

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO DA POTENCIALIDADE DOS PROCESSOS FENTON PARA REMEDIAÇÃO
DE SOLOS CONTAMINADOS COM ATRAZINA**

Dissertação apresentada por Caio Cardinali Rebouças como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química Analítica, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), sob orientação do professor Dr. Patricio Peralta-Zamora e Co-orientação da Profa. Dra. Elaine Lopes Tiburtius.

CURITIBA

2012

TERMO DE APROVAÇÃO

**ESTUDO DA POTENCIALIDADE DOS PROCESSOS FENTON PARA REMEDIAÇÃO DE
SOLOS CONTAMINADOS COM ATRAZINA**

por

CAIO CARDINALI REBOUÇAS

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:


Orientador:



Prof. Dr. Patricio Guilherme Peralta Zamora
Dep. de Química – UFPR



Prof.ª Dr.ª Carla Sirtori
Dep. de Química – UNILA



Prof. Dr. Gilberto Abate
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 27 de abril de 2012.

À minha família

AGRADECIMENTOS

Aos meus Pais, minha mais profunda gratidão e admiração, pela imensa generosidade e por não medirem esforços para nos proporcionar tudo o que fora relativo à nossa formação acadêmica e intelectual. E a minha irmã por todo carinho e atenção.

Ao prof. Patricio Zamora, a minha sincera gratidão, pela oportunidade que me fora concedida, amizade e pela sólida orientação.

A Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-graduação em Química pelo apoio institucional.

Ao Governo Federal, que por meio de suas instituições, CNPq e CAPES, nos concedeu apoio financeiro para realização deste projeto.

Ao Governo do Estado do Paraná, que por meio da Fundação Araucária, financiou este projeto.

Ao prof. Gilberto Abate pela atenção, pelo aceite em participar como avaliador do exame de qualificação e da defesa desta dissertação, sempre contribuindo com relevantes observações.

A Maristela Fioresi por conceder amostras e dados relativos à caracterização do solo, e pela parceria no trabalho e agradável companhia.

Ao prof. Marco Grassi pelas contribuições e conselhos dados durante o exame de qualificação e pela parceria que possibilitou utilizar o GC-MS e ICP-OES.

A profa. Elaine Lopes Tiburtius pela co-orientação e pelas pertinentes contribuições dadas ao longo deste projeto.

A profa. Carla Sirtori pelo gentil aceite em compor a banca de avaliação deste trabalho.

Aos membros do grupo do Tecnotrater pela forma como me receberam e pelo ambiente de cooperação presente no grupo. Em especial a Belisa Marinho, Gilcélia Cordeiro, Lutécia Cruz, Marcus Vinícius Liz e Sandra Stets.

Ao GQA, em especial a Monica Soares pelas determinações no ICP-OES e César Alexandro pela colaboração e análises feitas por GC-MS.

A Cristina Beninca pelo auxílio na realização dos bioensaios de toxicidade.

Ao prof. Aldo Zarbin e Elias da Silva pelas análises por difratometria de raios-x.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xi
Lista de Abreviaturas e Siglas	xiii
Resumo	xv
Abstract	xvi
1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	19
2.1 HERBICIDAS	19
2.2 CONTAMINAÇÃO DO SOLO	20
2.3 REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS	23
2.3.1 Processos Fenton – Aplicação na descontaminação de solos	25
3. OBJETIVOS	30
4. MATERIAL E MÉTODOS	31
4.1. REAGENTES E MATERIAIS	31
4.2. AMOSTRAS DE SOLO	32
4.3. DESENVOLVIMENTO DE UM PROTOCOLO PARA DETERMINAÇÃO DA ATRAZINA PRESENTE NO SOLO	32
4.3.1. Preparo dos padrões dos herbicidas	32
4.3.2. Fortificação das amostras de solo	32
4.3.3. Otimização dos métodos de extração	33
4.4. REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM ATRAZINA POR SISTEMAS DE SOIL-WASHING	33
4.5. REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM ATRAZINA POR SISTEMAS DE SOIL-FLUSHING	34
4.6. REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM ATRAZINA POR PROCESSOS LIKE-FENTON	36
4.7. METODOLOGIAS DE TRATAMENTO	36
4.7.1. Tratamento por processos Fenton e foto-Fenton	36

4.7.2. Fotocatálise assistida por óxidos férricos	37
4.7.3. Otimização do método de Extração em Fase Sólida – Cromatografia em Fase Gasosa – Espectrometria de Massa (SPE-GC-MS) para identificação dos produtos de degradação.	38
4.8. CONTROLE ANALÍTICO	40
4.8.1. Espectroscopia UV-Vis	40
4.8.2. Cromatografia em fase líquida (HPLC)	40
4.8.3. Carbono Orgânico Total (COT)	40
4.8.4. Peróxido de Hidrogênio Residual	40
4.8.5. Determinação de Fe ⁿ⁺	41
4.8.6. Determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO)	41
4.8.7. Determinação de espécies metálicas por Espectrometria de Emissão Ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)	41
4.8.8. Análise por Difração de Raios-X (DRX)	42
4.8.9. Análise por Fluorescência de Raios-X (XRF)	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1. ESTABELECIMENTO DE UM PROTOCOLO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE ATRAZINA	43
5.2. DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA EM SOLUÇÃO AQUOSA	45
5.2.1. Processos Fenton	45
5.2.2. Processo de fotólise	51
5.2.3. Processo foto-Fenton	53
5.2.4. Processo fotoquímico heterogêneo assistido por óxidos férricos	56
5.2.5. Identificação de produtos de transformação	58
5.2.5.1. Mecanismo de degradação proposto	62
5.2.6. Comentários sobre a degradação da atrazina por processos Fenton.	71
5.3. REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS	72
5.3.1. Caracterização das amostras de solo	72
5.3.2. Extração analítica de atrazina de solos contaminados	76

5.3.3. Remediação de solos envolvendo a extração de atrazina por processo <i>soil-washing</i>	80
5.3.4. Tratamento das fases líquidas oriundas do processo <i>soil-washing</i> por processo foto-Fenton	84
5.3.5. Tratamento das fases líquidas oriundas do processo <i>soil-flushing</i> por processo foto-Fenton	87
5.3.6. Remediação de solos contaminados com atrazina por processo <i>soil-flushing</i> assistido por peróxido de hidrogênio	88
6. CONCLUSÕES	90
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processos físicos e biológicos que promovem a inativação e o transporte de herbicidas (Fonte: modificado de SPARKS, 2003).	20
Figura 2: Estrutura molecular da atrazina (2-cloro-4etilamino-6-isopropilamino-s-triazina).	21
Figura 3: Formação de metabólitos por degradação bacteriana da atrazina.	22
Figura 4: Dispositivos de vidro (1) utilizados para confecção das colunas utilizadas nos sistemas de <i>soil-flushing</i> e <i>like-Fenton</i> que possibilitam avaliar a lixiviação da atrazina por meio de análise do solo em seus vários segmentos (2).	34
Figura 5: Representação esquemática do sistema de utilizado para lavagem e remediação de solos por <i>soil-flushing</i> e <i>like-Fenton</i> (1) e sistema em condições reais de operação (2).	35
Figura 6: Representação do reator fotoquímico de bancada.	37
Figura 7: Representação esquemática do processo de extração em fase sólida (SPE).	39
Figura 8. Curvas analíticas construídas em intervalos de concentração de 0,01 a 1,00 mg L ⁻¹ de atrazina em três condições cromatográficas distintas (a) 40:60 (b) 50:50 ACN:H ₂ O com coluna C18 Chromosorb e (c) 50:50 ACN:H ₂ O com coluna C18 ACE5. Perfil cromatográfico na condição (c).	44
Figura 9. Perfil cromatográfico de 1,00 mg L ⁻¹ de atrazina comercial determinado com fase móvel de 40:60 (v/v) ACN:H ₂ O com coluna C18 Chromosorb.	45
Figura 10: Representação geométrica do planejamento fatorial 2 ² utilizado para investigação do efeito das variáveis, concentrações de H ₂ O ₂ e Fe ²⁺ , na degradação de atrazina por processo Fenton.	46
Figura 11: Modificação do perfil espectral durante tratamento por Fenton (atrazina: 10 mg L ⁻¹ ; volume: 250 mL; Fe ²⁺ : 15 mg L ⁻¹ e H ₂ O ₂ : 150 mg L ⁻¹).	47
Figura 12: Acompanhamento do consumo de H ₂ O ₂ durante a degradação da atrazina por processo Fenton.	48
Figura 13: Evolução das espécies Fe ²⁺ e Fe ³⁺ durante a degradação da atrazina por processo Fenton.	48
Figura 14: Modificação do perfil cromatográfico durante tratamento de atrazina por processo Fenton (ATZ: 10 mg L ⁻¹ ; volume: 250 mL; Fe ²⁺ : 15 mg L ⁻¹ e H ₂ O ₂ : 150 mg L ⁻¹).	49
Figura 15: Modificação do perfil cromatográfico durante um minuto de tratamento de atrazina por processo Fenton.	49
Figura 16: Modificação do perfil cromatográfico nos tempos de 5, 7, 10, 12, 15 e 30 minutos durante tratamento de atrazina por processo Fenton.	50
Figura 17: Monitoramento do teor de carbono orgânico total durante tratamento de atrazina por processo Fenton.	51
Figura 18: Comportamento espectral de uma solução de ATZ (10 mg L ⁻¹) durante tratamento fotolítico com radiação UVA (bulbo pyrex – lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W).	52

