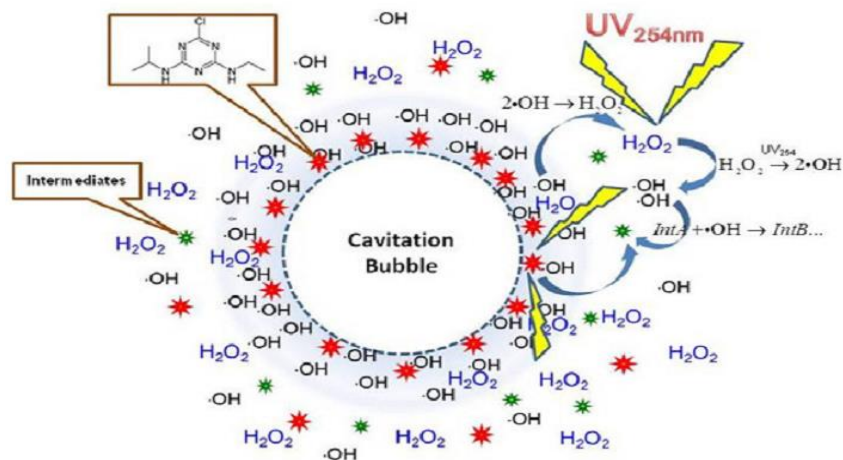


Figura 12 - Mecanismo de degradação da atrazina através da sonofotólise.

Fonte: XU, 2014.

A associação da energia ultrassônica com ZnO dopado com Ni tem permitido a remoção quase total de compostos orgânicos em períodos de 5 minutos, evidenciando novamente a elevada atividade catalítica deste óxido frente ao tão costumeiramente utilizado TiO₂. De modo geral, a aplicabilidade da energia ultrassônica necessita ser investigada para aplicação da degradação de poluentes mais persistentes.⁴⁹

2.2.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência e monitoramento de produtos de degradação.

Importante salientar que as informações disponíveis sobre toxicidade de produtos de degradação para inúmeros compostos orgânicos ainda é insignificante frente as necessidades atuais de combate à poluição ambiental e preservação da saúde pública. Neste aspecto, além da busca por métodos cada vez mais eficientes de remoção de poluentes persistentes, também tem sido imensamente abordado nas investigações científicas, os produtos resultantes destes novos processos de remoção, sendo ainda destacada a significativa necessidade em buscar métodos que promovam a total mineralização dos agentes poluentes.

Uma vez conhecido que a total mineralização dos agentes poluentes nem sempre é possível, cabe-se ao menos a preocupação em monitorar os produtos resultantes da degradação, podendo assim buscar informações das toxicidades destes produtos junto aos organismos. Como já comentado anteriormente, nos processos de degradação da atrazina, produtos de degradação podem ser formados, podendo estes apresentar a mesma toxicidade do composto principal, maiores ou menores toxicidades.¹⁷

O monitoramento da atrazina e seus produtos de degradação, na grande parte dos trabalhos têm sido executados através de cromatografia líquida de alta eficiência com diferentes tipos de detectores, porém, vale ressaltar que mesmo os autores descrevendo, sucintamente, a metodologia adotada não apresentam na maioria das vezes, os cromatogramas que demonstram se a qualificação e quantificação estão sendo executadas em uma corrida

única para todos os compostos estudados ou se estão executando corridas individuais ou para um conjunto pequeno de compostos.^{40,22,50} A falta de um monitoramento ambiental adequado, em especial para a atrazina, implica na observação de poucas informações relacionadas ao respectivo parâmetro, principalmente no Brasil, o que pode ser considerado um problema ambiental e de saúde pública. A busca por métodos eficientes de degradação do respectivo herbicida através dos POA, o monitoramento do produto principal e seus subprodutos, a compreensão dos mecanismos de reação e desenvolvimento de metodologia analítica torna-se importante.

Pesquisas científicas evidenciam que os produtos formados durante a degradação da atrazina encontram-se diretamente associados ao processo utilizado, sendo que determinados sistemas favorecem a formação de alguns produtos de degradação e desfavorecem a formação de outros, como pode ser observado na **Figura 13**⁵¹ e **14**.⁴²

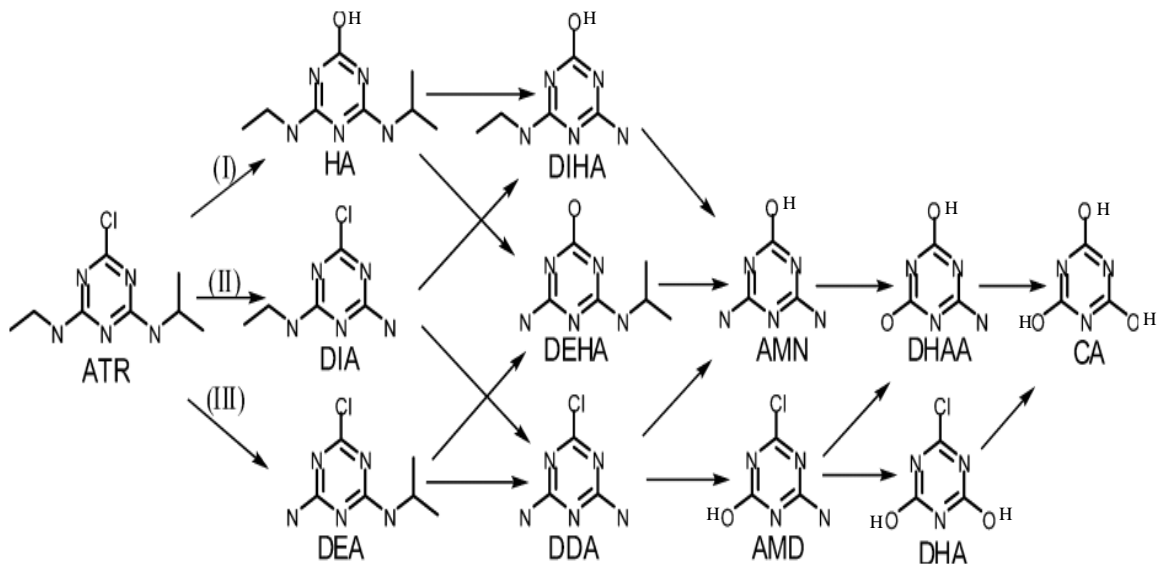


Figura 13 - Mecanismos das reações de hidrólise da Atrazina.

Fonte: Adaptado de LI, 2014.

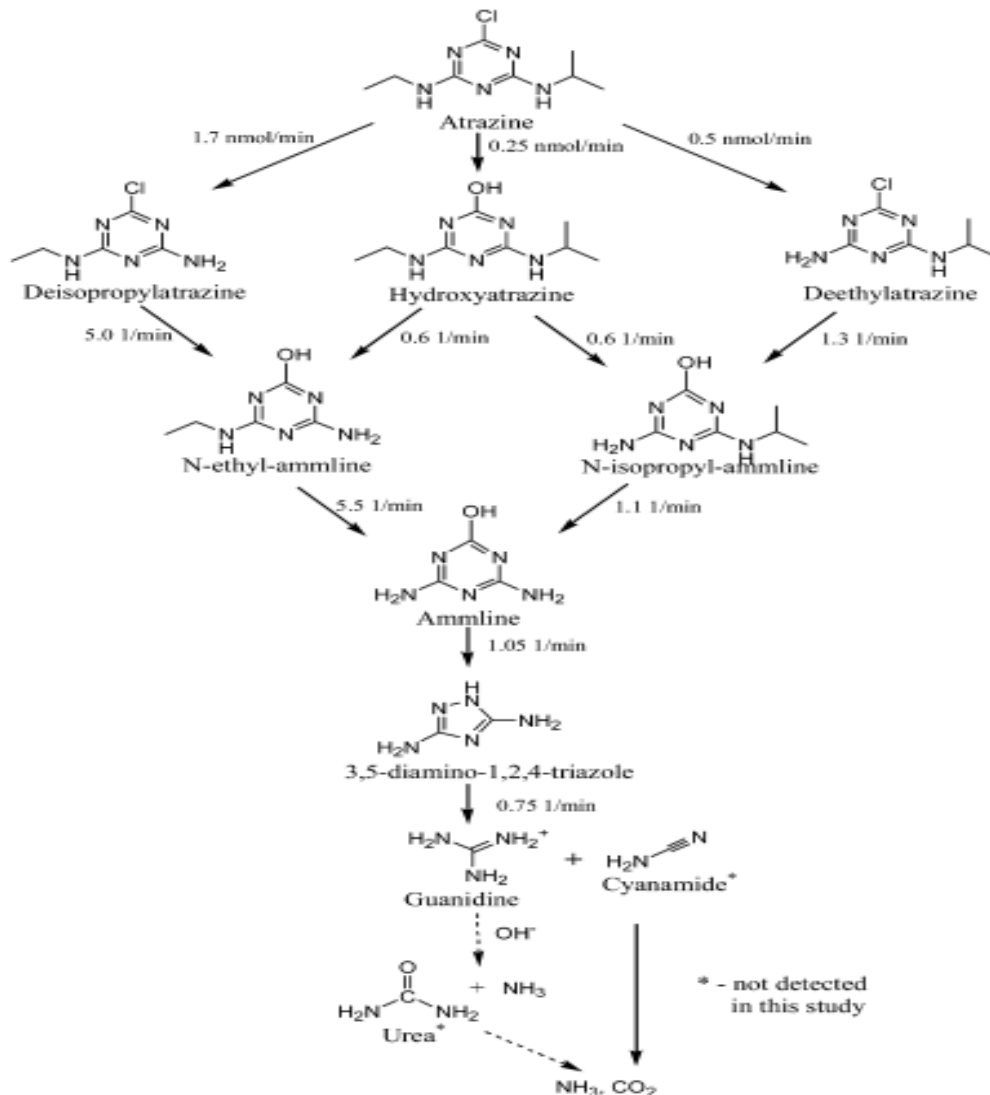


Figura 14 - Mecanismo de degradação de atrazina através do processo assistido em microondas.

Fonte: HU,2012.

Por fim, vale destacar que a escolha da metodologia analítica a ser utilizada no monitoramento de produtos resultantes de degradação encontra-se atribuídas a infraestrutura laboratorial e mão de obra qualificada, sendo que cada escolha deve ser devidamente investigada, e neste aspecto, observa-se várias metodologias para monitoramento de produtos de degradação da atrazina e demais compostos orgânicos persistentes.^{52, 53, 54}

2.3 Justificativa

Na presente proposta buscou-se estudar a degradação do herbicida atrazina quando atravessa por meio de energias alternativas em conjunto com nano-materiais, uma vez que a busca por processos destrutivos de tratamento de resíduos é o que mais atende as necessidades atuais da sociedade moderna, pois certos compostos, em especial herbicidas sintéticos possuem uso específico, sendo inviável sua reciclagem, recuperação ou reaproveitamento.

No Brasil, poucos trabalhos têm abordado sobre a utilização dos POA em tratamento de efluentes, principalmente quando se tratam de processos fotocatalíticos na degradação de pesticidas. Outro fator de importância no desenvolvimento deste trabalho é a avaliação de nano materiais com ação fotocatalítica aplicável ao tratamento de resíduos de agrotóxicos.

Alguns trabalhos forneceram informações importantes sobre os produtos resultantes do processo de degradação, mas as variáveis utilizadas se diferem das escolhidas na presente proposta. Deste modo, o respectivo trabalho busca apresentar uma inovação no que diz respeito a processos de tratamento de efluentes de pesticidas.

Vale salientar que os nano-materiais utilizados, em especial o TiO_2 é um fotocatalisador de fácil síntese, aplicação, recuperação e reuso nos processos fotocatalíticos, estando o trabalho voltado ao desenvolvimento científico e tecnológico associado as questões de sustentabilidade ambiental.

Outro aspecto importante a ser salientado é sobre a ausência de inúmeros reagentes químicos oxidantes utilizados nos processos convencionais de tratamento de efluentes, o que resulta em maior variedade de compostos secundários e aumento da poluição dos recursos naturais por estes.

Uma vez que o respectivo projeto aborda o uso de energia alternativa (radiação UV/MW/US), não se fez necessária a utilização de agentes químicos oxidantes, uma vez que a

própria radiação atua na oxidação da matéria orgânica, o qual permitirá observar a aplicabilidade deste processo em tratamentos de efluentes de herbicidas.

Obviamente que assim como todo trabalho, existe a preocupação em avaliar os produtos resultantes da degradação da atrazina, identificando-os e quantificando-os sempre que possível. Sendo alguns destes produtos de degradação já conhecidos, e sabendo-se da possibilidade de obtenção de novos produtos de degradação devido aos diferentes processos a serem estudados, a atenção será redobrada para o possível surgimento de novos compostos ainda não estudados.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

O objetivo geral do trabalho é o estudo de processos alternativos utilizando as radiações UV, MW, MW-UV, US e US-UV em processos fotolíticos e fotocatalíticos, utilizando-se as diferentes radiações em conjunto com semicondutores nanoparticulados (TiO_2 e ZnO), visando a degradação de atrazina.

3.2 Objetivos Específicos

- Desenvolvimento e otimização de metodologia cromatográfica para separação de Atrazina e produtos de degradação.
- Estudo do pH nos processos de degradação da Atrazina
- Estudo de dose dos catalisadores TiO_2 e ZnO
- Monitoramento dos produtos de degradação e estudo de rotas de degradação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Instrumentação

Para execução das análises espectrofotométricas foi utilizado Espectrofotômetro UV/VIS HACH DR 5000 (**Figura 15**), com lâmpada de tungstênio (visível) e lâmpada de Deutério (UV), com uma amplitude de comprimento de onda de 190 a 1100nm, além de seleção de comprimento de onda manual e automático, varredura de comprimento de onda com velocidade de 900nm/min a passos de 1nm, largura de banda no espectro de 2nm.



Figura 15 - Espectrofotometro HACH DR 5000.

Fonte: CD instalação HACH.

Os reagentes sólidos utilizados no preparo de soluções foram pesados em balança analítica Shimadzu AY 220 – DC 12V – 300mA. Todas as soluções preparadas para serem utilizadas posteriormente foram armazenadas em refrigerador Electrolux Air Flow System DC 46 há temperatura de até 5°C.

As análises cromatográficas foram executadas em Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE), Agilent Technologies 1220 Infinity LC (**Figura 16**), contendo duas bombas para fase móvel, podendo operar em modo isocrático ou gradiente, com autoamostrador, forno para controle de temperatura dos eluentes, sistema degaseificador e

detector UV/Vis. Para tratamento dos dados cromatograficos utilizou-se o Software Agilent OpenLAB Chromatography Data System (CDS) EZChrom.



Figura 16 - Cromatografo Líquido de Alta Eficiência (CLAE) empregado no estudo.

Fonte: Do autor.

O reator para os estudos fotolíticos e fotocatalíticos na região do ultravioleta - UV (254nm) (**Figura 17**) foi confeccionado contendo 6 lampadas de vapor de mercúrio, Philips TUV 15W/G15T8 – Longe Life – UV – C, Cooler Axial AC FAN.



Figura 17 - Camara UV para ensaios fotolíticos e fotocatalíticos na região UV – C.

Fonte: Do autor.

Estudos fotolíticos e fotocatalíticos na região microondas (MW) foram executados através de equipamento comercial, Panasonic NN7856BK, 220V, 60Hz (**Figura 18**), com frequência de microondas de 2.450 MHz e em diferentes tempos.



Figura 18 - Aparelho microondas para ensaios fotolíticos e fotocatalíticos na região Microondas.

Fonte: Do autor.

Estudos fotolíticos e fotocatalíticos empregando energias associadas, na região MW/UV, foram realizados empregando sistema conjunto contendo equipamento MW, descrito acima e uma Lâmpada Hg-EDL (lâmpada de descarga sem eletrodo com vapor de mercúrio) com compartimento para amostra, acionada por microondas (**Figura 19**).