- Figura 19:** Comportamento espectral de uma solução de ATZ (10 mg L^{-1}) durante tratamento fotolítico com radiação UVC (bulbo quartzo – lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W). 52
- Figura 20:** Acompanhamento do consumo de H_2O_2 durante a degradação da atrazina por processo foto-Fenton. 54
- Figura 21:** Comportamento da concentração das espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} durante o tratamento por processo foto-Fenton. 54
- Figura 22:** Modificação do perfil cromatográfico durante o primeiro minuto de tratamento da atrazina pro processo foto-Fenton. 55
- Figura 23:** Modificação do perfil cromatográfico nos tempos de 3, 5, 7, 10, 12, 15 e 30 minutos durante o tratamento de atrazina por processo foto-Fenton. 55
- Figura 24:** Monitoramento do teor de carbono orgânico total durante tratamento de 60 minutos pro processo foto-Fenton. 56
- Figura 25:** Modificação do perfil cromatográfico durante tratamento de atrazina por fotocatalise heterogênea com óxidos férricos (atrazina: 10 mg L^{-1} ; volume: 200 mL; pH 8,0; Fe^{3+} : 50 mg L^{-1}). 57
- Figura 26:** Modificação do perfil cromatográfico durante tratamento de atrazina por foto-Fenton com óxidos férricos (atrazina: 10 mg L^{-1} ; volume: 200 mL; pH 8,0; Fe^{3+} : 50 mg L^{-1} e H_2O_2 : 100 mg L^{-1}). 58
- Figura 27:** Perfil cromatográfico de íons totais referentes aos três compostos determinados em concentração de $500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. t_R (min): 20,34, 20,61 e 22,67, para DIA, DEA e ATZ, respectivamente. 59
- Figura 28:** Espectros de massa obtido para atrazina (a), desisopropilatrazina (b) e desetilatrazina (c). 59
- Figura 29:** Evolução da ATZ e dos produtos de transformação DIA e DEA formados durante tratamento da atrazina por processo Fenton (monitoramento: SPE/GC-MS). 61
- Figura 30:** Evolução da ATZ e dos produtos de transformação DIA e DEA formados durante tratamento da atrazina por processo foto-Fenton (monitoramento: SPE/GC-MS). 62
- Figura 31:** Evolução da ATZ e dos produtos de transformação DIA e DEA formados durante tratamento da atrazina por processo foto-like-Fenton (monitoramento: SPE/GC-MS). 62
- Figura 32:** Cromatograma com os picos relativos aos produtos de transformação PT2 e PT3 identificados e seus respectivos espectros de massa. 64
- Figura 33:** Cromatograma com o pico relativo ao produto de transformação PT1 identificado e seu respectivo espectro de massa. 64
- Figura 34:** Reação proposta para a formação do subproduto PT5 e espectro de massa relativo a sua identificação. 65
- Figura 35:** Reação proposta para a formação dos subprodutos PT8 e PT10. 65
- Figura 36:** Espectros de massa obtido para identificação dos produtos de transformação PT8 e PT10 e cromatograma relativo a identificação de cada espécie. 66
- Figura 37:** Espectro de massa relativo a identificação do produto de transformação PT9. 66
- Figura 38:** Cromatograma com o pico relativo ao produto de transformação PT6 identificado e seu respectivo espectros de massa. 67

Figura 39: Cromatograma com o pico relativo ao produto de transformação PT4 identificado e seu respectivo espectros de massa.	67
Figura 40: Cromatograma com o pico relativo ao produto de transformação PT7 identificado e seu respectivo espectros de massa.	68
Figura 41: Proposta de mecanismo de degradação da atrazina durante tratamento por processos Fenton, foto-Fenton e foto-like-Fenton.	70
Figura 42: Concentrações percentuais de argila, silte e areia nos diferentes perfis do solo analisado.	73
Figura 43: Difrátogramas de Raios-x das amostras de solos analisados sob três profundidades (Q: quartzo; H: hematita; GT: goethita).	75
Figura 44: Representação Geométrica do planejamento (2^3), N: número de extrações; ACN/H ₂ O: razão acetonitrila/água ultra pura; Tempo: tempo de extração. Médias de recuperação da atrazina.	79
Figura 45: Representação geométrica do planejamento (2^3), R: % de etanol; S/F: razão solo/fluido; t: tempo de extração. Resposta como valor de recuperação percentual da atrazina.	82
Figura 46: Representação Geométrica do planejamento (2^2) para o sistema <i>soil-washing</i> utilizando solução aquosa de etanol (1% e 2%) como solução extratora. Médias de recuperação da atrazina.	82
Figura 47: Representação Geométrica do planejamento (2^2) para o sistema <i>soil-washing</i> utilizando solução aquosa de acetona (1% e 2%) como solução extratora. Médias de recuperação da atrazina.	83
Figura 48: Representação dos percentuais de recuperação da atrazina obtidos pós-tratamento por <i>soil-washing</i> utilizando água como solvente extrator	83
Figura 49: Modificação do perfil cromatográfico durante tratamento foto-Fenton da fase líquida obtida do processo <i>soil-washing</i> na condição de 1% de etanol e S/F 2/30	85
Figura 50: Avaliação comparativa da evolução da remoção da DQO das fases líquidas utilizadas para lavagem após tratamento por processo foto-Fenton	86
Figura 51: Massa de atrazina lixiviada durante o processo de lavagem do solo (<i>soil-flushing</i>) com soluções de 1% e 2% de etanol	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Planejamento fatorial 2^3 com ponto central em triplicata para otimização do sistema de <i>soil-washing</i> aplicado a amostras de solo contaminado.	34
Tabela 2. Condições de operação do Cromatógrafo em fase Gasosa acoplado a Espectrometria de Massas.	39
Tabela 3. Condições operacionais empregados para determinação de espécies metálicas por meio da ICP-OES.	42
Tabela 4. Condições cromatográficas utilizadas na determinação de atrazina e principais figuras de mérito apresentados por cada método.	44
Tabela 5. Condições experimentais para otimização do sistema Fenton (atrazina: 10 mg L ⁻¹ ; volume: 250 mL; pH: 3; tempo de tratamento: 10 min).	46
Tabela 6. Parâmetros de mérito do método estabelecido para determinação de ATZ, DIA e DEA por GC-MS.	60
Tabela 7. Produtos de transformação identificados por SPE/GC-MS nos processos Fenton, foto-Fenton e foto- <i>like</i> -Fenton.	63
Tabela 8. Produtos de transformação identificados por GC-MS nos estudos de degradação da atrazina por processos Fenton, foto-Fenton e foto- <i>like</i> -Fenton.	69
Tabela 9. Parâmetros físico-químicos analisados em relação a diferentes profundidades do solo estudo.	74
Tabela 10. Teor dos sete principais óxidos presentes nas amostras de solo (Análise por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X)	76
Tabela 11. Recuperação da atrazina presente no solo contaminado submetido a extração por agitação mecânica e ultrassom (Solo: 2 g, Atrazina: 2,5 mg kg ⁻¹ , solvente: 2,4 mL de ACN e 0,60 mL de água Milli-Q)	77
Tabela 12. Planejamento fatorial 2^3 para otimização das condições de extração da atrazina do solo por agitação mecânica.	78
Tabela 13. Avaliação da recuperação de atrazina em diferentes níveis de concentração em solos contaminados em função dos três horizontes disponíveis do solo utilizando metodologia de extração otimizada.	80
Tabela 14. Planejamento fatorial 2^3 para otimização das condições de extração da atrazina do solo contaminado por processo de <i>soil-washing</i> .	81
Tabela 15. Condição dos processos <i>soil-washing</i> utilizados para extração de atrazina de solos contaminados.	84
Tabela 16. Degradação da atrazina e redução da DQO após tratamento por foto-Fenton das fases líquida obtidas por processo <i>soil-washing</i> .	85

Tabela 17. Concentração de espécies metálicas nas fases líquidas resultantes do processo <i>soil-washing</i> de solos contaminados com atrazina.	87
Tabela 18. Teores de atrazina presentes nos diversos perfis do solo após a lavagem com peróxido de hidrogênio 1%.	89
Tabela 19. Concentração de atrazina na fase líquida presente nas oito alíquotas de 250 mL coletadas durante o processo <i>soil-flushing</i> com peróxido de hidrogênio 1%.	89

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- AC – Ácido Cianúrico (2,4,6-hidroxi -1,3,5-triazina)
- ACN – Acetonitrila
- AM – Agitação Mecânica
- ATZ – Atrazina (2-cloro-4-isopropilamina-6-etilamina-1,3,5-triazina)
- BTX – Benzeno, Tolueno e Xileno
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- COT – Carbono Orgânico Total
- CTC – Capacidade de Troca Catiônica
- DAD – Detector de Arranjo de Diodos
- DDT – Dicloro-Difenil-Tricloroetano
- DEA – Desetilatrazina (2-cloro-4-etilamina-6-amina-1,3,5-triazina)
- DIA – Deisopropilatrazina (2-cloro-4-isopropilamina-6-amina-1,3,5-triazina)
- DQO – Demanda Química de Oxigênio
- DRX – Difração de Raios-X
- EPA – Agência de Proteção Ambiental Americana
- EtOH – Etanol
- GC-MS – Cromatografia em Fase Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa
- HA – Hidroxiatrazina (2-hidroxi-4-isopropilamina-6-etilamina-1,3,5-triazina)
- HPA – Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
- HPLC – Cromatografia em Fase Líquida de Alta Eficiência
- ICP-OES – Espectrometria de Emissão Ótica com plasma indutivamente acoplado
- LQ – Limite de Quantificação
- LD – Limite de Detecção
- PCB – Bifenilas Poliaromáticas
- PTFE – Membrana de Teflon
- S/F – Razão Solo/Fluido
- SP – Subproduto de degradação

SPE – Extração em Fase Sólida

UV/vis – Espectroscopia Ultravioleta e Visível

US – Ultrassom

XRF – Fluorescência de Raios-X

Resumo

Apesar de banida em muitos países europeus, a atrazina tem sido utilizada em larga escala no Brasil, principalmente para o controle de ervas daninhas nas lavouras de milho e cana-de-açúcar. Em virtude da sua alta persistência, alto potencial de escoamento e solubilidade moderada, atrazina tem sido frequentemente detectada em águas superficiais e subterrâneas, o que representa um risco à saúde humana.

Neste sentido, estudos de remediação de solos contaminados adquirem relevância, na medida em que possibilitam a efetiva recuperação de áreas degradadas, diminuindo o poder de dissipação deste poluente nos diversos compartimentos ambientais e, conseqüentemente, o seu potencial efeito na saúde pública.

O principal objetivo desta pesquisa foi estudar a potencialidade de processos Fenton, em relação à remediação de solos contaminados com atrazina. Em uma etapa preliminar, os processos de degradação (Fenton, foto-Fenton e foto-*like*-Fenton) foram otimizados e caracterizados em escala de bancada, utilizando-se soluções aquosas do substrato alvo. De acordo com os resultados desta etapa, atrazina pode ser rapidamente degradada pelos processos em estudo, particularmente pelos processos assistidos por radiação UVA. Um total de dez subprodutos foram identificados por GC-MS e um mecanismo de degradação foi proposto.

Para remediação de solos contaminados foram utilizados processos de lavagem *ex-situ* (*soil-washing*) e *in-situ* (*soil-flushing*), recorrendo-se ao uso de água e soluções aquosas de etanol e acetona. O uso destes solventes e de diferentes proporções solo/fluido extrator permitiu eficiente extração de atrazina do solo contaminado, com destaque para o uso de água que, além de permitir a remediação praticamente completa do solo tratado, permitiu eficiente degradação da atrazina extraída (superior a 95 %) por processos foto-Fenton aplicados por 120 min.

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a associação de processos de tratamento de natureza físico-química (lavagem do solo) e processos químicos fundamentados na geração de radical hidroxila (processos avançados de oxidação) representa uma estratégia de boa potencialidade para a remediação de solos contaminados com atrazina.

Abstract

In spite of being banned in many European countries, the herbicide atrazine has been widely used in Brazil, mainly to control of grasses and broadleaf weeds in cane sugar and corn crops. Due to its high persistence, high runoff potential and moderate solubility, atrazine has been frequently detected in surface, ground and drinking water, a fact that implies a significant risk to the human health.

In view of this background studies involving the remediation of contaminated soils has become relevant, mainly for recuperation of degraded areas, thereby reducing the leaching potential of the pollutant in the several environmental compartments and, consequently, minimizing its potential effect on public health.

The aim of this research was to investigate the potential application of Fenton's process for remediation of soils contaminated with atrazine. In a preliminary step, the degradation processes (Fenton, photo-Fenton and photo-Fenton-like) were optimized and characterized in a bench scale using aqueous solutions of the target substrate. According to the obtained results, atrazine can be rapidly and completely degraded by the applied processes, particularly by the UV-A-assisted ones. Based on GC-MS studies, ten intermediates were identified during the degradation process, permitting the proposition of the main reaction pathways.

For remediation of contaminated soils, *ex-situ* (soil-washing) and *in-situ* (soil-flushing) processes were evaluated, using water and aqueous solutions of ethanol and acetone. The use of these solvents and different ground/fluid proportions allowed an efficient atrazine extraction. The use of water was particularly remarkable, not only by the efficient remediation of the contaminated soil, but also by the simplification of the Fenton degradation of the liquid resulting fraction.

Based on these obtained results, it is possible to conclude that the combination of physical-chemical (soil-washing and soil-flushing) and chemical treatment processes based on the generation of hydroxyl radical (advanced oxidation processes) can be a useful option for soil remediation.

1. INTRODUÇÃO

Em função da necessidade de se garantir produtos alimentícios para a crescente população, as técnicas agrícolas têm evoluído consideravelmente nas últimas décadas. Dentre outras ações de relevância o uso de agrotóxicos merece especial destaque, não apenas em razão de maximizar a produção combatendo pragas indesejáveis, mas também em função do seu elevado potencial poluente. Em virtude de sua ampla utilização em áreas agrícolas e urbanas, os agrotóxicos representam os produtos mais amplamente encontrados em corpos hídricos superficiais e subterrâneos ao redor do mundo. Possuem propriedades que lhes conferem diferentes graus de mobilidade e persistência ambiental, além de toxicidade potencial para seres humanos. Estudos de monitoramento de herbicidas têm confirmado com relativa frequência a contaminação de solos, reservatórios, lagos e rios, com efeitos deletérios que dependem da natureza química do poluente e das características do compartimento ambiental.

Nesse sentido, o Brasil ocupa uma constrangedora posição de destaque, sendo o oitavo maior consumidor de agrotóxicos no mundo, destacando-se os plantios de soja, cana-de-açúcar, milho e arroz, como as principais culturas responsáveis pelo elevado consumo. Entre os agrotóxicos, os herbicidas são os mais utilizados em todo o mundo, tanto em volume como em área tratada. No Brasil, em 2003, foram gastos aproximadamente US\$ 3,1 bilhões com herbicidas, o que corresponde a 160 mil toneladas lançadas ao meio ambiente (ANDEF, 2008). De maneira geral, o uso indiscriminado deste tipo de substâncias, algumas de comprovado caráter tóxico e persistência, contribui de maneira decisiva com o processo de contaminação dos solos e, em função da dinâmica particular de cada espécie, das águas superficiais e subterrâneas.

Em geral, a remediação de solos contaminados se mostra extremamente complexa, principalmente em razão da também complexa natureza da matriz de solo e da reconhecida resistência de muitos poluentes de relevância frente a processos de natureza biológica. Desta forma, a procura por novas alternativas de tratamento se mostra relevante, especialmente quando envolve espécies químicas de uso praticamente universal, como a atrazina, por exemplo.

O principal objetivo da presente proposta está representado pelo estudo da potencialidade dos processos Fenton, em relação à remediação de solos contaminados pelo herbicida atrazina. O estudo envolve processos de remediação *in-situ*, fundamentados em reações do tipo Fenton viabilizadas pela presença de elevadas

quantidades de óxido férrico na matriz de solo, e *ex-situ*, fundamentados em sistemas de lavagem em batelada (*soil-washing*) e em coluna (*soil-flushing*), com posterior tratamento das fases líquidas por processos foto-Fenton.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 HERBICIDAS

A necessidade de se maximizar a produção agrícola, em virtude do crescimento populacional e da necessidade de não promover um aumento da área produtiva por meio de desmatamentos, aumenta a demanda por insumos agrícolas, como pesticidas, cuja finalidade é a de exterminar pragas que costumam atacar as lavouras.

Os pesticidas foram utilizados pela primeira vez na agricultura na segunda metade do século 19. Os exemplos incluem chumbo, arsênio, cobre, sais de zinco e produtos naturais como a nicotina, os quais foram utilizados para controle de insetos e de doenças nas plantações. A partir de 1930, o herbicida 2,4-D e o inseticida DDT foram introduzidos, observando-se, a partir deste momento, um aumento crescente no consumo mundial de pesticidas na proteção agrícola (SPARKS, 2003).

Em virtude de sua ação específica, os pesticidas podem ser classificados como herbicidas (utilizados no controle de ervas daninhas), inseticidas (controle de insetos), fungicidas (controle de fungos), dentre outros.

Os benefícios que os pesticidas têm promovido no aumento da produção em um razoável custo são inquestionáveis. Contudo, como o uso de pesticidas aumentou, interesses foram expressos sobre o aparecimento destas substâncias em águas e solos e sobre os efeitos destes sobre a saúde dos humanos e animais. Somente nos Estados Unidos o consumo de pesticidas chegou à marca de 409 milhões de quilos por ano, após a segunda metade da década de 70, sendo que mais de 60% deste percentual diz respeito a aplicações de herbicidas (CORREIA *et al.*, 2006). No Brasil, o consumo de herbicidas chegou a 160 milhões de quilos em 2003, principalmente nas lavouras de milho, cana-de-açúcar e soja (JAVARONI *et al.*, 1999).