Figura 19 - Aparelho microondas e lâmpada Hg-EDL para ensaios fotolíticos e fotocatalíticos na região Microondas/UV.

Fonte:Do autor.

Para os ensaios utilizando a energia ultrassônica, foi utilizado banho ultrassônico, Unique, USC 700 (**Figura 20**), com reservatório de 1000mL, frequência de 50/60Hz, frequência ultrassônica de 55 kHz e potência ultrassônica de 55 Watts RMS.



Figura 20 - Banho ultrassônico *Unique USC 700*.

Fonte:Do autor.

4.2 Reagentes

Soluções padrão (estoque) de Atrazina, Atrazin, Desetilatrizina, Hidroxiatrizina e Desisopropilatrazina de 1000 mg L^{-1} , Desetildesisopropilatrazina de 1071 mg L^{-1} , Atrazina Desetilhidroxiatrizina de 1006 mg L^{-1} e Desetildesisopropil hidroxiatrizina de 200 mg L^{-1} , foram preparadas através da dissolução dos respectivos reagentes (Sigma Aldrich, USA) em metanol grau HPLC (J.T Backer). Os padrões de Desetildesisopropil hidroxiatrizina de 200 mg L^{-1} e Desisopropil hidróxiatrizina de $990,5 \text{ mg L}^{-1}$ foram preparados em metanol, grau HPLC, (J.T Backer) e 1 mL de solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} para melhor solubilização dos respectivos reagentes, sendo as mesmas utilizadas para preparo de padrões intermediários. Solução de NaOH 25 mmol L^{-1} foi preparada através da dissolução de NaOH (VETEC – Quimica Fina, Brasil) em água, assim como solução de HCl 25 mmol L^{-1} , através da diluição de HCl concentrado (QHEMIS- Hexis- Brasil) em água, ambas utilizadas para estudos de influência do pH nos processos fotolíticos e fotocatalíticos. Soluções tampão de ácido acético/acetato de sódio (diversos valores de pH), foram preparadas através da diluição de soluções de ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, assim como a preparação de solução tampão de fosfato monobásico de potássio/fosfato dibásico de potássio através da dissolução dos respectivos sais (Sigma Aldrich, USA).

Todas as soluções utilizadas foram preparadas a partir de reagentes de pureza analítica e água ultrapura com resistividade mínima de $18,0 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ obtida em sistema Milli-Q plus (Millipore, Bedford, MA, USA). Os padrões foram armazenados em frascos de polipropileno de alta densidade (Nalgene[®]) e mantidos sob refrigeração.

Acetonitrila e metanol, grau HPLC (J.T. Backer) foram utilizados no preparo de soluções e processos vinculados as análises cromatográficas. Para os estudos fotocatalíticos, foram utilizados os óxidos de zinco, sintetizados e caracterizados através de análise de raio X e óxido de titânio (Synth) comercial.

Solução de CCl_4 (Dinâmica- Brasil) 0,1% (v/v) foi preparada em volume de 100mL, sendo acrescentada a mesma, KI (Synth- Brasil) até concentração final de $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ do respectivo sal. A respectiva solução foi utilizada para o mapeamento das ondas produzidas no banho ultrassônico.

4.3 Monitoramento de atrazina e produtos de degradação empregando espectrofotometria molecular

Aliquota de 3mL de solução 1 mg L^{-1} de atrazina e seus produtos de degradação (desetilatrizona (1), desisopropil atrizona (2), desetildesisopropil atrizona (3), hidroxitrizona (4), desetilhidroxi atrizona (5), desisopropil hidroxiatrizona (6), desetildesisopropil hidroxiatrizona (7), foram adicionadas individualmente em cubetas de quartzo com caminho optico de 1cm e submetidas a varredura espectral no intervalo de 190 a 300nm. Esses espectros foram utilizados para a compreensão e avaliação dos estudos de degradação de atrazina empregando os estudos fotolíticos e fotocatalíticos.

4.4 Desenvolvimento de metodologia analítica para análise de atrazina e produtos de degradação utilizando HPLC com detector UV/Visível.

Preparou-se uma mistura de atrazina e 7 (sete) de seus produtos de degradação com concentração de 2mg.L^{-1} através da diluição das soluções padrão estoque, posteriormente submetidos a análise cromatográficas. Volume de $30\mu\text{L}$ de solução padrão/amostra foram injetados em HPLC, através de injetor automático, sendo utilizada coluna cromatográfica Zorbax Eclipse Plus C18, $4,6 \times 250\text{mm}$, $5\mu\text{m}$ nos processos de separação e detector UV/Vis no comprimento de onda de 221 nm .

Para a separação de atrazina e seus produtos de degradação foi escolhido e empregado o sistema de separação em fase reversa, empregando diferentes misturas de eluentes, vazão e controle de temperatura, visando a melhor separação e resolução dos diferentes compostos. Esses sistemas encontram-se detalhados na **Tabela 5**.

Tabela 5 - Condições cromatográficas para os testes de separação.

Teste	Solvente A / %	Solvente B/%	Modo de eluição
1	ACN / 20 a 80	Água / 80 a 20	Isocrático
2	Metanol / 20 a 80	Água / 80 a 20	Isocrático
3	Metanol / 20 a 80	ACN / 80 a 20	Isocrático
4	Tampão Acetato pH=3,5 a 5,6/ 20 a 80	ACN / 80 a 20	Isocrático
5	Tampão Acetato pH=3,5 a 5,6/ 20 a 80	Água / 80 a 20	Isocrático
6	Tampão Fosfato pH=5,8 a 6,6 / 20 a 80	Água / 80 a 20	Isocrático
7	Tampão Fosfato pH=5,8 a 6,6 / 20 a 80	ACN / 80 a 20	Isocrático
8	Tampão Fosfato pH= 7,3 / 0 a 100	ACN / 100 a 0	Isocrático
9	Tampão Fosfato pH= 7,3 / 0 a 100	ACN / 100 a 0	Gradiente

Fonte: Do autor.

4.5 Síntese e caracterização do catalisador ZnO

A síntese do ZnO, foi feita pelo método de Pechini, empregando os seguintes reagentes: 5 g acetato de zinco (Proquímios- Brasil) como precursor de zinco, 13,13 g ácido cítrico monohidratado ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, Proquimicos- Brasil) como agente quelante. Em um béquer (1) estes reagentes foram misturados e em um segundo béquer (2) misturou-se 8mL de etilenoglicol ($HOCH_2CH_2OH$, Dinamica- Brasil) como agente polimerizante e 200mL de álcool absoluto. Em seguida, foram misturados os constituintes dos dois béqueres, adicionando os reagentes do béquer (1) no (2), sob agitação constante e aquecimento de aproximadamente $70^\circ C$, como mostrado na figura 21 (a). Assim que a temperatura foi atingida, adicionou-se 6mL de ácido nítrico (Dinamica- Brasil) para ajudar na dissolução, nesse momento a agitação e aquecimento máximo foram realizados até a eliminação de todo o NO_x , em seguida aquecimento foi mantido até a solução se transformar em uma resina polimérica, como figura 21 (b). A resina, ainda no béquer, foi seca em mufla (primeiro tratamento térmico) à $300^\circ C$ por duas horas, com uma taxa de aquecimento de $5^\circ C/$ minuto, formando-se, nesse momento, um pó escuro. Em seguida, com uma espátula retirou-se do béquer o resíduo, para ser desaglomerado, macerando-se em almofariz de ágata e transferindo-o para uma barquete de cerâmica, figura 21(c). O pó escuro resultante foi seco na mufla (segundo tratamento térmico) a $600^\circ C$ por duas horas, a uma taxa de aquecimento de $10^\circ C/$ minuto, figura 21 (d). Na Figura 22 é ilustrado o fluxograma que esquematiza o processo de síntese do pó de óxido de zinco.



Figura 21 - Síntese do ZnO e seus tratamentos térmicos: a) Solução inicial b) Resina Polimérica c) Primeiro tratamento térmico d) Segundo tratamento térmico.

Fonte: Do autor

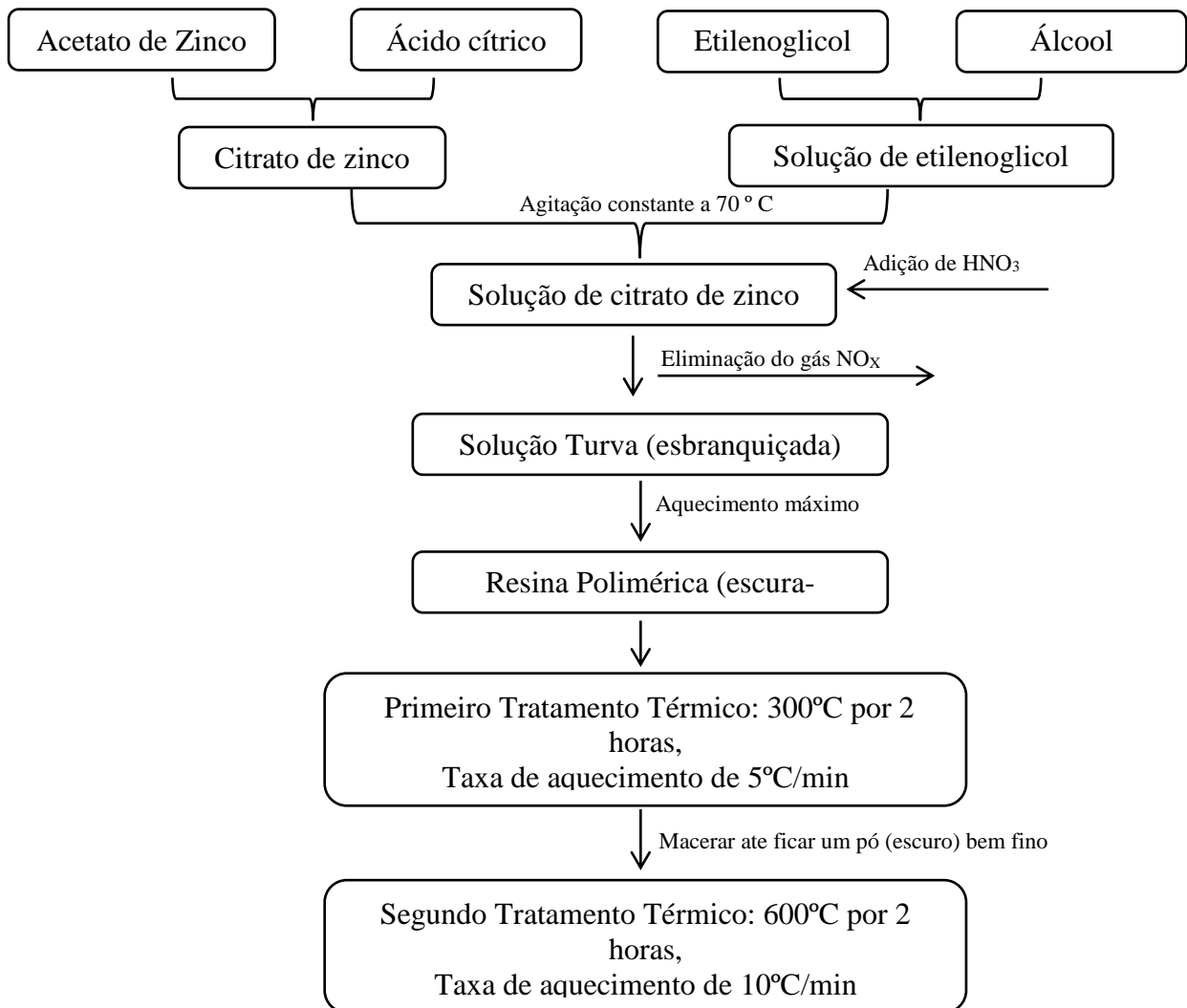


Figura 22 - Fluxograma da síntese do pó do ZnO pelo método de Pechini.

Fonte: Do Autor.

4.5.1 Técnicas de caracterização

Após sintetizado o fotocatalisador ZnO o mesmo foi caracterizado empregando a técnica de difração de raios-X (DRX) para se avaliar o produto da síntese, bem como, a formação das fases cristalográficas presentes no ZnO. Esses fatores influenciam, diretamente, na eficiência do catalisador no processo de fotocatalise.

4.5.1.1 Difração de raios-X por pó (DRXP)

A difração de raios-X, pode ser definida como uma fenômeno de espalhamento de radiação eletromagnética por um arranjo periódico de centros de espalhamento, com espaçamento da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda da radiação incidente, é uma das principais técnicas de caracterização de materiais, na determinação de fases cristalina, sendo isso possível, pois a grande parte dos cristais, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados por distância da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X. A técnica possui algumas vantagens para a caracterização de fases, dentre elas destacam-se a rapidez do método, sua simplicidade, confiabilidade dos resultados, possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura e análise quantitativa das fases.

A caracterização dos semicondutores foi feita em um difratômetro de raios-X, da marca Rigaku modelo ULTIMA IV geometria $2\theta/\theta$, disponível na UNIFAL-MG, Campus de Alfenas. Radiação do feixe de raios X linha $K\alpha$ do cobre (1,5406 Angstroms), intervalo em passo de $0,1^\circ$ e tempo de varredura de 1 grau 2θ / minuto, fenda 10mm.

4.6 Avaliação dos processos fotolíticos e fotocatalíticos para a degradação de atrazina.

Soluções contendo 5 mg L^{-1} de atrazina foram submetidas a diferentes processos de degradação empregando diferentes energias ultravioleta (UV), microondas (MW),

ultrassônica (US); energias associadas MW-UV, US-UV e associação de diferentes energias e o emprego de catalisadores (UV/TiO₂, MW/TiO₂, US/TiO₂, MW-UV/TiO₂, US-UV/TiO₂, UV/ZnO, MW/ZnO, US/ZnO, MW-UV/ZnO, US-UV/ZnO) seguindo as etapas descritas no procedimento apresentado pela **Figura 23**. A avaliação dos diferentes sistemas e associações foram realizadas empregando a espectrofotometria molecular e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os parâmetros avaliados nestas etapas encontram-se descritos na **Tabela 6**. Nos processos fotocatalíticos, empregando os catalisadores, observa-se que, além do procedimento descrito na **Figura 23**, foram necessárias as etapas de centrifugação e em alguns casos, filtração através de filtros de 0,45µm ou 0,22 µm.

Tabela 6 - Condições fotolíticas e fotocatalíticas avaliadas na degradação da Atrazina.

Teste	Radiação	Intervalo de Tempo (min)
1	UV	de 0 a 120
2	MW	de 0 a 2
3	US	de 0 a 120
4	US-UV	de 0 a 120
5	UV-MW	de 0 a 4
6	UV/ZnO (1mg/mL)	de 0 a 120
7	MW/ZnO (1mg/mL)	de 0 a 2
8	US/ZnO (1mg/mL)	de 0 a 120
9	US-UV/ZnO (1mg/mL)	de 0 a 120
10	UV-MW/ZnO (1mg/mL)	de 0 a 4

Fonte: Do autor.

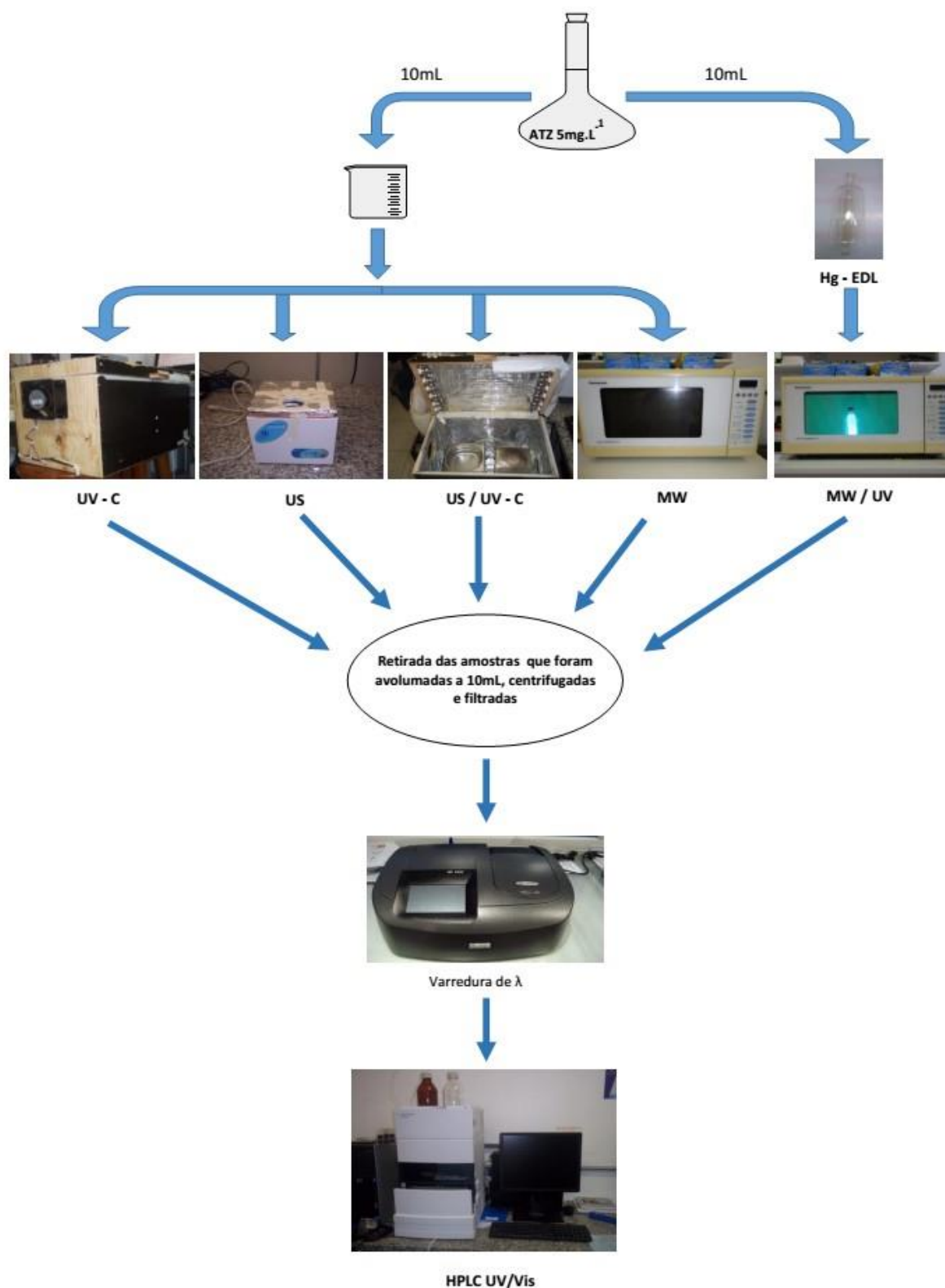


Figura 23 - Procedimento de degradação e análise da atrazina em diferentes sistemas de degradação.

Fonte: Do autor.

Efeito do pH foi avaliado junto aos ensaios de degradação, sendo que o ajuste dos valores de pH foi realizado por meio da adição de solução de NaOH e/ou HCl, ambos a 25 mmol L⁻¹. Estudos da dose dos catalisadores TiO₂ e ZnO foram realizados empregando 10 mL de solução padrão/amostra de atrazina em diferentes processos fotocatalíticos. Nos processos empregando a energia US, a dispersão dos catalisadores se deu naturalmente pela energia vibracional ultrassônica, entretanto nos processos UV e MW, quando possível, utilizou-se agitador magnético para dispersão dos catalisadores. A separação do catalisador, estudado no processo fotocatalítico, foi realizada utilizando-se uma centrífuga HT Modelo MCD – 2000 / 100-240V 50/60Hz (**Figura 24**) com capacidade para 18 (dezoito) tubos ependorf, controle de tempo e velocidade, podendo chegar até 14.000rpm. Também utilizou-se centrífuga de bancada Nova Técnica – Modelo NT 810 - 500W – 220V (**Figura 24**) com compartimento para 16 (dezesesseis) tubos de ensaio e ajuste de velocidade, podendo chegar até 3300rpm.



Figura 24 - Centrífuga Nova Técnica NT 810.

Fonte: Do autor

O mapeamento do banho ultrassônico foi executado a fim de determinar as posições mais susceptíveis ao efeito da energia ultrassônica, uma vez que fatores podem alterar a distribuição da energia ultrassônica no equipamento, como por exemplo, viscosidade do líquido, material do reservatório, posição dos transdutores no equipamento, dentre outros.^{57,58} Deste modo, 4 mL de solução KI 3 mol L⁻¹ acrescidas de CCl₄ a 0,1% (v/v) foram adicionadas em tubos de 15mL e dispostos em 9 diferentes posições, como mostra a **Figura 25**. As

amostras foram sonicadas por período de 2 (dois) minutos e logo em seguida executada leitura em espectrofotômetro a 352nm.

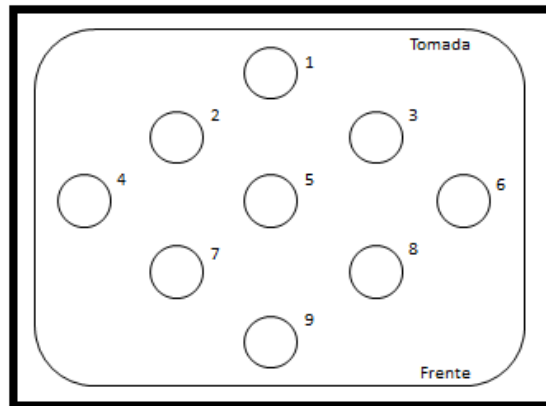


Figura 25 -Vista superior das posições monitoradas do banho ultrassônico.

Fonte: Do autor.

Após submetidas a ultrassom, as amostras foram previamente centrifugadas e/ ou filtradas (quando necessário) para separação dos catalisadores, sendo posteriormente retiradas alíquota de 3 mL para leitura (triplicata) no espectrofotômetro UV/Visível empregando cubeta de quartzo com caminho óptico de 1cm.

As análises cromatográficas das soluções padrões/amostras, após os processos fotolíticos e fotocatalíticos foram realizados empregando-se a cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa nas condições otimizadas no estudo (**Tabela 9**).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Desenvolvimento de método para a identificação e quantificação de atrazina e seus produtos de degradação.

5.1.1 Medidas espectrofotométricas.

A avaliação dos processos fotolíticos e fotocatalíticos para a degradação de atrazina e seus produtos de degradação, foram monitorados por meio da espectrometria de absorção molecular (UV-Vis) e cromatografia líquida de alta eficiência utilizando o sistema de detecção UV/Vis, com comprimento de onda fixo para acompanhamento da variação de absorbância (Absorção Molecular UV-Vis) e Atrazina/Produtos de Degradação (CLAE/ UV-Vis). Assim, executou-se a varredura espectral, dos diferentes compostos (**Figura 26**) para determinação do comprimento de onda máximo da atrazina e seus produtos de degradação, para posteriores estudos.

Após obtida a varredura espectral no intervalo estudado, o perfil do sinal foi avaliado e a identificação de comprimento de onda com máxima absorção molecular (comprimento de onda analítico), para cada uma das espécies a serem monitoradas, foi realizada (**Tabela 7**). O estudo foi realizado empregando-se uma solução de atrazina e seus produtos de degradação na concentração de 1 mg L⁻¹.

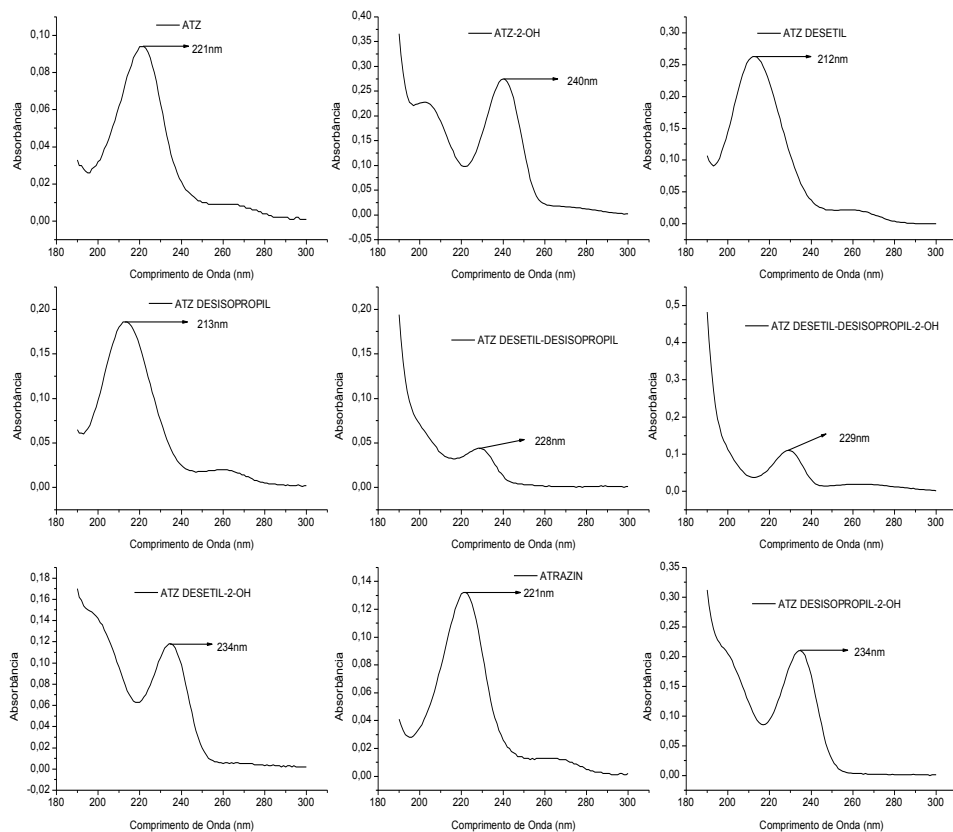


Figura 26 - Identificação de comprimento de onda analítico da das soluções aquosas de Atrazina e produtos de degradação a 1mg.L^{-1} .

Fonte: Do autor.

Tabela 7 - Comprimento de onda analítico para Atrazina e seus produtos de degradação.

Composto	λ analítico (nm)
Atrazina (ATZ)	221
Atrazin	221
Atrazina Desetil (DEAT)	212
Atrazina Desisopropil (DIAT)	213
Atrazina Desetil-Desisopropil (DEDIAT)	228
Atrazina -2-OH (HAT / HA)	240
Atrazina Desetil-2-OH (DEHAT)	234
Atrazina Desisopropil-2-OH (DIHAT)	234
Atrazina Desetil-Desisopropil-2-OH (DEDIHAT)	229

Fonte: Do autor.

As identificações dos comprimentos de onda analíticos se fazem necessárias, uma vez que durante o monitoramento dos compostos, resultantes dos processos de degradação, a atrazina foi analisada como principal ponto de observação do processo. Deste modo, como apresentado na **Figura 26** e **Tabela 7**, o comprimento de onda a ser selecionado no sistema de detecção do equipamento cromatográfico foi de 221nm, correspondente ao composto priorizado (atrazina), podendo esta escolha afetar a sensibilidade de alguns dos produtos de degradação resultantes do processo de degradação. Entretanto, a identificação dos produtos de degradação foi possível.

5.1.2 Desenvolvimento de método para a identificação e quantificação de atrazina e seus produtos de degradação.

Visando a identificação e quantificação dos produtos de degradação resultantes do processo proposto para degradação da atrazina, buscou-se o desenvolvimento de uma metodologia analítica para separação e quantificação dos compostos empregando a cromatografia líquida de alta eficiência. A respectiva etapa se fez necessária uma vez que poucos trabalhos apresentam dados relevantes sobre a separação da atrazina e 7 (sete) de seus produtos de degradação empregando a técnica proposta. A respectiva etapa buscou avaliar as condições cromatográficas ideais para o processo de separação e quantificação das espécies, onde inúmeras combinações de parâmetros físico-químicos foram avaliados. A **Figura 27**, apresenta os melhores cromatogramas obtidos na execução do **Testes de 1 a 8** constantes na **Tabela 5**.

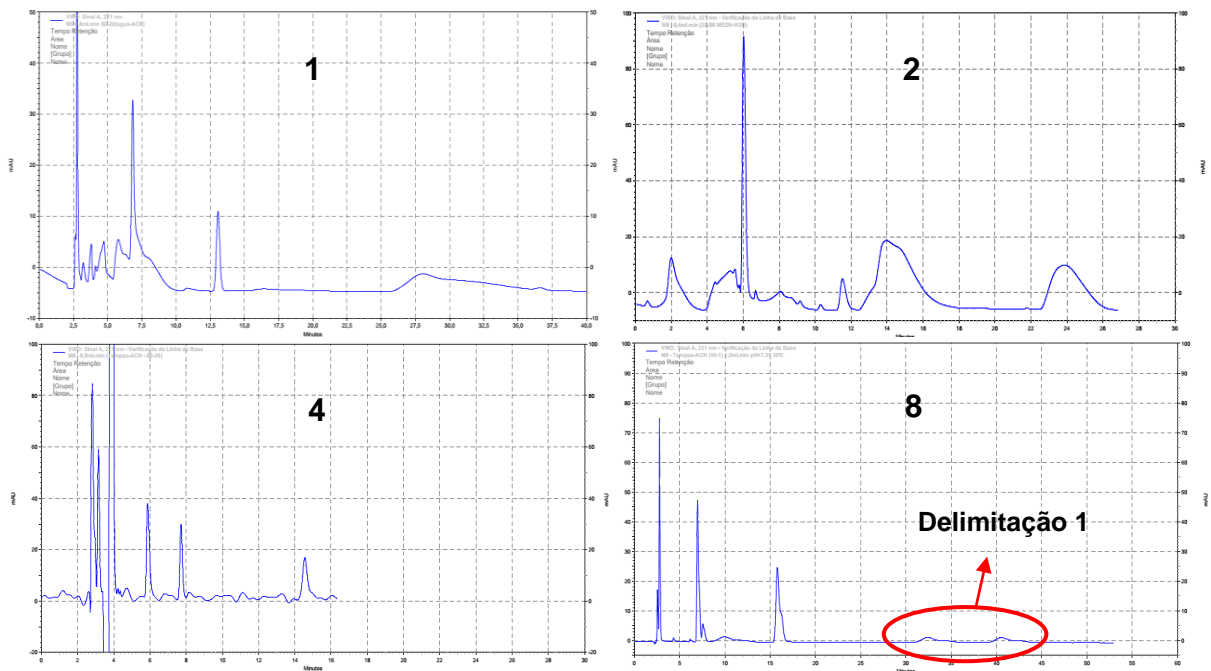


Figura 27 - Cromatograma de testes de separação da atrazina e seus produtos de degradação.

Fonte: Do autor.

A avaliação dos cromatogramas da **Figura 27** demonstra uma evolução no processo de separação ao decorrer dos testes constantes na Tabela 5, onde variou-se a composição da fase móvel e suas proporções. Entretanto, como pode-se observar nenhum dos métodos estudados forneceram boa separação e a resolução dos picos não se mostrou satisfatória.

Os respectivos testes evidenciam que ocorre uma melhora nos processos de separação quando se altera a composição da fase móvel de água/ACN (1) - água/MeOH (2) para as composições tampão acetato/ACN (4) e tampão fosfato/ACN (8) nos valores de pH=4,93 e 7,35 respectivamente. Além de observada a melhora nos processos de separação, verifica-se que a resolução dos picos também passa a ser mais satisfatórias, com algumas exceções, visto que para o **Teste 8**, nos dois últimos picos observa-se o alargamento dos mesmos (**delimitação 1**), prejudicando imensamente suas resolutividades.