De modo geral, o controle das plantas daninhas nas culturas mais importantes é feito com herbicidas, sendo os da classe das triazinas responsáveis por mais de 30% da produção mundial (UETA *et al.*, 2001). Desta classe, destaca-se a atrazina, comercializada pela primeira vez em meados da década de 50. Devido ao seu intenso uso por muitos anos, este herbicida, assim como seus produtos de degradação, está entre os agroquímicos mais detectados em lençóis freáticos nos EUA (WU *et al.*, 2009). O crescente número de relatos de contaminação de mananciais hídricos superficiais acima do limite de potabilidade levou à redução da dose máxima estabelecida na França

de 3,0 para 1,5 kg/ha e à proibição de seu uso na Alemanha desde 1991. Os EUA têm sua utilização controlada, sendo proibida em alguns estados (LEBARON *et al.*, 2008).

Neste contexto, a necessidade de se monitorar o comportamento e destino dos herbicidas no meio ambiente torna-se imprescindível, principalmente levando-se em consideração a sua persistência e mobilidade no solo, assim como os aspectos toxicológicos associados à saúde humana (potencial carcinogênico). Trata-se de fatores de extrema relevância para o gerenciamento e tratamento de áreas contaminadas, objetivando a mitigação do impacto ambiental associado.

2.2 CONTAMINAÇÃO DO SOLO

O uso extensivo de herbicidas, muitas vezes de forma inadequada e sem um prévio conhecimento de suas ações e efeitos, pode, além de acarretar em uma redução da qualidade do produto colhido, promover a contaminação de solos e águas superficiais e subterrâneas. Em função de características como elevada toxicidade, grande resistência à degradação natural e significativa mobilidade entre os diversos compartimentos ambientais, este tipo de substâncias representa um fator de risco, não apenas para o meio ambiente, mas também para a saúde humana (SPOSITO *et al.*, 1996).

Ao atingir o solo, os pesticidas podem ser transportados para outros locais e sofrer degradação biótica ou abiótica, o que pode ocorrer rapidamente ou demorar meses ou anos, dependendo da sua persistência. No ambiente, os pesticidas estão sujeitos a processos de adsorção, lixiviação, volatilização, assim como a absorção pela planta, o que determina o grau de biodisponibilidade, a forma e a intensidade dos efeitos nocivos da poluição (Figura 1).

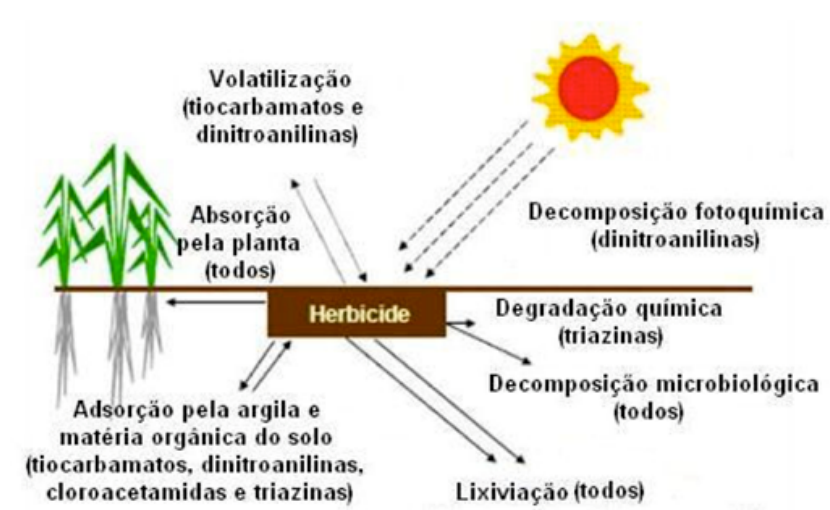


Figura 1: Processos físicos e biológicos que promovem a inativação e o transporte de herbicidas (Fonte: modificado de SPARKS, 2003).

As moléculas de algumas triazinas, como por exemplo a atrazina, apresentam propriedades físico-químicas que lhes conferem elevada persistência no ambiente. Em climas tropicais e subtropicais, a atrazina apresenta persistência média no solo de cinco a sete meses, sendo que dependendo do ambiente, pode ultrapassar trezentos dias (KOVAIOS *et al.*, 2006). Esta persistência pode ser influenciada pela baixa taxa de mineralização, especialmente no caso da atrazina, da dinâmica do fluxo hídrico e pelos atributos do solo, como pH, carbono orgânico e atividade microbiana. A atrazina é pouco lixiviável em solos com teores médios e altos de argila ou matéria orgânica, não sendo encontrado em solos cultiváveis em profundidades maiores que 30 cm (CORREIA *et al.*, 2007).

Bastante utilizada no Brasil, a atrazina (Figura 2) tem sido detectada com frequência em águas superficiais e subterrâneas em concentrações muito superiores a $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (WU *et al.*, 2009), que corresponde ao valor máximo preconizado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, de acordo com a resolução 357 de 2005 para águas destinadas ao consumo humano (CONAMA, 2005). A atrazina tem sido classificada como um possível agente cancerígeno em humanos e está sendo banido da Europa. A União Europeia estabelece uma concentração máxima de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ de pesticidas individuais em águas utilizadas para o consumo humano, enquanto que a Agência de Proteção Ambiental Americana considera a toxicidade de cada agrotóxico, estabelecendo diferentes limites para cada um deles (SMALLING *et al.*, 2006).

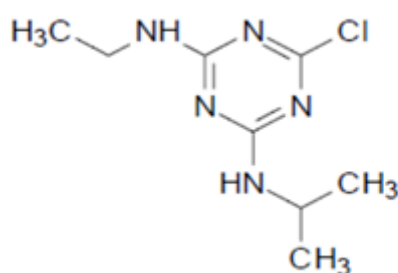


Figura 2: Estrutura molecular da atrazina (2-cloro-4etilamino-6-isopropilamino-s-triazina).

Estudos sobre a sorção da atrazina em solos revelam a dependência do processo com a temperatura, pH, matéria orgânica total e fracionada, minerais de argila e capacidade de troca de cátions. Além disso, tal molécula é sensível à fotodecomposição, entretanto sua degradação no solo é essencialmente microbiana (KADIAN *et al.*, 2008). Existem basicamente três caminhos para a degradação de s-triazinas (Figura 3): hidrólise do carbono na posição 2 do anel; N-dealquilação de cadeias laterais e clivagem do anel.

O processo de degradação ocorrendo por N-dealquilação microbiana dará origem aos metabólitos desetilatrazina (DEA), deisopropilatrazina (DIA) e desetildeisopropilatrazina (DEDIA) e a hidrólise química resulta na formação do metabólito hidroxiatrazina (HA). Os metabólitos DEA e DIA podem sofrer hidroxilação e o HA, N-dealquilação, resultando, neste caso, nos metabólitos desetilhidroxiatrazina (DEHA) e deisopropilhidroxiatrazina (DIHA) (STEINHEIMER, 1993).

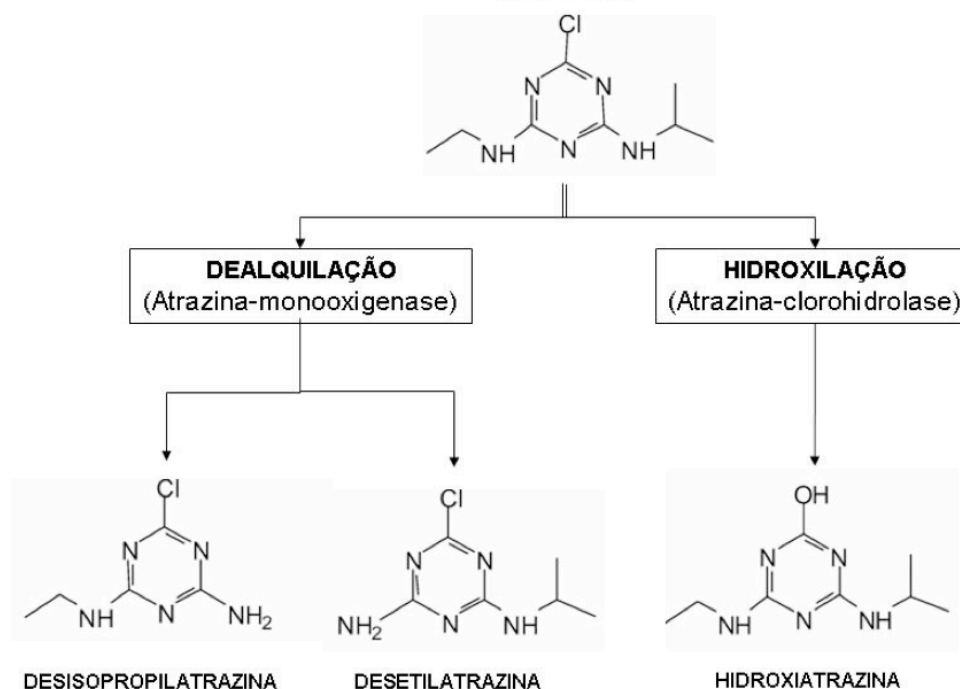


Figura 3: Formação de metabólitos por degradação bacteriana da atrazina.