Alguns dos produtos de degradação apresentam os grupos hidroxila, susceptíveis a interações do tipo ligação de hidrogênio com a fase móvel, em especial a acetonitrila ($pK_a = -4,3$), observa-se que a utilização das soluções tampão no lugar da água contribui na diminuição de interação entre produtos de degradação contendo grupos hidroxila e a acetonitrila, assim permitindo maior interação dos mesmos com a fase estacionária, o que se torna positivo para o processo de separação. Após uma análise mais completa dos dados observou-se uma boa separação, quando a mistura tampão fosfato ($pH=7,3$)/ACN foi utilizada como fase móvel, assim, avaliou-se a mistura com vistas a uma melhora na resolução dos picos. O aumento da proporção de acetonitrila na fase móvel não contribui positivamente para a separação dos analitos, entretanto, uma melhora considerável, na resolução dos picos foi observada. Assim, foi avaliada a possibilidade de emprego de modo gradiente, para a separação dos analitos (**Teste 9 constante na Tabela 5**) Após realizados os estudos empregando modo gradiente, observou-se uma melhora significativa na separação e na resolução dos picos. A **Tabela 9**, descreve as condições otimizadas para o método desenvolvido para a separação de atrazina e seus produtos de degradação empregando cromatografia líquida em fase reversa e modo gradiente.

Tabela 8 - Condição gradiente para separação da atrazina e 7 (sete) de seus produtos de degradação, em vazão de $1,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e temperatura controlada de 25°C .

Tempo (minutos)	Tampão Fosfato $pH=7,3$ (%)	Acetonitrila (%)
0 a 3	100	0
3 a 10	80	20
10 a 20	30	70
20 a 25	10	90

Fonte: Do autor.

Definidos os parâmetros cromatográficos de acordo com a **Tabela 9** obteve-se o cromatograma representado pela **Figura 28**, o qual apresenta separação e resolução satisfatória para o propósito deste projeto, definindo, portanto, a metodologia de separação a ser utilizada nas etapas posteriores.

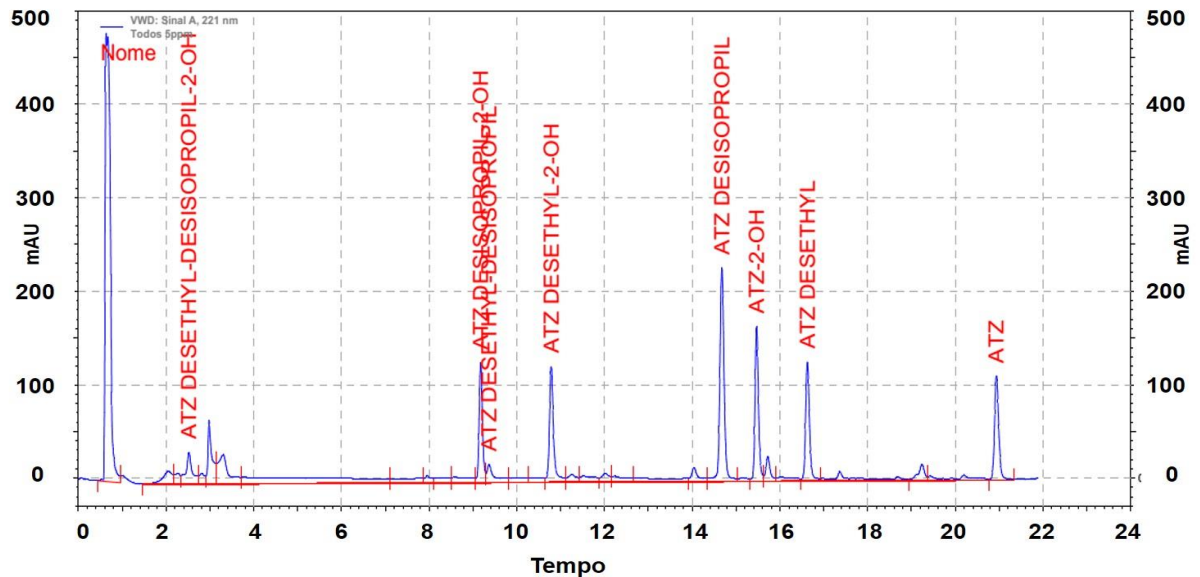


Figura 28 - Cromatogramas obtidos nos testes de desenvolvimento de metodologia para separação de ATZ, DEAT, DIAT, DEDIAT, HAT, DEHAT, DIHAT, DEDIHAT em solução aquosa a $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ com modo de eluição gradiente de 0 a 3min, 0% (ACN)/100% Tampão PO_4^{3-} (pH=7), 3 a 10min, 20% (ACN)/80% Tampão PO_4^{3-} (pH=7), 10 a 20min, 70% (ACN)/30% Tampão PO_4^{3-} (pH=7), 20 a 25min, 90% (ACN)/10% Tampão PO_4^{3-} (pH=7) com detecção a 221nm.

Fonte: Do autor.

Os estudos realizados na sequência do trabalho, utilizando o método proposto demonstraram excelentes repetibilidades. Outros trabalhos, encontrados na literatura⁵⁴ evidenciam que a utilização da fase móvel, composta por tampão fosfato 5 mmol L^{-1} , em pH=7 associado a acetonitrila, em método gradiente, apresentavam os resultados mais satisfatórios no que tange a separação e resolução dos picos, porém os mesmos trabalhos

apresentavam, como ponto negativo, o respectivo tempo de corrida, que se situava acima de 40 minutos. Outro problema descrito na literatura é a possibilidade de precipitação de compostos dentro do sistema, os quais podem causar sérios danos ao equipamento cromatográfico, quando sais de fosfatos são empregados. Em vista destes possíveis problemas, costumeiramente não se utiliza concentrações muito elevadas de soluções salinas, porém, no método proposto, trabalhou-se com solução tampão pH=7,0 ($19,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4/30,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4$), e não foi observado tais problemas no sistema cromatográfico e sim uma melhora, considerável, no tempo de corrida, que encontra-se abaixo dos 22 minutos. Assim, o emprego de solução tampão, nessa concentrações, associada e acetonitrila, influencia significativamente na otimização do método cromatográfico. A **Tabela 10** apresenta os tempos de retenção obtidos, empregando o método proposto para a separação, identificação e quantificação de atrazina e seus metabolitos.

Tabela 9 -Tempos de retenção para atrazina e produtos de degradação.

Amostra	Substância	Tempo de Retenção (minutos)
1	AtrazinaDesetil Desisopropil-2-OH	2,49
2	Atrazina Desisopropil-2-OH	9,17
3	AtrazinaDesetilDesisopropil	9,34
4	Atrazina Desetil-2-OH	10,75
5	AtrazinaDesisopropil	14,6
6	Hidroxiatrazina	15,5
7	AtrazinaDesetil	16,6
8	Atrazina	20,9

Fonte: Do autor.

Definida a metodologia de separação, salienta-se que as etapas posteriores para avaliação dos produtos de degradação, empregando a cromatografia líquida de alta eficiência com detecção UV/Visível foram todas executadas de acordo com as condições constantes na **Tabela 9**.

5.2 Síntese e caracterização do ZnO por difração de Raios-X.

Foi realizada por difração de Raios-X a caracterização do ZnO, obtidos através do método de Pechini. Tal processo de caracterização visou avaliar a eficiência da etapa de síntese dos semicondutores (fotocatalisadores) e a estrutura da fase obtida, a qual influenciou, significativamente o processo de fotocatalise. A amostra do pó de ZnO foi analisada após tratamento térmico de 600°C por duas horas. Como pode ser observado no difratograma de raios-X da amostra de ZnO (**Figura 29**), para amostra obtida pelo método Pechini ocorreu a formação da fase wurtzita (ficha 36-1451) e pode-se confirmar pelos HKL (100), (002), (101),(102), (110), que a estrutura formada foi a wurtzita.

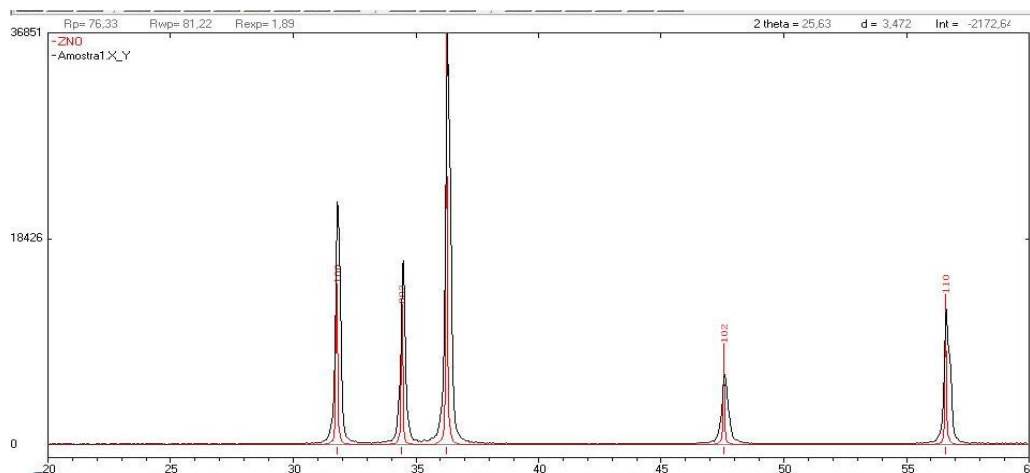


Figura 29 – Difratograma de raios-X para amostras de ZnO.

Fonte: Do autor.

5.3 Estudo fotolítico para a degradação da atrazina empregando diferentes energias.

5.3.1 Degradação fotolítica empregando a radiação UV.

Analisando-se a **Figura 30 - A**, observa-se a degradação do herbicida por meio da Fotólise UV, uma vez que os picos situados na região próximos a 221nm apresentam decaimento para o intervalo de tempo estudado. Destaca-se, ainda, na **Figura 30 – A**, que já no início do processo fotolítico, com o decaimento do sinal de absorbância em 221 nm, observa-se o aparecimento de sinal de absorbância na região de 200 e 240 nm, após 20 minutos de exposição, demonstrando a provável formação de produtos de degradação (produtos de degradação). A **Figura 30 – B** apresenta os resultados da fração resultante de concentração após o processo fotolítico, observando-se o decaimento de 50% da concentração inicial já nos primeiros 20 minutos de exposição, sendo ainda, que a degradação de, aproximadamente, 60% da atrazina foi observada em 120 minutos de exposição.

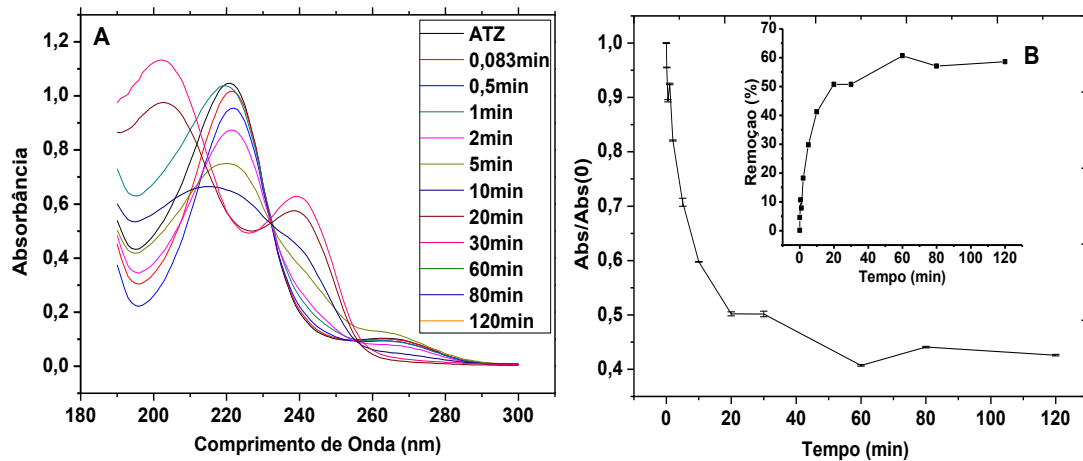


Figura 30 - Espectro de absorção molecular (A) e razão de degradação de Atrazina 5mg.L⁻¹ (B) para o processo fotolítico empregando radiação UV.

Fonte: Do autor.

5.3.2 Degradação fotolítica empregando radiação MW.

A **Figura 31 - A**, evidencia o decaimento da absorbância na região próxima a 221nm para a solução de atrazina 5 mg L⁻¹ empregando a energia MW, porém, diferentemente do observado para a energia UV (**Figura 31 -A**) não constatou-se o surgimento de picos em regiões específicas, caracterizando, deste modo, possivelmente, a não formação de produtos de degradação. A diminuição da absorbância e a ausência de picos em outras regiões do espectro, associadas as observações, no processo fotolítico MW, do aumento da temperatura na solução, a partir do tempo de 1 minuto, sugeriu-se uma provável perda de atrazina, inicialmente presente na solução, e não, obrigatoriamente, a sua degradação. A **Figura 31 - B** demonstra informa uma taxas de remoção de, aproximadamente, 25% no primeiro minuto e de, aproximadamente, 40% no terceiro minuto. Salienta-se ainda que, para a execução do ensaio, o béquer contendo a solução de atrazina foi simplesmente, envolvido com o auxílio de filme PVC, o qual acabou se rompendo após certo período de exposição devido ao aumento da pressão interna, podendo, deste modo, acarretar perdas por volatilização. É evidente que o respectivo processo deve ser executado em ambiente fechado, porém a falta de equipamento específico para este fim, o mesmo não foi realizado.

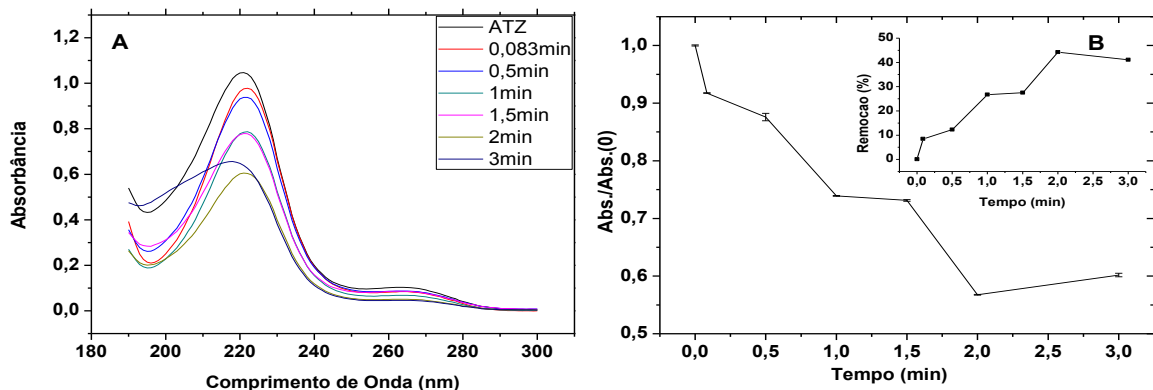


Figura 31 - Espectro de absorção molecular (A) e razão de degradação de atrazina 5mg.L⁻¹

(B) para o processo fotolítico empregando radiação MW.

Fonte: Do autor.

5.3.3 Degradação fotolítica empregando energia US.

Antes do início dos estudos de sonólise o sistema foi mapeado conforme metodologia descrita anteriormente. A solução salina de KI 3 mol.L⁻¹ acrescidas de CCl₄ a 0,1%, quando expostas as ondas ultrassônicas resulta na oxidação do íon iodeto (I⁻) a iodo (I₂)⁵⁸, sendo o mesmo monitorado através da variação de absorbância em 352 nm, uma vez que I₂ em presença de I⁻ da origem ao íon I₃⁻, como mostra a **equação 14**.



A **Figura 32** apresenta os dados obtidos através do monitoramento da absorbância após a sonicação. Nesse estudo, pode-se observar um valor significativamente maior na posição 9, possivelmente, devido a uma formação de I₃⁻, evidenciando, assim uma maior intensidade do US nesse ponto, o que confirma a distribuição das ondas ultrassônicas não uniformes.

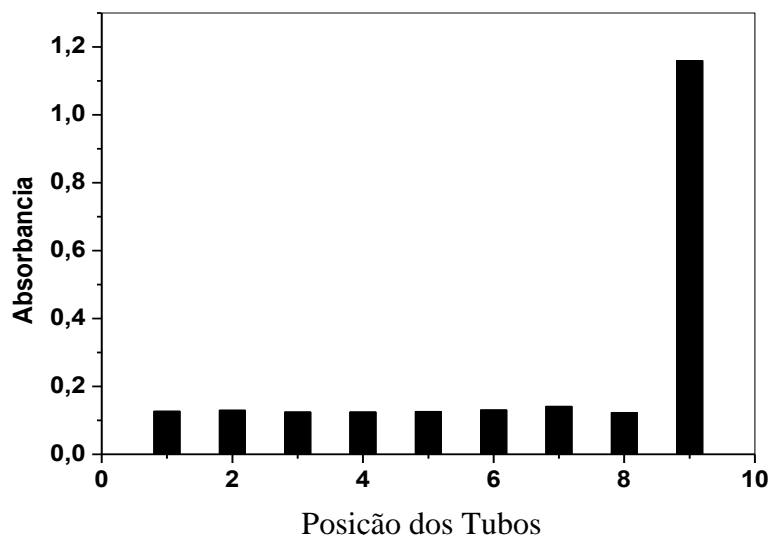


Figura 32 - Monitoramento da ação de energia ultrassônica em diferentes posições de banho ultrassônico em comprimento de onda de 352nm.

Fonte: Do autor.

Em função dos resultados obtidos no mapeamento do banho ultrassônico, conclui-se que para posteriores estudos de degradação utilizando-se a energia ultrassônica, as amostras a serem sonicadas devem ser posicionadas na **posição 9 (Figura 25)** uma vez que esta apresenta maior intensidade da energia ultrassônica. A utilização de diferentes posições podem resultar em conclusões equivocadas sobre o comportamento da respectiva energia frente a reações químicas e processos de degradação da atrazina.

Após o mapeamento foram iniciados os estudos de sonólise e sonofotocatálise e sonocatálise. Os ensaios de degradação utilizando a energia ultrassônica, evidenciou a ineficiência da respectiva energia no processo de degradação, uma vez que, como pode ser observado na **Figura 33 – A**, não foram constatados decaimentos, significativos, dos sinais de absorvância, em 221nm, além da ausência de picos correspondentes a provável formação de produtos de degradação.

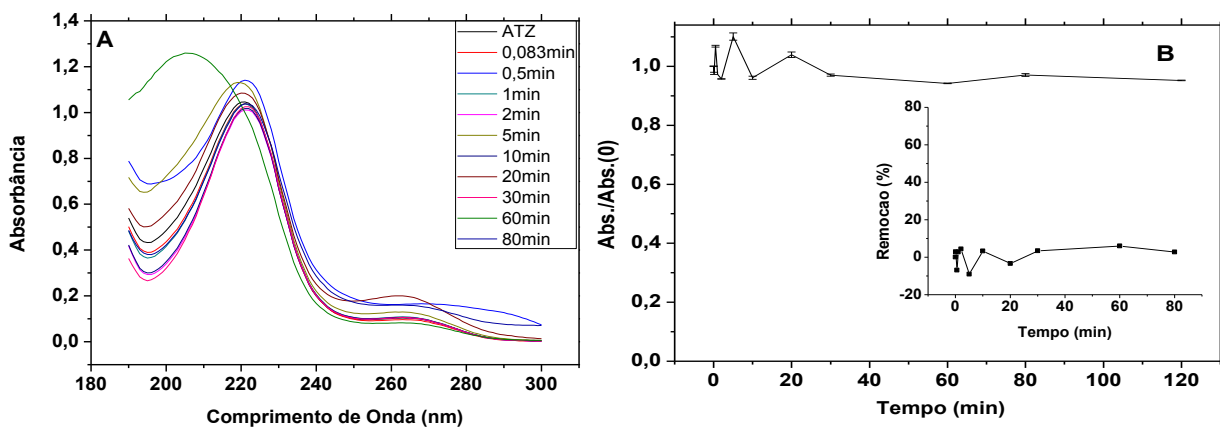


Figura 33 - Espectro de absorção molecular (A) e razão de degradação de Atrazina 5mg.L⁻¹ (B) para o processo fotolítico empregando energia ultrassônica.

Fonte: Do autor.

Com base na **Figura 33 – B**, a remoção de atrazina, empregando a energia US, permaneceu próximo ao valor de 2%, mesmo após 80 minutos de exposição, demonstrando a ineficiência da sonólise, isoladamente, no intervalo de tempo de até 80 minutos, para degradação da atrazina.

5.3.4 Degradação fotolítica empregando a associação de energias (US-UV).

A associação de energias para a degradação de atrazina, resultou em uma pequena melhora no processo de degradação (**Figura 34 – A**), apresentando uma diminuição da absorbância muito próximos dos valores verificado no processo empregando apenas a energia UV.

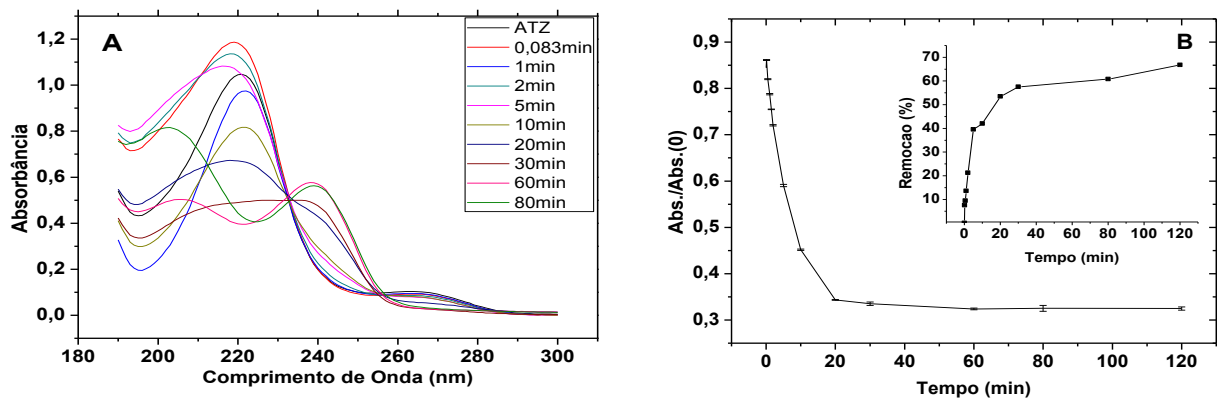


Figura 34 - Espectro de absorção molecular (A) e razão de degradação de atrazina 5mg.L⁻¹ (B) para o processo fotolítico empregando as associação de energias (US-UV).

Fonte: Do autor.

A **Figura 34 – B** apresenta uma taxa de remoção de aproximadamente 67% da atrazina, para o processo utilizando as energias US-UV conjuntas, no intervalo de tempo de 120 minutos de exposição. Comparando com a remoção de 60% obtida no processo fotolítico UV e os 2% no processo sonolítico, a junção das energias, proporcionou uma melhora no processo de 8%.

5.3.5 Degradação fotolítica empregando a associação de energias (MW-UV).

Assim como foi executado a junção das energias UV-US para avaliação da otimização do processo de degradação, também se avaliou a junção das energias MW-UV. A **Figura 35 – A** apresenta uma diminuição da absorbância, extremamente significativo, em tempos relativamente pequenos, até 4 minutos.

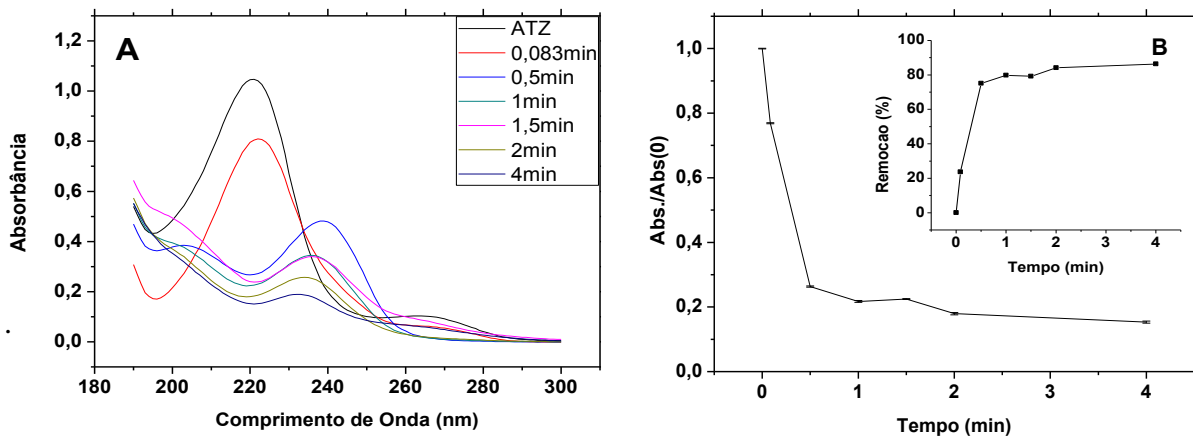


Figura 35 - Espectro de absorção molecular (**A**) e razão de degradação de atrazina $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (**B**) para o processo fotolítico empregando as associação de energias (MW-UV).

Fonte: Do autor.

Diferentemente de todos os sistemas avaliados anteriormente, uma diminuição de 23% já pode ser evidenciada para o sistema MW-UV, com apenas 5 segundos de exposição, com a observação de sinais de absorbância nos comprimentos de ondas de 240nm e 210 nm, possivelmente, devido a formação dos produtos de degradação da atrazina. Valores de degradação de 87% foram alcançados para o tempo de 4 minutos, de acordo com a **Figura 35 – B**. Comparando-se os sistemas de degradação estudados, 87% com MW-UV, em 4 minutos; 26% com UV, nos mesmos 4 minutos e 40% com MW, em 3 minutos, (reforçando as particularidades do sistema MW descrito no **item 5.3.2**), destaca-se os significativos 61% de degradação, a mais, quando se compara aos sistema UV e os valores de 47% a mais do

sistema MW, evidenciando assim, a maior eficiência do sistema utilizando as energias MW e UV em conjunto.

5.3.6 Avaliação das diferentes energias no processo de degradação fotocatalítica da atrazina.

Os estudos utilizando os 5 (cinco) diferentes tipos de energia (isoladas e/ou associadas) demonstraram que todos contribuem para o processo de degradação da Atrazina, destacando-se no estudo, o processo empregando as energias associadas, MW e UV, o qual apresentou uma eficiência de degradação mais satisfatória. A **Figura 36** apresenta os resultados comparativos de decaimento da fração de Atrazina (5mg L^{-1}) após submetidas aos processos de degradação utilizando as energias UV, MW, MW-UV, US e US-UV.

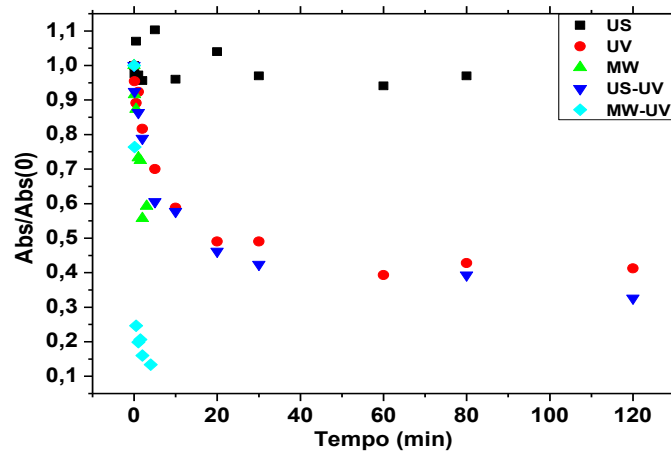


Figura 36 - Degradação proporcional de atrazina 5mg.L^{-1} empregando diferentes energias.

Fonte: Do autor.

Os dados constantes na **Figura 36** evidenciam que enquanto a energia ultrassônica isolada não exerce influência no processo de degradação da Atrazina, tanto as energias UV e US-UV apresentam degradação de 50% após os 20 minutos de exposição, sendo os maiores valores de degradação alcançados em 2 horas. Destaca-se também que, em todos os intervalos de tempo, a associação das energias US-UV apresentaram maior eficiência de degradação

quando comparadas as energias isoladas, o que encontra-se em consonância com os resultados obtidos por XU, L. J., et al, 2014, onde comportamento parecido foi verificado e também por BOKHALE et al, 2014 ao trabalhar com Rodamina 6G.

De acordo com a **Figura 36** destaca a significativa remoção de atrazina através do processo MW-UV, que se aproxima do valor de 90% para o tempo de 4 minutos de exposição. Vale destacar que, em todos os sistemas onde utiliza-se a radiação UV as taxas de degradação são mais significativas e a justificativa encontra-se vinculada à capacidade que a respectiva radiação possui em romper ligações químicas, podendo atuar através do processo fotolítico direto ou indireto. Uma avaliação preliminar, em relação ao sistema que apresentou-se mais eficiente na degradação empregando a associação MW-UV, pode-se observar a provável formação de produtos de degradação durante os ensaios de degradação, em especial os situados na região entre 234 e 240nm, que de acordo com a **Figura 37**, destacam-se os picos com 234, 237 e 240nm, que correspondem, possivelmente, aos produtos de degradação descritos na **Tabela 7**.

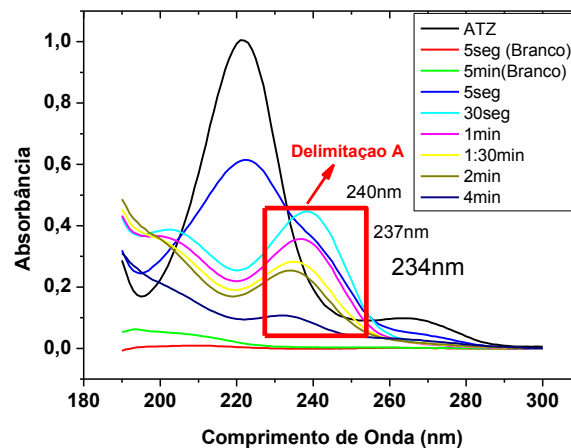


Figura 37 – Espectros de absorção molecular durante fotólise MW-UV da Atrazina 5mg.L⁻¹.

Fonte: Do autor.

De acordo com os resultados descritos na **Figura 26**, os produtos de degradação correspondentes aos picos de máxima absorbância em 234, 237 e 240nm são respectivamente

Desetilhidroxiatrazina e Desisopropilhidroxiatrazina (234nm) e Hidroxiatrazina (240nm), sendo que para o valor de 237nm pode ser associado ambos os produtos de degradação, uma vez que pequenos desvios encontram-se inseridos em análises qualitativas. Em função das observações, esta avaliação preliminar e não conclusiva, permite a sugestão de uma provável via de degradação para o sistema proposto, como apresentado pela **Figura 38**, porém vale salientar que as confirmações são mais confiáveis quando as identificações são executadas através de determinações cromatográficas.