Os subprodutos da degradação da atrazina, sobretudo a DEA, DIA, DEDIA e HA, tem merecido destaque, tanto por serem frequentemente detectados em corpos d'água como pelo seu potencial de contaminação, o qual é fortemente influenciado pela sua persistência e efeitos toxicológicos sobre a saúde humana. Os três primeiros são resultantes dos processos de biodegradação da atrazina no solo, sendo a DEA encontrada em maiores concentrações e apresentando toxicidade semelhante à atrazina. Por sua vez, a DIA é de 3 a 4 vezes menos tóxica, enquanto que a HA é resultante de outras reações químicas no solo, sobretudo em pH inferiores a 6 e em concentrações elevadas de ácido fúlvicos, e tem por característica o fato de não ser tóxica e ser insolúvel em água, devido a forte interação com ácido húmicos (LERCH *et al.*, 1999).

O processo de sorção está entre os mais importantes fatores que influenciam a mobilidade dos pesticidas no solo, além de ter efeito sobre a lixiviação, volatilização e decomposição microbiana. WEBER (1970) observou que a sorção aumenta com a

diminuição do pH, alcançando valores máximos próximos ao valor do pKa. Quando protonada, a atrazina encontra-se mais susceptível à interação com os colóides do solo, o que permite uma forte característica de adsorção, a qual não é observada na molécula neutra.

2.3 REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS

Ainda que o número de técnicas para recuperação de áreas degradadas seja elevado, nenhuma destas pode ser considerada como uma panaceia para a remediação de solos contaminados, em virtude da complexidade físico-química dos solos e da multiplicidade de contaminantes que requerem, na maioria das vezes, especificidade para sua remoção ou degradação; de modo que, uma combinação de técnicas se torna necessária em muitos casos, para que se obtenham bons rendimentos e baixo aporte de recursos (SPARKS, 2003).

Técnicas de bioremediação, nas quais se utilizam, via de regra, microorganismos presentes na biota, podem ser aplicadas *in-situ* com custos relativamente baixos. No entanto, processos deste tipo têm por característica o fato de apresentarem uma baixa eficiência de degradação frente a poluentes mais resistentes, requerendo tratamentos de longa duração, nos quais as perdas por lixiviação e evaporação podem ser bastante significativas (GAN *et al.*, 2009).

Processos de bioatenuação podem envolver a adição de microorganismos específicos e/ou de ajustes das condições do solo (adição de nutrientes, controle de pH e de umidade), a fim de promover o aumento do consórcio microbiano. KADIANET e colaboradores (2008), por exemplo, avaliaram a bioremediação de solos contaminados por atrazina utilizando processos de bioestimulação, viabilizados pela adição de materiais bioprocessados e nutrientes em um período de três semanas. Os resultados indicaram uma dissipação de atrazina da ordem de 15% em solos sem nenhuma correção, enquanto que a adição de uma mistura de citrato de sódio com estrume permitiu remoções da ordem de 32%. Tal estudo mostra claramente que a bioestimulação favorece a remoção deste tipo de poluentes, beneficiando a relação custo/benefício.

A fitorremediação é uma técnica que envolve, além do emprego de plantas para dissipação de poluentes por meio da absorção pelas raízes, a associação entre a microbiota e amenizantes, como matéria orgânica do solo, associadas a práticas agrônômicas que agem em conjunto, removendo, imobilizando ou tornando os contaminantes inofensivos ao ecossistema. Este tipo de remediação em solos tratados

com herbicidas vem sendo estudado em muitos países, tendo-se observado resultados promissores (GUIMARÃES, 2006).

Dos processos físico-químicos para remediação de solos destacam-se a incineração, a lavagem do solo (DI PALMA *et al.*, 2003), a extração com vapor ou fluidos supercríticos, a dessorção térmica (SPARKS, 2003) e os processos avançados de oxidação (VILLA *et al.*, 2008), dentre outros; sendo muito bem documentada a aplicação de tais procedimentos para remediação de solos contaminados com uma grande variedade de pesticidas, além de PCB, HPA, óleo diesel e compostos halogenados.

O processo de incineração, cuja aplicação é bastante difundida em escala industrial, se fundamenta na extração do solo, seguida da queima em fornos a altas temperaturas. O grande limitador de tal prática diz respeito à formação de uma poluição secundária - a atmosférica, em virtude da possibilidade de combustão incompleta, com a formação de organoclorados e dioxinas e volatilização de metais pesados como mercúrio, selênio e cádmio. Somado a isto, áreas extensas e com um alto perfil de solo contaminado, tornam o processo custoso e contraproducente (NOVAK *et al.*, 1997).

Os tratamentos que envolvem a lavagem do solo podem ser aplicados tanto *in-situ* quanto *ex-situ*. O procedimento *in-situ*, denominado de *soil-flushing* consiste na extração, por meio de solubilização, dissolução ou suspensão dos poluentes, utilizando solventes como água, solventes orgânicos e surfactantes. Estes fluidos são injetados ou pulverizados no solo para promover o carreamento dos poluentes e outros componentes solúveis até poços perfurados no solo que permitam coletar o material e bombeá-lo até a superfície, para que sejam enfim, tratados. O grande limitador do processo é a necessidade de um grande número de etapas e do controle de muitas variáveis, que possibilitem a recuperação integral do material produzido, para que não se disseminem quando atingirem águas subterrâneas (ABU-ZREIG *et al.*, 1997).

O processo *ex-situ* por sua vez, chamado de *soil-washing*, consiste na retirada do solo por meio de escavação, seguido de fragmentação e separação de acordo com a granulometria, para posterior lavagem e tratamento adequado da fração aquosa (RADIVOLEVIĆ *et al.*, 2008). Embora neste caso se tenha um maior controle sobre a recuperação efetiva dos poluentes, a necessidade de remoção de grandes volumes do solo pode inviabilizar o tratamento no aspecto financeiro.

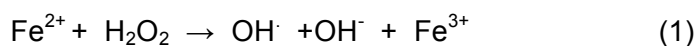
Diante da eficiência parcial dos tratamentos biológicos, do caráter não destrutivo dos processos físicos e das dificuldades encontradas na implementação de outros processos físico-químicos, os processos avançados de oxidação (POA) se apresentam

como uma nova alternativa para tratamento de poluentes orgânicos (LIN *et al.*, 1997). A característica geral destes processos se pauta na geração *in-situ* de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), que possuem um alto potencial padrão de redução (2,8 V) e que reagem de forma rápida e não seletiva com inúmeros substratos orgânicos. Em geral, reações de adição em duplas ligações ou abstração de hidrogênio em moléculas alifáticas permitem a degradação de inúmeras substâncias complexas, com formação de ácidos carboxílicos de cadeia curta e, eventualmente, CO_2 e H_2O (FREIRE *et al.*, 2000).

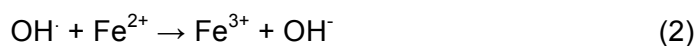
Diferentes processos podem ser utilizados para produção de radicais hidroxila, normalmente envolvendo o uso de ozônio, peróxido de hidrogênio, semicondutores, reagente de Fenton e diversos tipos de radiação (DE LAAT *et al.*, 1999). Em função da sua elevada eficiência de degradação, a aplicabilidade destes processos tem sido bastante reportada na literatura, para o tratamento dos mais variados efluentes industriais (DANESHVAR *et al.*, 2008; RODRIGUES *et al.*, 2009) e para a remediação de solos contaminados (VILLA *et al.*, 2005).

2.3.1 Processos Fenton – Aplicação na descontaminação de solos

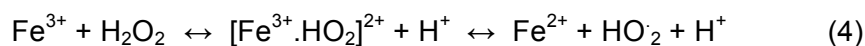
Desenvolvido na década de 1890 por HENRY J. H. FENTON, o reagente de Fenton pode ser utilizado para tratamento de solos e efluentes contaminados, através da geração de radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$) (MECOZZI *et al.*, 2006), por meio da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada pelos íons Fe^{2+} , de acordo com a equação abaixo:



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

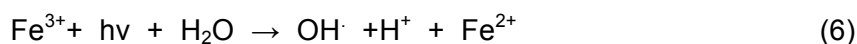


A decomposição do H_2O_2 também pode ser catalisada pelos íons férricos (Fe^{3+}), o que leva à formação de radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$), de menor capacidade oxidante (Equação 4). Por sua vez, os íons Fe^{3+} podem reagir com os radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$) e regenerar os íons ferrosos (Fe^{2+}).



De maneira geral, o processo Fenton não leva à completa mineralização dos poluentes, principalmente em razão do rápido consumo de espécies ferrosas e da formação de intermediários resistentes (AGUIAR *et al.*, 2007). Dentro deste contexto, destaque pode ser dado aos complexos formados entre íons Fe^{3+} e ácidos carboxílicos, espécies extremamente resistentes às reações de oxidação subsequentes.

Para contornar este tipo de inconvenientes, os processos Fenton poder ser associados à radiação UV ou Vis (sistema foto-Fenton), associação que permite a geração de mais um equivalente de radical hidroxila e a regeneração dos íons ferrosos, por foto-redução das formas férricas (Equação 6).