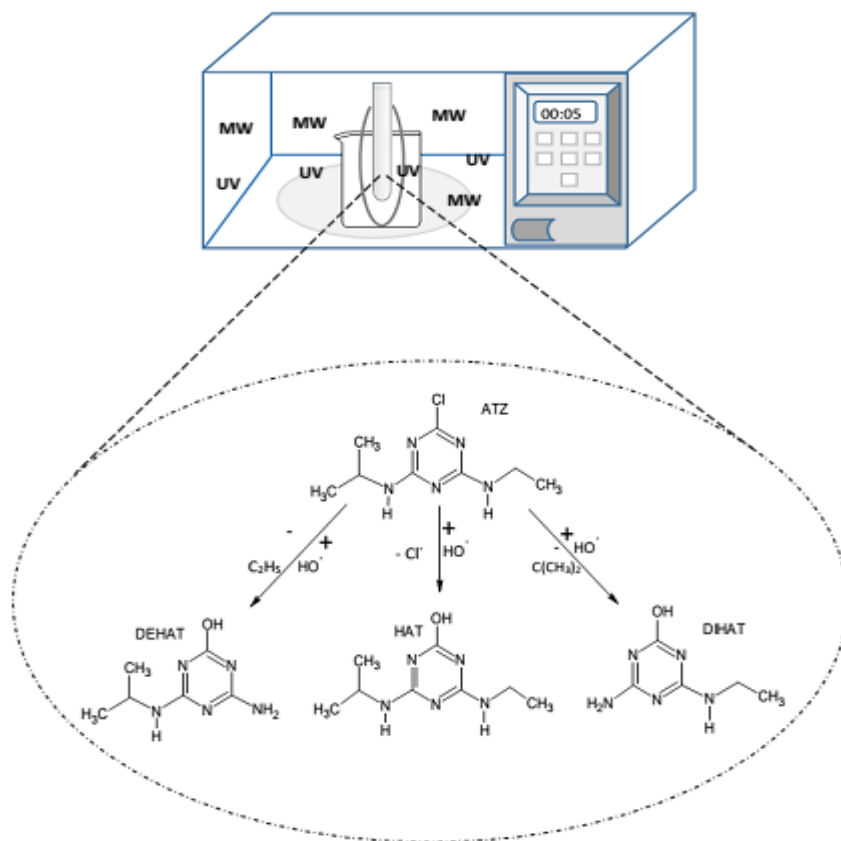


Figura 38 - Mecanismo de degradação da Atrazina através do processo fotolítico MW-UV (não conclusivo).

Fonte: Do autor.

Destaca-se no mecanismo proposto (não conclusivo) a formação de produtos de degradação hidroxilados, onde o carbono halogenado tem o cloro substituído por um grupo hidroxila, provavelmente formado pela Fotólise da água, como descrito por *LINE et. al, 2011*

⁵⁹. De acordo com os produtos de degradação possivelmente formados (a serem confirmados por HPLC), sugere-se a degradação através do mecanismo de substituição radicalar, onde o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) substitui o halogênio frente ao anel triazínico na formação da Hidroxiatrazina e além da hidroxilação, observa-se a desalquilação, dando origem a Desetilhidroxiatrazina e Desisopropilhidroxiatrazina.

De modo geral, a remoção de 60% (120min – UV), 40% (3min – MW), 2% (80min – US), 67% (120min – US/UV) e 87% (4min – MW/UV) evidência que a junção de energias atua de modo otimizar o processo de degradação, sendo ainda, possível, que os produtos de degradação, em todos os casos hidroxilados, demonstram a degradação por meio da formação de radicais hidroxila durante os processos fotolíticos.

5.3.7 Estudo da dose de ZnO e TiO₂ para os processos fotocatalíticos.

Os ensaios de degradação fotocatalítica, descritos pelos testes 6 a 10 constantes na **Tabela 6** foram antecedidos de avaliações referentes a influência da massa do catalisador junto ao processo, onde doses de 0,1 – 1,0 – 2,5 e 5,0 g.L⁻¹ foram avaliadas junto ao sistema fotocatalítico UV durante o período de 30 minutos de exposição sendo na respectiva etapa utilizada 10 mL da solução de atrazina 5mg L⁻¹. A **Figura 39** evidência a influência da dose do catalisador ZnO no processo de degradação, uma vez que se observa o decaimento mais acentuado do pico de atrazina (**A**) para o processo executado dose de 1 g.L⁻¹ do catalisador. Fixando-se o comprimento de onda em 221nm (correspondente a Atrazina), também observa-se o mesmo comportamento (**B**).

Para o estudo da influência da dose utilizando-se TiO₂ (Synth) como catalisador, observa-se através da **Figura 40** que os gráficos resultantes do processo fotocatalítico não apresentaram decaimento significativo com a inserção do TiO₂ (**A**), permitindo a conclusão de

que o TiO_2 não apresentou atividade catalítica para nenhuma das doses avaliadas, não se justificando a continuidade de ensaios fotocatalíticos utilizando o respectivo óxido.

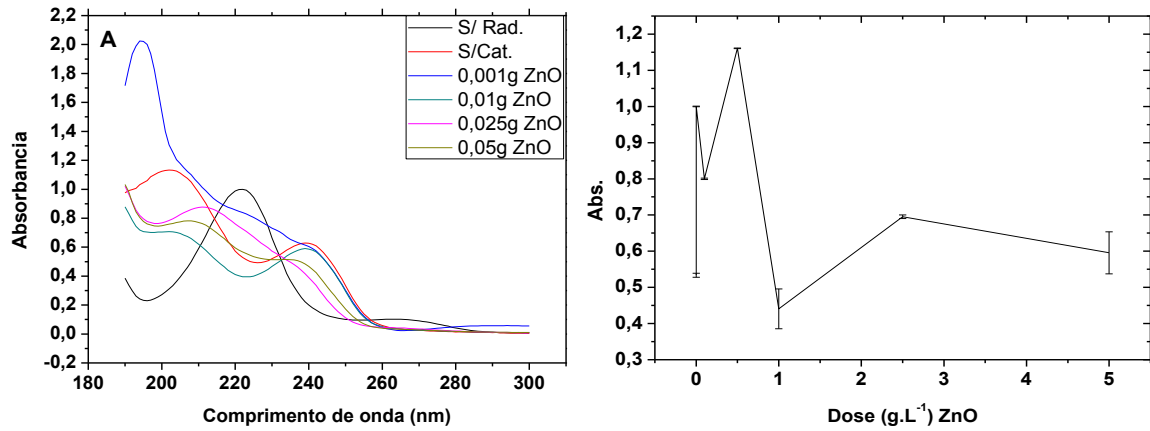


Figura 39 - Resultados de varredura de comprimento de onda (**A**) e comprimento de onda fixo em 221nm (**B**) obtidos em estudo da dose (g.L^{-1}) de ZnO para o processo fotocatalítico UV com tempo de exposição de 30 min.

Fonte: Do autor.

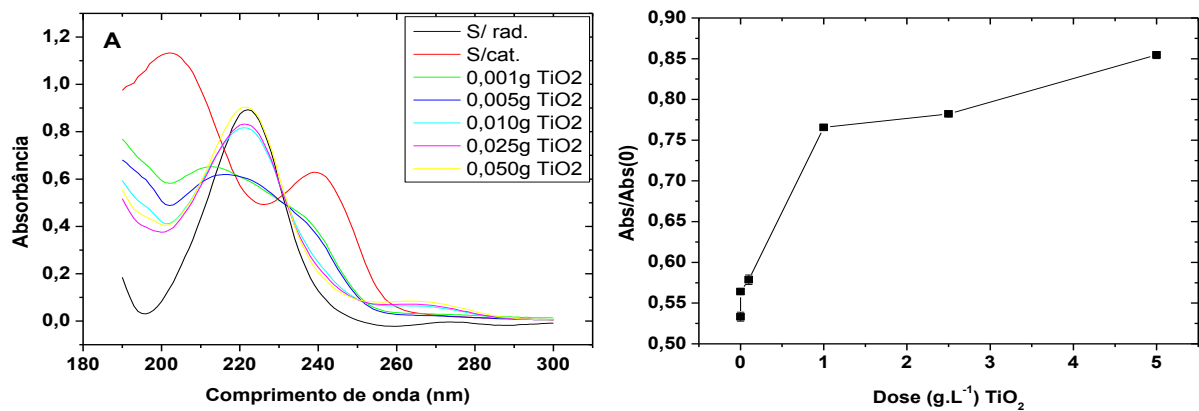


Figura 40 - Resultados de varredura de comprimento de onda (**A**) e comprimento de onda fixo em 221nm (**B**) obtidos em estudo da influência da dose de TiO_2 para o processo fotocatalítico UV com tempo de exposição de 30 min.

Fonte: Do autor.

5.3.8 Estudo do pH e do tempo frente ao processo fotolítico MW-UV.

Uma vez definido que a fotólise da Atrazina foi mais eficiente quando as radiações microondas e ultravioleta (MW-UV) foram associadas, estudou-se a influência do pH no processo quando submetido as respectivas radiações, sendo os resultados dispostos na **Figura 41**. Os gráficos de varredura de comprimento de onda evidenciam que o processo de degradação apresenta-se mais eficiente em meio básico (**A**), demonstrando que a concentração de íons hidroxila na solução influencia positivamente no processo de degradação. Uma vez conhecido que íons hidroxila submetidos a radiação UV podem dar origem a radicais hidroxila, altamente reativos e extremamente oxidantes⁴, evidencia-se que os mesmos podem estar sendo formados através de fotólise direta. Após definido que a fotólise da Atrazina apresentou maior eficiência em pH=8,37 quando submetida as radiações MW-UV, avaliou-se a influência do tempo no processo fotolítico (**B**). A influência do pH no processo fotolítico apresenta-se significativo, uma vez que, de acordo com a **Tabela 11**, para o mesmo tempo de fotólise, a diferença entre a eficiência da taxa de degradação é de 10%, entre os valores de pH menos eficiente e o mais eficiente, que são pH=5,14 e 8,37 respectivamente.

Tabela 10 - Influência do pH na eficiência da degradação da Atrazina 5 mgL⁻¹ quando submetida a fotólise MW-UV por período de 2 minutos.

Teste	pH	% Degradação
1	3,2	83
2	5,1	81
3	7,2	82
4	8,4	91

Fonte: Do autor.

O tempo de exposição das amostras à respectiva radiação, em diferentes pHs, contribui para maior degradação do herbicida, permitindo concluir que a taxa de degradação apresenta-se mais acentuada no intervalo de tempo de 5 a 90 segundos, pois entre o tempo de 90 a 120 segundos, a taxa de degradação é pouco significativa (**Figura 41**). A queda, significativa, da absorbância, no comprimento de onda de 234 nm, correspondente a um dos produtos de degradação formados, pode indicar a mineralização do respectivo herbicida.

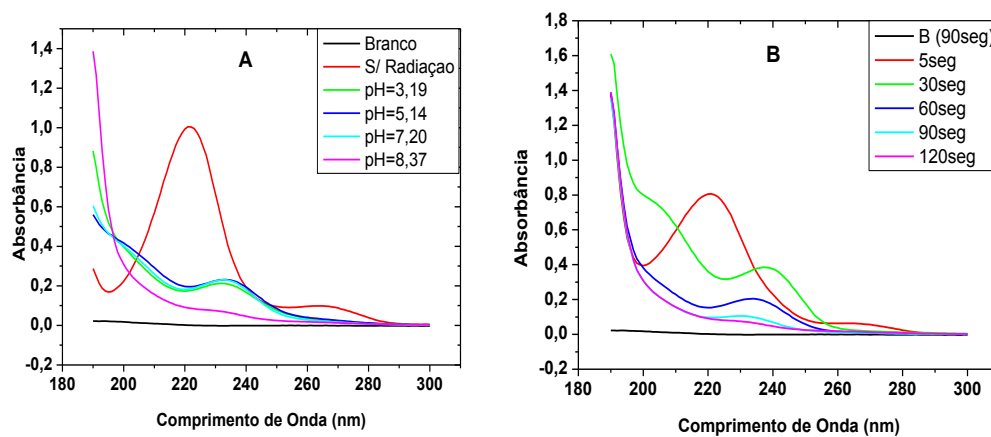


Figura 41 - Influência do pH (A) e do tempo (B) no processo fotolítico da atrazina 5mg.L⁻¹ em radiação MW-UV.

Fonte: Do autor.

A **Figura 41** demonstra que a Fotólise é influenciada pelo tempo que a amostra é submetida à respectiva radiação, uma vez que a diminuição dos valores de absorbância ocorrem com o aumento do tempo de exposição. Os dados podem ser justificados pelo fato de que a solução aquosa, ao ser exposta ao sistema fotolítico gera no meio, os radicais hidroxila que tem sua formação aumentada quanto maior o tempo de exposição a radiação, resultando deste modo em maior degradação da atrazina.

5.3.9 Degradação fotocatalítica da atrazina utilizando-se ZnO.

A partir da **Figura 42**, que apresentam dados comparativos entre os processos fotolíticos e fotocatalíticos utilizando ZnO para as energias UV (**A**), MW-UV (**B**) e MW (**C**), observa-se que a eficiência da degradação é prejudicada com a inserção do ZnO, evidenciando, assim, a menor eficiência do processo fotocatalítico utilizado.

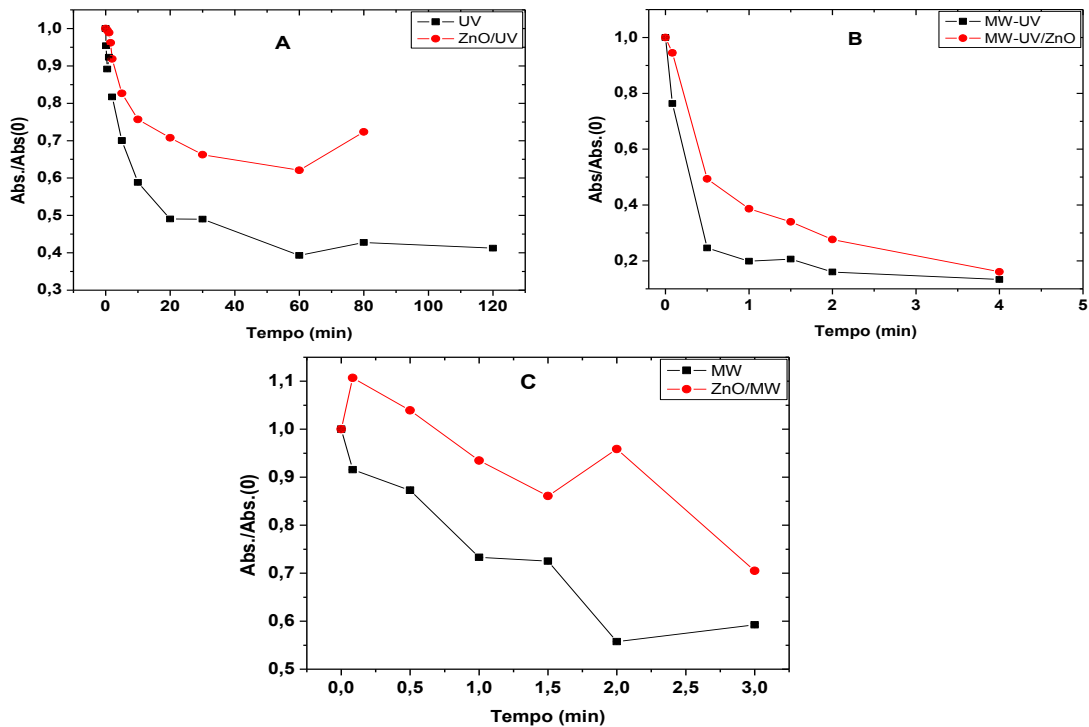


Figura 42 – Comparação entre os processos fotolíticos e fotocatalíticos utilizando ZnO 1.L⁻¹ utilizando as radiações UV (**A**), MW-UV (**B**) e MW (**C**).