Referido processo de foto-redução é viabilizado até por radiação da fração visível do espectro ($\lambda < 600 \text{ nm}$), o que torna bastante promissor o uso de radiação solar. Por outro lado, a radiação contribui com a degradação dos complexos férricos carboxilados (processo de foto-descarboxilação), ao mesmo tempo em que pode permitir a geração de quantidades adicionais de agentes oxidantes, em razão da fotólise do peróxido de hidrogênio (PEREIRA, 2006). Assim, os processos Fenton assistidos por radiação apresentam uma eficiência máxima, quando o peróxido de hidrogênio é adicionado continuamente, sem ultrapassar o valor limite que implica em perda de eficiência (MONTEAGUDO *et al.*, 2009).

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

Para que o reativo de Fenton, assistido ou não por radiação, alcance bons rendimentos na remoção de poluentes, é necessário que algumas condições ótimas

sejam atendidas. O pH afeta significativamente a degradação dos poluentes por esse processo, sendo que na maioria dos casos a literatura indica um pH ótimo em torno de 3. A quantidade de íons ferrosos e H_2O_2 normalmente aumentam a taxa de degradação, contudo, um acúmulo desses íons pode acarretar em problemas, pois o H_2O_2 em excesso afeta a eficiência do reativo de Fenton, assim como a temperatura de operação e o tipo de tampão utilizado para ajustar o pH.

Neste sentido, os processos de tratamento utilizando o reativo de Fenton têm por vantagens, além de permitir, via de regra, a completa mineralização de poluentes orgânicos, o baixo custo quando comparado a tratamentos biológicos convencionais e a possibilidade de implementação *in-situ*.

Diversos tipos de processos oxidativos avançados têm sido aplicados na degradação de atrazina em fase aquosa, tendo em comum elevados índices de degradação: O_3/UV (NELIEU *et al.*, 2000); UV/H_2O_2 (CHAN *et al.*, 1992); H_2O_2/Fe^{2+} (ARNOLD *et al.*, 1995; DE LAAT *et al.*, 1999); $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ (DE LAAT *et al.*, 1999; HUSTON & PIGNATELLO, 1999); oxidação anódica (SALTMIRAS & LEMLEY, 2002) e Fenton com geração eletroquímica de H_2O_2 (PRATAP & LEMLEY, 1998; VENTURA *et al.*, 2002). Na maioria dos casos, as cinéticas e os produtos das reações são bastante documentados. Contudo, os estudos envolvendo a oxidação de atrazina em solos estão ainda sob investigação.

FLOTRON e colaboradores (2007), investigou o uso do reagente de Fenton na desorção ou degradação de fluoranteno, benzofluoranteno e benzopireno em solo. As amostras de solo foram misturadas com água para formar uma suspensão sólida, para posterior adição de uma solução de Fe^{2+} e de sucessivas adições de H_2O_2 . Os autores observaram que a degradação do benzopireno fora quase completa, com uma significativa degradação de fluoranteno, enquanto que uma fração considerável de benzofluoranteno permaneceu inalterada, mesmo sob uma alta concentração de peróxido de hidrogênio. Notou-se ainda que diversos subprodutos, alguns deles com alta toxicidade, foram formados durante o curso do tratamento, sugerindo que o processo Fenton pode ser usado com um tratamento de remediação, mas que pode necessitar de um pós-tratamento. Tal observação também foi evidenciada por SCOTT e colaboradores (1995), em estudos de degradação da atrazina por meio dos processos Fenton. Neste caso, o uso de $FeSO_4$ e H_2O_2 na proporção molar de 1:1 e de pH 3, promoveu a degradação completa da atrazina em menos de 30 minutos. No entanto, as clorotriazinas formadas como resultado do processo, necessitariam de um pós-tratamento para completa remoção.

Diversos autores têm reportado na literatura que a combinação de óxidos de ferro com H_2O_2 pode efetivamente oxidar poluentes orgânicos em valores de pH próximos de 3, através das reações do tipo *like-Fenton*. Entretanto, não há um consenso sobre o mecanismo de funcionamento deste processo. Estudos recentes sugerem que o processo pode ser atribuído à geração de radicais hidroxilas pela decomposição do H_2O_2 na superfície das partículas de óxido de ferro (KWAN & VOLKER, 2002 e 2004). Outros autores sugerem que a reação de decomposição ocorre através de mecanismos não-radicalares (ANDREOZZI *et al.*, 2002 a e b).

PEREIRA e MARQUES (2009) estudaram a potencialidade de processos *like-Fenton* para remediação de solos contaminados por diesel em solo argiloso com elevado teor de ferro (8% de goetita e 5% de hematita), observando uma eficiência máxima de degradação de 80%, apenas com a adição H_2O_2 . Ou seja, não necessitando de adição de sais de ferro, o que, segundo os autores, promove reações altamente exotérmicas, que poderiam causar a esterilização do solo. De forma semelhante, TYRE e colaboradores (2002) em estudo de degradação de pentaclorofenol, hexadecano, trifluralina e dieldrin, observaram que minerais de ferro presentes no solo podem atuar como catalisadores na decomposição do peróxido de hidrogênio, dispensando a aplicação de ferro solúvel. Adicionalmente, foi constatado que a degradação foi mais eficiente obedecendo à proporção estequiométrica da quantidade de H_2O_2 pela dos contaminantes. SILVA e colaboradores (2008), utilizando o sistema “foto *like-Fenton*”, avaliaram a degradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes no óleo diesel comercial, em dois tipos de solos arenosos com diferentes teores de ferro endógeno. Degradações superiores a 80% foram observadas em condições de baixa concentração de H_2O_2 , curto tempo de exposição à radiação e sem qualquer ajuste de pH do solo.

No entanto, a remediação por processos *like-Fenton* pode ter uma eficiência relativamente baixa quando o ferro está disponível na forma de hematita – mineral de ferro em maior abundância em solos brasileiros, como constatado por VILLA e colaboradores (2005) em estudos de remediação de solos contaminados por DDT e por TIBURTIUS e colaboradores. (2006) em estudos envolvendo solos contaminados com BTX. Nestes casos, a adição de ferro solúvel se torna necessária, para aumentar a performance do tratamento.

Um aspecto de relevância em relação aos processos *like-Fenton* para remediação *in-situ* de solos - pouco reportado na literatura, é o seu efeito colateral quando visto de forma abrangente. A aplicação do peróxido de hidrogênio no solo combinada com valores baixos de pH e presença de sais ferrosos, pode levar a uma forte oxidação da matéria

orgânica do solo, em virtude, tanto do caráter não seletivo dos radicais hidroxilas por substratos orgânicos, quanto da reação fortemente exotérmica do processo, afetando também microorganismos presentes no solo e podendo causar a volatilização do poluente alvo, contribuindo para a sua dissipação no ambiente (VILLA *et al.*, 2008). Além disso, tais efeitos incluem a possibilidade de dissolução de metais presentes no solo, lixiviando-os para águas superficiais e subterrâneas, como descritos por ROCK e colaboradores (2001), que avaliou o efeito da aplicação de H_2O_2 , sem adição de ferro solúvel ao solo, na solubilização do cromo presente em diferentes tipos de solo, observando que em todos os casos a adição de H_2O_2 aumenta a solubilidade do metal, mesmo este estando originalmente presente em forma mineral estável, como cromatita ($CaCrO_4$).

Assim, a remediação de solos contaminados é um processo de grande complexidade e elevado custo, tendo ainda muitas tecnologias em estágios de desenvolvimento. Tendo em vista a eficiência limitada dos tratamentos biológicos e da problemática que envolve a incineração, os processos avançados de oxidação avançados, como o processo Fenton, apresentam-se como uma alternativa promissora e atrai a atenção da comunidade científica, em virtude dos custos reduzidos, somado a elevada eficiência na degradação de uma grande quantidade de compostos orgânicos.

3. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho está representado pelo estudo da potencialidade dos processos Fenton, em relação à remediação de solos contaminados artificialmente com herbicida atrazina.

Em função deste objetivo, surgem às etapas específicas descritas a seguir:

1. Estudar e otimizar a degradação da atrazina em solução aquosa, utilizando processos Fenton, foto-Fenton e *like*-Fenton em escala de bancada.
2. Desenvolver um protocolo de análise utilizando extração em fase sólida e cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa de modo a identificar e/ou quantificar subprodutos de degradação da atrazina em solução aquosa nos sistemas de tratamento propostos.
3. Estabelecer uma rotina analítica para extração e quantificação por cromatografia em fase líquida de atrazina em amostras de solo.
4. Realizar estudos de remediação através da lavagem de solos contaminados com atrazina, utilizando-se sistemas de *soil-washing* e *soil-flushing* em escala de bancada.
5. Estudar a degradação da atrazina presente nas fases líquidas resultantes dos procedimentos de remediação utilizando *soil-washing* e *soil-flushing*, por processos foto-Fenton.
6. Avaliar a eficiência dos processos Fenton na remediação de solos em sistemas de colunas.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E MATERIAIS

Foram utilizados como padrões, atrazina (2-cloro-4-isopropilamina-6-etilamina-1,3,5-triazina, com grau de pureza de 98,9% (Sigma-Aldrich); desetilatrazina (2-cloro-4-etilamina-6-amina-1,3,5-triazina, com grau de pureza de 95,5% (Sigma-Aldrich), e deisopropilatrazina (2-cloro-4-isopropilamina-6-amina-1,3,5-triazina) com grau de pureza de 97% (Dr. Ehrenstorfer GmbH). A partir destes padrões foram preparadas soluções estoque em metanol.