Fonte: Do autor.

Os resultados obtidos, sugerem, uma insuficiência das energia no processo de fotocatalise, ou a escolha inadequada do catalisador, uma vez que as energias resultantes das radiações UV, MW-UV e MW não promoveram, possivelmente, a excitação eletrônica exigida junto a superfície do catalisador, que de acordo com inúmeros trabalhos^{60, 61} apresenta valor de 3,2 eV, uma outra possibilidade é a recombinação interna. A **Figura 43** demonstra um diagrama de excitação catalítica, onde a região destacada em vermelho corresponde ao

processo de recombinação interna, que impossibilita a transição do elétron a banda de condução e conseqüente perda de energia.

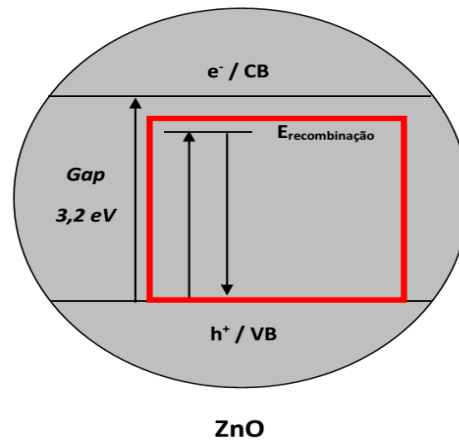


Figura 43 – Mecanismo de recombinação interna do ZnO e conseqüente inatividade catalítica de degradação da Atrazina.

Fonte: Do autor.

5.4 Avaliação da degradação e produtos de degradação por CLAE- UV/Visível.

Após os estudos das potencialidades das diferentes energias no processo de degradação de atrazina, um outro estudo se fez necessário, o mecanismo de degradação de cada processo. Assim, os produtos de degradação da atrazina empregando diferentes energias foram analisados empregando a cromatografia líquida de alta eficiência.

5.4.1 Possível mecanismo de degradação da atrazina após fotólise UV.

Os cromatogramas obtidos, após a fotólise UV da amostra de atrazina 5 mg L^{-1} (**Figura 44**), evidenciam que a fotólise apresenta-se efetiva após o tempo de 120 segundos, onde podemos observar o início da queda do pico correspondente a atrazina. Observa-se também que a queda mais significativa do sinal da atrazina se dá com o tempo de 300 segundos de fotólise, sendo a partir deste, observada o surgimento do sinal e tempo correspondente a hidroxiatrazina, devido, possivelmente, a hidroxilação do carbono halogenado, uma vez que

os elétrons de ligação do carbono halogenado sofrem significativa atração por parte do cloro, deixando deste modo, o respectivo carbono com uma carga aparentemente positiva e susceptível ao ataque do radical hidroxila obtido a partir da fotólise da água (**Figura 45**).

Antes do início da processo fotolítico foi observado um pico, correspondente à desetildesisopropil hidroxiatrazina, possivelmente, devido à contaminação, uma vez que em todos os cromatogramas observou-se o mesmo sinal.

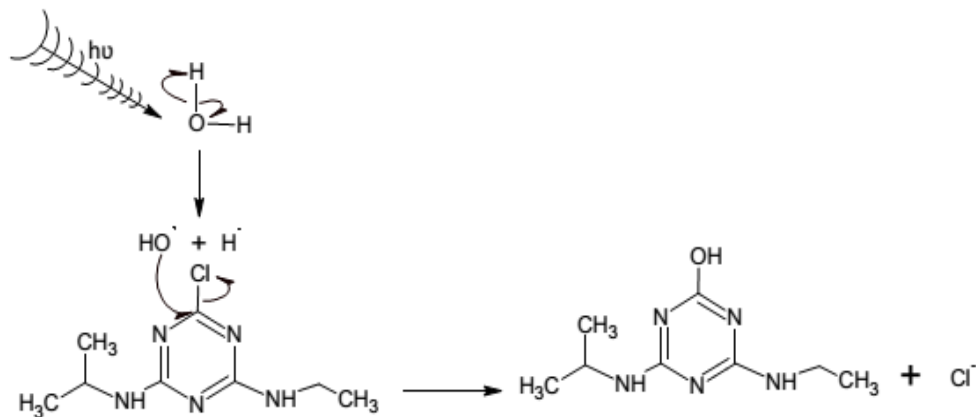


Figura 45 - Fotólise da água pela radiação UV e hidroxilação do carbono halogenado da Atrazina.

Fonte: Do autor.

Após o emprego do processo fotolítico, com o emprego de energia UV, no intervalo de tempo descrito na **Tabela 6**, observa-se o aparecimento de um único produto de degradação da atrazina, observado o aparecimento de um único sinal no cromatograma, empregando o método proposto, referente a hidroxiatrazina, sendo deste modo a via de degradação representada pela **Figura 45**. Conclui-se ainda que a degradação da atrazina não se mostrou eficiente através apenas do processo fotolítico UV no respectivo intervalo de tempo, e que a total mineralização do agente poluente não fora atingida.

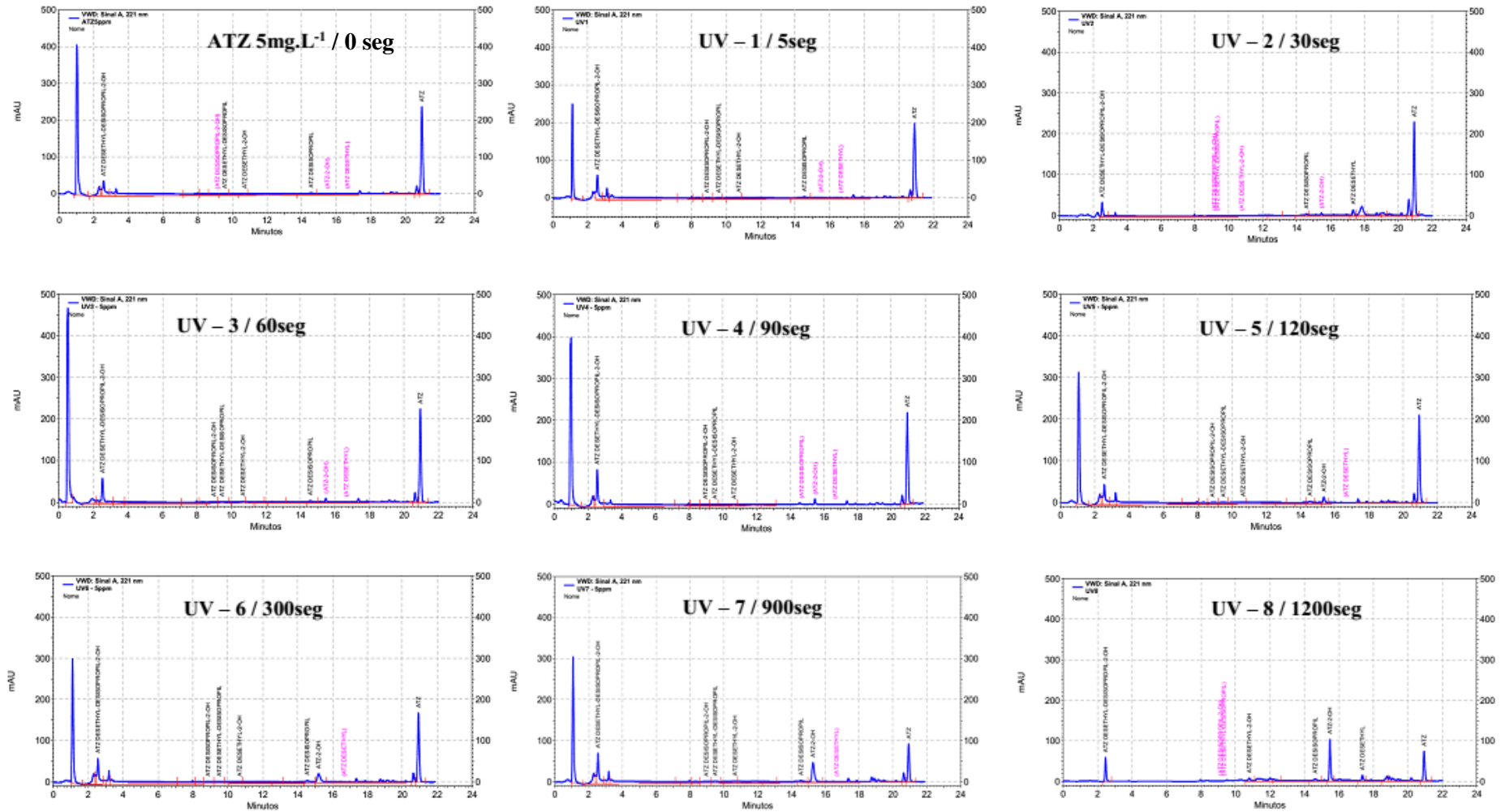


Figura 44 - Cromatogramas obtidos após processo fotolítico utilizando a radiação UV.

Fonte: Do autor.

5.4.2 Possível mecanismo de degradação da atrazina após Fotólise MW-UV.

Os cromatogramas obtidos após o emprego das energias associadas MW-UV para atrazina 5 mg L^{-1} (**Figura 46**) evidenciam que a Fotólise apresenta-se efetiva já nos primeiros 5 segundos de exposição, onde podemos observar o desaparecimento total do pico correspondente a atrazina e o surgimento dos picos correspondentes a hidroxiatrazina e desisopropil hidroxiatrazina. O mecanismo de hidroxilação do carbono halogenado pode ser compreendido conforme proposto da **Figura 45**, uma vez que evidencia-se formação preferencial da hidroxiatrazina no respectivo tempo. A partir do tempo de 5 segundos de exposição, podemos definir que a desisopropil hidroxiatrazina, pode estar sendo formada através da degradação da atrazina ou da hidroxiatrazina, sendo a segunda possibilidade a mais plausível, uma vez que nos tempos de 30 e 60 segundos, a queda da hidroxiatrazina condiz com o aumento da desisopropil hidroxiatrazina, na ausência da atrazina que fora totalmente degradada nos primeiros 5 segundos, evidenciando deste modo a via preferencial de reação. Nos cromatogramas correspondentes aos tempos de 90 e 120 segundos, observa-se estabilidade e total desaparecimento da hidroxiatrazina, respectivamente, sendo que nos tempos de 240 e 300 segundos, evidencia-se o total desaparecimento da Atrazina e seus produtos de degradação. A **Figura 47** demonstra o mecanismo proposto de degradação da Atrazina através do processo fotolítico MW-UV. A Fotólise MW-UV evidencia a elevada capacidade que o respectivo sistema fotolítico possui em formar os radicais hidroxila, uma vez que toda a atrazina sofreu hidroxilação já nos 5 primeiros segundos de exposição, sofrendo posteriormente desalquilação para formação da Desisopropil hidroxiatrazina.

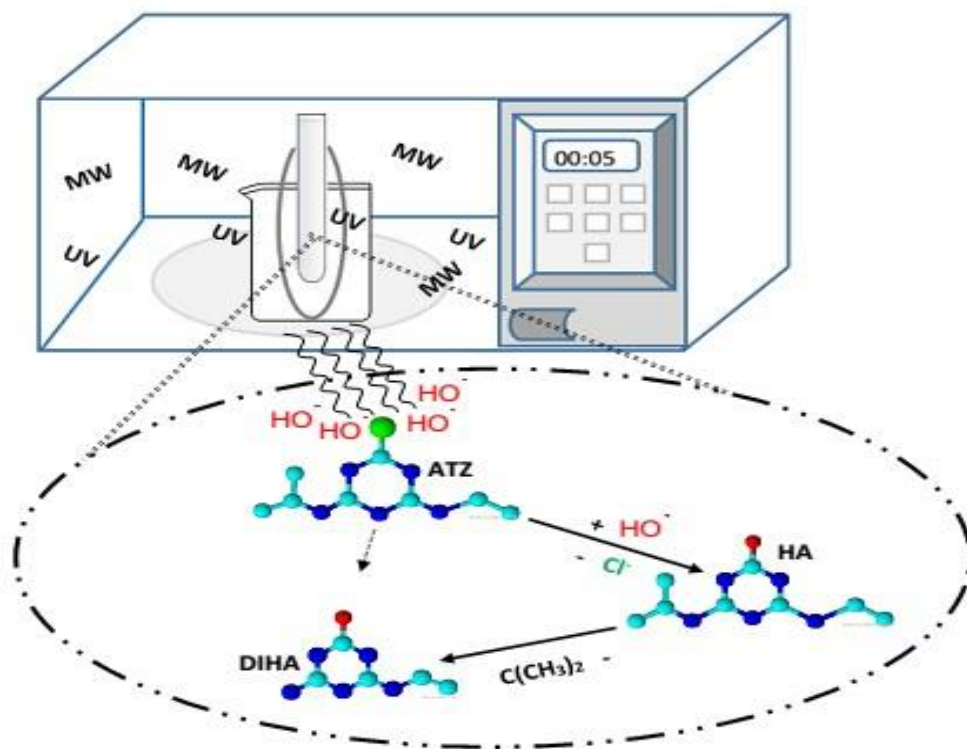


Figura 47 - Rota de degradação da Atrazina através da Fotólise MW-UV.

Fonte: Do autor.

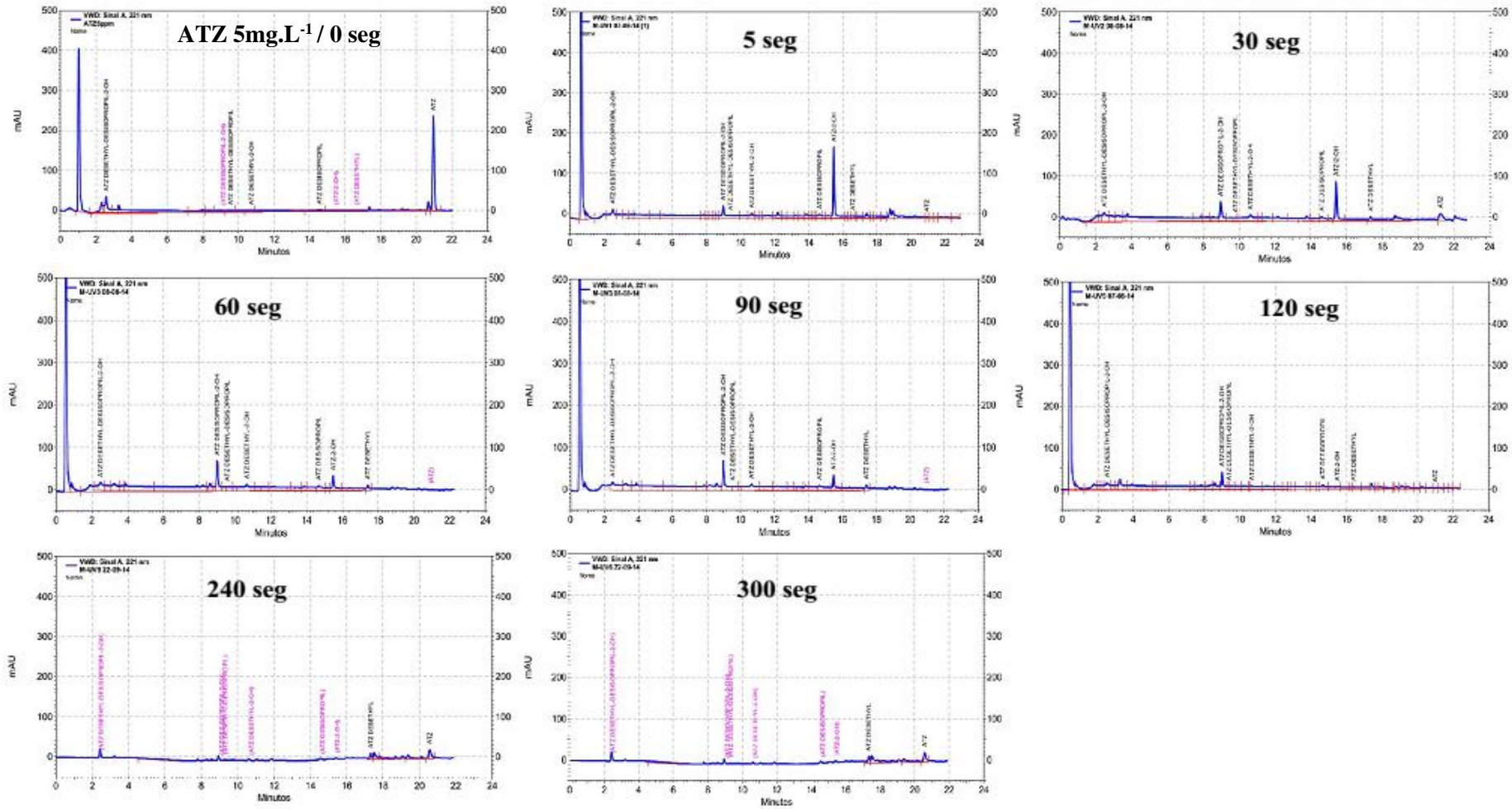


Figura 46 - Cromatogramas obtidos após processo fotolítico utilizando a radiação MW-UV.