Foi utilizado ainda atrazina comercial (Nortox 500) na forma de suspensão concentrada com pureza de 50 % (m/v).

Solução de Extran Alcalino® 3% foram empregadas para a lavagem de todas as vidrarias empregadas, seguido de enxágue com água de torneira e água destilada. As vidrarias foram secas em estufas a 40 °C.

Solventes utilizados no processo de preparo das amostras e nas determinações cromatográficas dos substratos em estudo (ex. metanol, acetonitrila, acetato de etila e diclorometano) foram de grau cromatográfico de pureza (JTBaker). Para o preparo de todas as soluções foi utilizada água destilada e água ultra pura (Millipore-Simplicity UV). Todos os extratos foram filtrados com um filtro de seringa, utilizando-se membrana de Teflon (PTFE) de 0,45 µm (Millipore). Solventes foram filtrados em membranas de Teflon, utilizando-se um Kit para filtração (Millipore) e uma bomba a vácuo.

Sulfato ferroso (Isofar, 99%) e peróxido de hidrogênio (Nuclear, 30%), foram utilizados em solução aquosa. Quando necessário, a sua concentração foi determinada por método espectrofotométrico e titulação permanganométrica, respectivamente. Os demais reagentes utilizados (ácidos, bases e sais) foram de grau analítico PA.

Para a extração foi utilizado agitador mecânico marca Kline modelo Standard EV07 E com velocidade de 162 rpm e centrífuga marca Macro modelo EV025A com velocidade de 1800 rpm.

Para as pesagens dos reagentes e dos solos foi utilizada uma balança analítica marca Bel modelo UMARK 250 A, com precisão de ± 0,1 mg. Para o preparo das soluções padrão de atrazina, desetilatrazina e deisopropilatrazina, foi utilizada uma balança analítica marca Sartorius, modelo CP225 D com precisão de ± 0,01 mg.

4.2. AMOSTRAS DE SOLO

As amostras de solo (latossolo vermelho distroférico) foram gentilmente cedidas pelo prof. Dr. Gilberto Abate. Estas foram amostradas no município de Pato Branco, sudoeste do Estado do Paraná, em região sob plantio direto de milho. As coletas foram realizadas de acordo com as épocas de aplicação do herbicida, sendo as amostras secas a 40°C, separadas em fração granulométrica menor que 2 mm e conservadas a 4°C, conforme procedimentos usualmente descritos na literatura.

Algumas características físico-químicas do solo foram avaliadas, dentre as quais é possível destacar: distribuição granulométrica, teor de matéria orgânica e capacidade de troca catiônica. Referidos parâmetros foram avaliados de acordo com procedimentos padrão descritos na literatura (HESSE, 1971; VAN RAIJ *et al.*, 2001; EMBRAPA, 1997).

Adicionalmente, a quantificação de espécies elementares foi realizada no Laboratório de Análise de Minérios e Rochas da UFPR (LAMIR-UFPR), utilizando-se espectrometria de fluorescência de raios-X, enquanto que a identificação de fases minerais foi realizada por difração de raios-X, no próprio DQ/UFPR.

4.3. DESENVOLVIMENTO DE UM PROTOCOLO PARA DETERMINAÇÃO DA ATRAZINA PRESENTE NO SOLO

4.3.1. Preparo dos padrões dos herbicidas

Foram pesadas massas de cada padrão ($\pm 0,01$ mg), dissolvidas e avolumadas com metanol em balões volumétricos de 50 mL, visando obter concentrações de 1000 mg L⁻¹. Essas soluções estoque foram mantidas em congelador a -18 °C e diluídas de acordo com a necessidade. Para tal foi preparada uma solução intermediária em concentração de 50,0 mg L⁻¹, em meio aquoso e mantida em geladeira a 4 °C, sendo a mesma empregada para o preparo de todas as soluções padrão, além de ser usada para realizar a fortificação das amostras de solo.

4.3.2. Fortificação das amostras de solo

As amostras de solo foram secas ao ar, destorroadas, moídas, peneiradas para separar a fração menor que 2 mm e homogeneizadas; sendo por fim desumidificadas em

estufas a 40 °C e conservadas em embalagens plásticas preservadas em dessecadores. Para a otimização do método de extração das amostras de solo, as mesmas foram fortificadas com quantidades conhecidas de atrazina em solução. Para os estudos, 2,0 g de solos das profundidades de 0-10; 10-30 e 30-50 cm em triplicata foram fortificadas com 100 µL de uma solução padrão em concentração de 50,0 mg L⁻¹ em metanol contendo atrazina, de modo a proporcionar um teor de 2,5 mg kg⁻¹ de cada um dos compostos no solo, seguido de homogeneização com 1,0 mL de metanol.

4.3.3. Otimização dos métodos de extração

Para a extração da atrazina foram avaliados inicialmente dois processos: agitação mecânica (AM) e ultrassom (US). Com este objetivo, amostras de solo artificialmente contaminado foram submetidas a 3 ciclos de 1 h de agitação mecânica e a 10, 20 e 30 minutos de ultrassom, utilizando em ambos os casos uma solução extratora composta por 2,40 mL de acetonitrila (ACN) e 0,60 mL de água ultrapura. Em ambos os casos deixou-se o sistema em repouso por 15 minutos, após o qual o sobrenadante foi coletado, centrifugado (15 min), avolumado para 10 mL, filtrado em membrana de Teflon (PTFE) de 0,45 µm e submetido a análise cromatográfica.

4.4. REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM ATRAZINA POR SISTEMAS DE SOIL-WASHING

O processo de *soil-washing* foi preliminarmente estudado por meio de um planejamento fatorial de experimentos, considerando como variáveis de relevância a polaridade do solvente extrator, a razão entre solo e fluido e o tempo de agitação orbital (Tabela 1). Neste estudo, amostras de 2 g de solo contaminado (5,0 mg kg⁻¹) foram deixadas em contato, por períodos de 1 a 3 horas sob agitação orbital, com 10 a 20 mL de água destilada ou de etanol (concentração máxima de 2%). Posteriormente, a fase líquida foi recuperada por centrifugação seguida de filtração a vácuo em membrana de acetato de celulose (0,47 µm). Finalmente, as amostras foram novamente filtradas em seringas com filtros acoplados com membrana de 0,22 µm e analisadas por cromatografia em fase líquida.

Tabela 1: Planejamento fatorial 2^3 com ponto central em triplicata para otimização do sistema de *soil-washing* aplicado a amostras de solo contaminado.

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
% Etanol	0	1	2
Razão Solo/Fluido (S/F)	2/10	2/15	2/20
Tempo (horas)	1	2	3

Uma vez estabelecida as melhores condições para extração da atrazina por *soil-washing*, as fases líquidas oriundas do processo foram devidamente recolhidas, filtradas a vácuo em membranas de acetato de celulose (0,47 μm) e avolumadas em balões volumétricos de volumes compatíveis. Finalmente, tais fases líquidas foram submetidas a tratamento por foto-Fenton sob as condições descritas no item 4.7.1.

4.5. REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM ATRAZINA POR SISTEMAS DE SOIL-FLUSHING

Os estudos de remediação por processos de *soil-flushing* foram conduzidos em um sistema de coluna, formado de 4 segmentos de vidro de 40 mm de diâmetro interno por 50 mm de comprimento, acoplados por um sistema de flanges com um volume útil total de aproximadamente 250 cm^3 (Figura 4). A coluna foi montada simulando um perfil de 20 cm, sendo recheada com 200 g de solo, o qual foi adensado com bastão de vidro até a densidade equivalente do solo sob estudo, $2,49 \text{ g cm}^{-3}$.

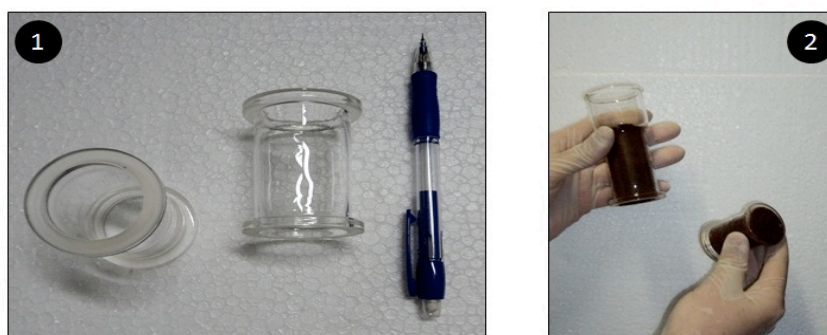


Figura 4: Dispositivos de vidro (1) utilizados para confecção das colunas utilizadas nos sistemas de *soil-flushing* e *like-Fenton* que possibilitam avaliar a lixiviação da atrazina por meio de análise do solo em seus vários segmentos (2).

Antes de ser contaminado com atrazina, o solo foi umedecido na superfície com 10 mL de água destilada. A atrazina foi então adicionada com auxílio de uma micropipeta, gota a gota, na tentativa de se obter uma aplicação homogênea. A quantidade de atrazina adicionada foi três vezes superior à estabelecida pela ANVISA, que é de 2,5 kg hec^{-1} , totalizando 7,5 kg hec^{-1} , o que equivale a uma massa de atrazina de 950 μg . Depois de contaminado o solo permaneceu em repouso durante 10 dias, recebendo diariamente o volume de água correspondente ao volume de chuva referente ao dia anterior.