Fonte: Do autor.

6 Conclusões

A metodologia cromatográfica desenvolvida para identificação da Atrazina e sete de seus produtos de degradação se mostrou adequada as necessidades do trabalho, uma vez que boa separação foi obtida utilizando-se HPLC, em modo gradiente, variável com detecção UV/Vis. A metodologia de separação se mostra uma alternativa de baixo custo para o monitoramento ambiental de produtos de degradação da atrazina, comparada a técnicas mais caras (HPLC-MS), uma vez que o tempo de corrida de 20,9 minutos é considerado baixo, destacando-se ainda que os constituintes da fase móvel (acetonitrila e tampão fosfato pH=7) são de fácil aquisição, porém salienta-se que para fins de quantificação, o método necessita ser avaliado em termos de LD, LQ e efeitos de matriz.

Os ensaios fotolíticos de degradação da atrazina utilizando as diferentes energias evidenciaram que a associação das mesmas permite a obtenção de maior remoção, uma vez que velocidades de degradação de $1,16 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (US-UV), $1,02 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (UV), $0,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (US), $1,36 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (MW) e $8,09 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (MW-UV) foram observadas para os processos avaliados no tempo de 0,5 minutos, destacando-se dentre estes o processo MW-UV, que apresentou velocidade de degradação 495% superior ao processo utilizando a energia MW, segunda mais eficiente para o tempo de 0,5 minutos avaliado.

Nos estudos fotocatalíticos utilizando-se ZnO conclui-se que o material sintetizado, por mais que tenha apresentado 100% da estrutura na fase Wurtzita, não apresentou atividade catalítica, podendo, esta ineficiência, estar associada ao tamanho de partícula e também a natureza química da atrazina, que apresenta elevada estabilidade química. As análises cromatográficas permitiram uma conclusão mais confiável sobre estes mecanismos de degradação.

Referências

1. CORREIA, F. V.; LANGENBACH, T.; CAMPOS, T. M. Avaliação do transporte de Atrazina em solos sob diferentes condições de manejo agrícola. **Rev. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v. 34, n.2, p. 525-534, 2010.
2. ARIAS-ESTÉVEZ, M.; *et al.* The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Rev. Agric. Ecosyst. Environ**, v. 123, p. 247–260, jan. 2008.
3. USEPA - Chemical Summary, Atrazine, U.S. EPA, **Toxicity and Exposure Assessment for Children’s Health**, 2007. Disponível em: <http://www.epa.gov/teach/chem_summ/Atrazine_summary.pdf>. Acesso em: 1 jan. 2015.
4. KOMMINENI, S. et. al. 3.0 Advanced Oxidation Processes. In: _____ **Treatment Technologies for removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from drinking water: air stripping, Advanced Oxidation Process, Granular Activated carbon, Synthetic resin sorbents**. 2. ed. National Water research Institute, 2000. cap. 3, p. 109-208. Disponível em: <<http://www.nwri-usa.org/pdfs/TTChapter3AOPs.pdf>>. Acesso em 20 fev. 2015.
5. BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo Oxidativo Avançado e sua aplicação ambiental. REEC, **Rev. Eletrônica e Engenharia Civil**, v. 1, n. 03, p. 36-47, 2012.
6. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Rev. Química Nova**, v.21, n.1, p. 69-72, 1998.

7. PIGNATI, W.; OLIVEIRA, N. P.; SILVA, A. M. C. Surveillance on pesticides: quantification of use and prediction of impact on health, work and the environment for Brazilian municipalities. **Rev. Ciência & Saúde Coletiva**, v.19, n.12, p.4669-4678, 2014.
8. BOHNER, T. O. L.; ARAÚJO, L. E. B.; NISHIJIMA, T. O impacto ambiental do uso de agrotóxicos no meio ambiente e na saúde dos trabalhadores rurais. **Rev. eletrônica do curso de Direito – UFSM**, v. 8, p. 329-341, 2013. Disponível em: <<http://cascavel.cpd.ufsm.br/revistas/ojs-2.2.2/index.php/revistadireito/article/view/8280#.VbEd9vIViko>> Acesso em: 13 jan. 2015.
9. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. (ABIQUIM). **Livro Desempenho da Indústria Química em 2013**. Disponível em <http://www.abiquim.org.br/pdf/Livro_Desempenho_da_Industria_Quimica.pdf>. Acesso em 13 jan. 2015.
10. INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. (IBAMA). **Agrotóxicos e Afins – Histórico das Vendas 2000 a 2012**. Brasília, 2013. Disponível em <http://ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/boletim%20de%20comercializacao_2000_2012.pdf>. Acesso em 4 abr. 2015.
11. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. (ABIQUIM). **Atuação Responsável 2013**. Disponível em <http://www.abiquim.org.br/pdf/Atuacao_Responsavel_Abiquim_2013_interativo.pdf>. Acesso em 13 jan. 2015.

12. CETESB. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2013**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/relatorio-aguas-superficiais-2013-parte1.pdf>>. Acesso em 13 jan. 2015.
13. ANVISA. **Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos (PARA) 2013**. Disponível em <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/8ccc850041a2b6169b659fde61db78cc/Relat%C3%B3rio+PARA+2011-12++22_10_13++Sem+controle+de+altera%C3%A7%C3%B5es.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em 13 jan. 2015.
14. BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. SECRETARIA DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE. **Monitoramento de agrotóxicos na água para consumo humano no Brasil, 2011**. n. 44, (2013). Disponível em <http://bvsmis.saude.gov.br/bvs/periodicos/boletim_epidemiologico_numero_10_2013.pdf>. Acesso em 13 jan. 2015.
15. MOREIRA, J. C. et al. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciência & Saúde Coletiva**, v.17, n.6, p. 1557-1568, 2012.
16. RANGEL, C. F. **Monitoramento de agrotóxicos em águas brutas e tratadas destinadas ao consumo humano, utilizando método multi-resíduos por EFS/CG-EM**. 2008. 147f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Saúde Pública e Meio Ambiente.) - Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca, Rio de Janeiro, 2008.
17. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. **Toxicological profile for Atrazine 2003**. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp153.pdf>>. Acesso em: 13 jan. 2015.

18. A. NOORSIJ, J.; VAN GENDEREN; J. VAN BEVEREN. **Organic compounds and genotoxicity in drinking water**. KIWA Report, 2004. Disponível em: <http://www.pseau.org/outils/ouvrages/iwa_organic_compounds_and_genotoxicity_in_drinking_water_2004.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2015.
19. JANE A. MCELROY et. al. Risk of breast cancer for women living in rural areas from adult exposure to atrazine from well water in Wisconsin. **Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology**, v.17, p. 207–214, 2007.
20. DORES, E. F. G. C., DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: Águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – Análise Preliminar. **Rev. Quim. Nova**, v. 24, n. 1, p.27-36, 2001.
21. ROUSTAN, A. et al. Genotoxicity of mixtures of glyphosate and atrazine and their environmental transformation products before and after photoactivation. **Chemosphere**, v. 108, p.93–100, 2014.
22. LUAN, J. et al. Research on Photocatalytic Degradation Pathway and Degradation Mechanisms of Organics. **Current Organic Chemistry**, v.14, p.645-682, 2010.
23. CAVALCANTI, J. E. W. DE A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**. São Paulo: Engenho Editora Ltda., 2012.
24. MARTINS, L. M. **Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reúso**. 2011. 109f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente.) - Universidade Federal do Piauí, UFPI, Teresina, 2011.

25. MIRANDA, J. T. G. **Degradação do herbicida Atrazina via processos avançados de oxidação**. 2003. 181f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química.) - Centro de Tecnologia e Geociências. Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, 2003.
26. NEUMANN, M. G. QUINA, M. G. A Fotoquímica no Brasil. **Rev. Quim. Nova**, v. 25, Supl. 1, p. 34-38, 2002.
27. MACHULEK JR. et al. Application of different advanced oxidation processes for the degradation of organic pollutants. **Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment**, 2013.
28. ATKINS, PETER. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
29. OPPENLÄNDER, T. **Photochemical purification of water and air**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, c 2003.
30. SANTOS, F. R. et al. A reatividade do estado excitado triplete de 1,3-Indanodiona em Benzeno. **Rev. Quim. Nova**, v. 30, n. 4, p. 897-900, 2007.
31. TIBURTIUS, E. R. L. ZAMORA, P. P. LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Rev. Quim. Nova**, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.
32. BASTURK, E., KARATAS, M. Decolorization of anthraquinone dye Reactive Blue 181 solution by UV/H₂O₂ process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 299, p. 67–72, 2015.
33. YOLA, M. L. EREN, T. ATAR, N. A novel efficient photocatalyst based on TiO₂ nanoparticles involved boron enrichment waste for photocatalytic degradation of atrazine. **Chem. Engin. J.** v. 250, p.288–294, 2014.

34. HU, S. et al. Synthesis, characterization, and evaluation of boron-doped iron oxides for the photocatalytic degradation of atrazine under visible light. *Int. J. Photoenergy*, p. 2–6, 2012.
35. COSTA, M. A. F., BRITO, N. M. ARAÚJO, A. B. Análise e degradação de Atrazina por fotocátálise. In: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA JOÃO PESSOA, 2., 2007, João Pessoa, PB.
36. LI, K. et. al. Design of graphene and silica co-doped titania composites with ordered mesostructure and their simulated sunlight photocatalytic performance towards atrazine degradation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 422, p.90– 99, 2013.
37. FENOLL, J. et al. Semiconductor-sensitized photodegradation of s-triazine and chloroacetanilide herbicides in leaching water using TiO₂ and ZnO as catalyst under natural sunlight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 238, p.81– 87, 2012.
38. CÍRKVA, V., RELICH, S. Microwave Photochemistry. Applications in Organic Synthesis. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, v. 8, p. 282-293, 2011.
39. CHEN, H. et al. Effective Photocatalytic Degradation of Atrazine over Titania-Coated Carbon Nanotubes (CNTs) Coupled with Microwave Energy. *J. Phys. Chem. A*, v. 115, p. 3034–3041, 2011.
40. ZHANQI, G. et al. Microwave assisted rapid and complete degradation of atrazine using TiO₂ nanotube photocatalyst suspensions. *J. Hazard. Mater*, v. 145, p. 424–430, 2007.
41. HU, E. CHENG, H. Catalytic effect of transition metals on microwave-induced degradation of atrazine in mineral micropores. *Water Res*, v. 57, p. 8–19, 2014.

42. HU, E., CHENG, H. HU, Y. Microwave-induced degradation of atrazine sorbed in mineral micropores. *Environ. Sci. Technol.* v. 46, p. 5067–76, 2012.
43. JOHN P. LORIMER AND TIMOTHY J. MASON. Sonochemistry Part 1-The Physical Aspects. *Chenz. SOC. Rev.*, v.16, p.239-274, 1987.
44. MARTINES, M. A. U. et al. O efeito do ultrassom em reações químicas. *Rev. Química Nova*, v. 23, n. 2, 2000.
45. LENTACKER, I., DE SMEDT, S. C., SANDERS, N. N. Drug loaded microbubble design for ultrasound triggered delivery. *Soft Matter*, v. 5, p. 2161–2170, 2009.
46. BIANCHI, C. L. et al. Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 64, p. 131–138, 2006.
47. GOGATE, P. R. Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: A review of the current status and the way forward. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 15, p. 1–15, 2008.
48. XU, L. J., CHU, W., GRAHAM, N. Atrazine degradation using chemical-free process of USUV: Analysis of the micro-heterogeneous environments and the degradation mechanisms. *Journal of Hazardous Materials*, v. 275, p. 166–174, 2014.
49. SAHARAN, P. Ultra fast and effective treatment of dyes from water with the synergistic effect of Ni doped ZnO nanoparticles and ultrasonication. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 22, p. 317–325, 2015.
50. UDIKOVI, N., SCOTT, C. MARTIN-LAURENT, F. Evolution of atrazine-degrading capabilities in the environment. *Appl Microbiol Biotechnol*, v. 96, p.1175–1189, 2012.

51. LI, J. et al. Hydrolysis Reaction Mechanism in Atrazine Metabolism and Prediction of Its Metabolites' Toxicities. **J. Agric. Food Chem.** v. 62, p. 4852–4863, 2014.
52. GARBELLINI, G. S. **Estudos dos efeitos do ultra-som na determinação e degradação de pesticidas e seus sub-produtos empregando eletrodos de diamante.** 2009. 124f. Tese (Doutorado em Ciências, Química Analítica.) - Instituto de Química de São Carlos - IQSC – Universidade de São Paulo - USP, São Carlos, 2009.
53. LEÓN-GONZÁLEZ, et. al. Determination of triazine herbicides by capillary liquid chromatography with on-column focusing and temperature gradient. **Analytica Chimica Acta**, v. 445, p. 29–34, 2001.
54. BALESTEROS, M. R. **Desenvolvimento e otimização de metodologia para análise de Atrazina e seus produtos de degradação por cromatografia líquida de alta eficiência e eletroforese capilar.** 2009. 137f. Dissertação (Mestrado em Química.) - Instituto de Ciências Exatas. Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF, Juiz de Fora, 2009.
55. BOKHALE, N. B., et al. Sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of rhodamine 6G containing wastewaters. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, p. 1797–1804, 2014.
56. NASCENTE, C. et al. Use of Ultrasonic Baths for Analytical Applications: A New Approach for Optimization Conditions, **J. Braz. Chem. Soc**, v. 12, n.1, 2001.
57. NASCIMENTO, A. N. **Explorando a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotermica para determinação simultânea de As, Co e Se em produtos petrolíferos.** 2006. 72f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica.) - Instituto de Química. Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 2006.

58. BORGES, S. S., KORN, M. Geração sonoquímica de oxidantes em solução aquosa saturada de tetracloreto de carbono. **Quim. Nova**, v. 25, n. 4, p.558-562, 2002.
59. LINE, M. R. et al. Thermochemical and photochemical kinetics in cooler hydrogen-dominated extrasolar planets: a methane-poor GJ436b? **Astrophys. J.**v. 738, p. 32, 2011.
60. HUANG, S.; LUO, W.; ZOU, Z. Band positions and photoelectrochemical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by the ultrasonic spray pyrolysis method. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v. 46, n. 23. 2013.
61. WANG, X. et al. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution by prolonging the lifetime of carriers in ZnO/CdS heterostructures. **Chem. Commun.**, p. 3452-3454. 2009.
62. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Atrazine and its metabolites in drinking-water, 2011**. Disponível em:
http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/antrazine.pdf. Acesso em 01 de jan. 2015.