Em uma etapa seguinte, três colunas contendo solo foram montadas e lavadas com 2,0 L de água destilada, e as outras duas com 3,0 L de fluidos de lavagem contendo 1% etanol e 2% etanol. Tais fluidos de lavagem foram injetados na parte superior das colunas utilizando uma bomba peristáltica operando com uma vazão média de 280 mL h^{-1} (Figura 5).

Terminado o procedimento de lavagem das colunas, as mesmas foram desmontadas, seguido da retirada do solo contido em cada um dos quatro segmentos de 5,0 cm de comprimento. As amostras foram então secas em estufa a 40°C, e por fim, realizada a extração da atrazina de acordo com o procedimento de extração anteriormente descrito.

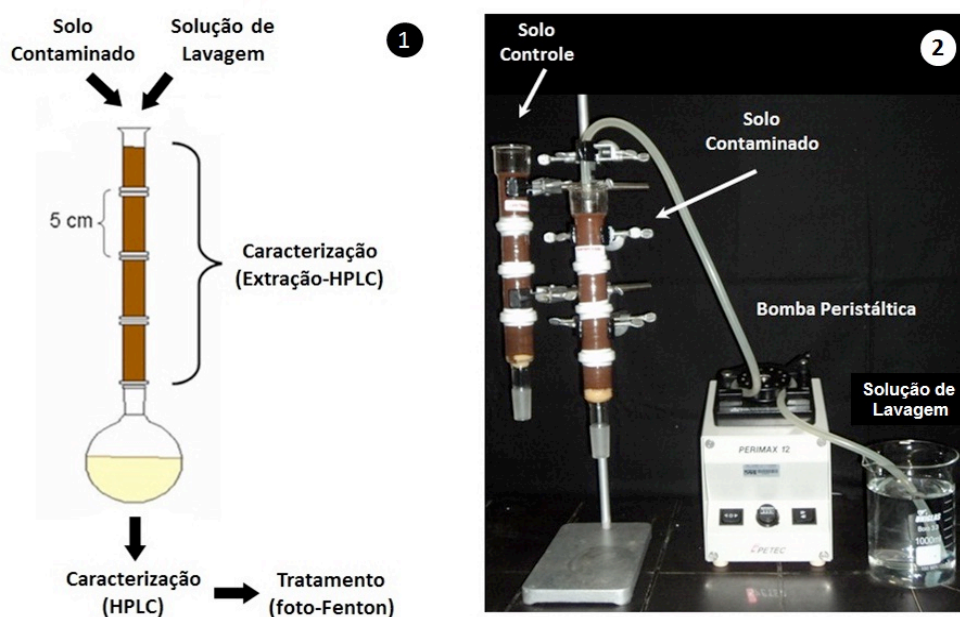


Figura 5: Representação esquemática do sistema de utilizado para lavagem e remediação de solos por *soil-flushing* e *like-Fenton* (1) e sistema em condições reais de operação (2).

Finalmente, a fase líquida percolada foi reservada para quantificação por cromatografia em fase líquida e tratadas por processos foto-Fenton, de acordo com procedimento descrito a seguir.

4.6. REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM ATRAZINA POR PROCESSOS *LIKE-FENTON*

Utilizando o mesmo sistema de colunas contendo solo contaminado descrito acima (Item 4.5), os experimentos envolvendo a remediação de solo contaminado com atrazina foram realizados por meio da injeção de 2,50 L de H₂O₂ a 1% (v/v) na parte superior da coluna de solo, por meio de uma bomba peristáltica (vazão média de 210 mL h⁻¹). Alíquotas de 250 mL foram recolhidas, filtradas a vácuo em membrana de 0,20 µm para determinação da atrazina lixiviada, e posteriormente tratadas por processo foto-Fenton em condições descritas a seguir. Os procedimentos de desmontagem das colunas e extração da atrazina remanescente contida no solo foram iguais aos descritos para os processos *soil-flushing* (Item 4.5).

4.7. METODOLOGIAS DE TRATAMENTO

4.7.1. Tratamento por processos Fenton e foto-Fenton

Os estudos de degradação foram conduzidos em um reator fotoquímico convencional de bancada (300 mL de capacidade), equipado com refrigeração por água, agitação magnética e sistema de oxigenação, no qual foram tratados volumes de amostras de 200 mL, sempre em pH 3, corrigido com HCl ou H₂SO₄ de diferentes concentrações.

A reação de Fenton foi realizada por meio da adição de quantidades previamente otimizadas de sulfato ferroso (FeSO₄) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), enquanto que o processo foto-Fenton foi aplicado em idênticas condições, mas na presença de radiação UV-A (320-400 nm), proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor original), inserida na solução por meio de um bulbo de vidro (Figura 6). A eficiência fotônica do sistema foi avaliada por actinometria uranila/oxalato, encontrando-se um valor de $9,7 \cdot 10^{-5} \text{ E s}^{-1}$.

Em ambos os processos alíquotas foram coletadas em tempos convenientes, filtradas, quando necessário, em membranas de acetato de celulose de 0,22 µm

(Millipore), e submetidas à análise espectroscópica, cromatográfica e de carbono orgânico total.

O processo de fotólise foi aplicado nas mesmas condições, na ausência de peróxido de hidrogênio e íon ferroso. O monitoramento foi realizado por espectroscopia UV/Vis, em amostras coletadas em tempos de reação de 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos.

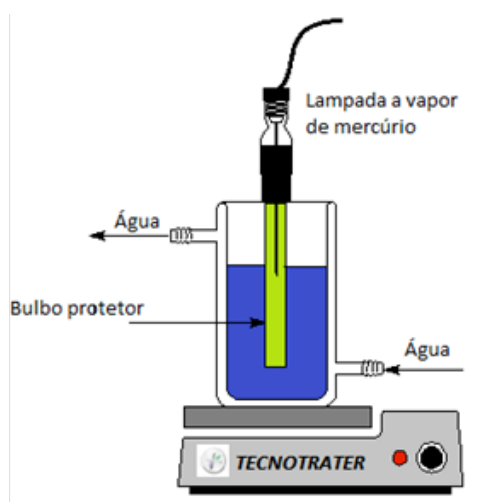


Figura 6: Representação do reator fotoquímico de bancada.

4.7.2. Fotocatálise assistida por óxidos férricos

Os estudos de degradação de atrazina por fotocatálise heterogênea assistida por óxido férrico foram conduzidos no mesmo reator fotoquímico citado anteriormente. Amostras de atrazina (200 mL, 10 mg L⁻¹) foram adicionadas de Fe³⁺ (50 mg L⁻¹ e 100 mg L⁻¹), ajustando-se o pH em 8,0. Após cinco minutos de agitação, as amostras foram expostas a radiação UV-A (320-400 nm). Alíquotas foram coletadas nos tempos de 0, 5, 10, 15 e 30 minutos, filtradas em membranas de 0,22 µm e monitoradas por cromatografia em fase líquida, em condições descritas a seguir.

4.7.3. Otimização do método de Extração em Fase Sólida - Cromatografia em Fase Gasosa - Espectrometria de Massa (SPE-GC-MS) para identificação dos produtos de degradação.

Um procedimento de extração em fase sólida (SPE) foi implementado, não apenas com a finalidade de concentrar os subprodutos de degradação, de maneira a permitir a obtenção de sinais de maior intensidade, mas também para transferi-los da fase aquosa na qual o processo de degradação fora efetuado para a fase orgânica. Condição esta última necessária para aplicação da técnica de cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS). Em função destes antecedentes, foi avaliada a recuperação por SPE-GC-MS da atrazina (ATZ) e dos subprodutos, desetilatrazina (DEA) e deisopropilatrazina (DIA), subprodutos estes de notória incidência e recorrência em processos oxidativos avançados aplicados ao estudo de degradação da atrazina (HÉQUET *et al.*, 2001).

O procedimento de extração (ver fluxograma da Figura 7) foi adaptado da metodologia proposta por CHEN e colaboradores (2009), sendo aplicado em cartuchos de sílica C18 (Varian 500 mg, 5 mL) e sistema manifold da Waters (WAT200608) operado com bomba de vácuo (Tecnal TE-0581). O condicionamento preliminar da fase sorbente foi realizada sequencialmente, com 5 mL de metanol e 5 mL de água ultrapura (Milli-Q). Posteriormente, as amostras foram aplicadas com vazão da ordem de 4 mL min⁻¹, eluindo-se os substratos de interesse com porções de 10 mL de diclorometano e metanol. Finalmente os solventes foram reunidos, secos em rotaevaporador, avolumados até 1 mL com acetato de etila e analisados por CG-MS nas condições operacionais descritas na Tabela 2.

Estudos de recuperação foram realizados em quintuplicata, utilizando-se 5 mL de soluções aquosas contendo a mistura de atrazina, desetilatrazina e deisopropilatrazina em concentração de 5 mg L⁻¹.

Após a otimização do sistema SPE-GC-MS descrito no item acima, foram analisadas amostras coletadas ao longo do tratamento de 10 mg L⁻¹ de atrazina pelos sistemas Fenton, foto-Fenton e *like*-Fenton, a fim de identificar e quantificar os produtos de degradação que puderam ser determinados pela metodologia empregada.

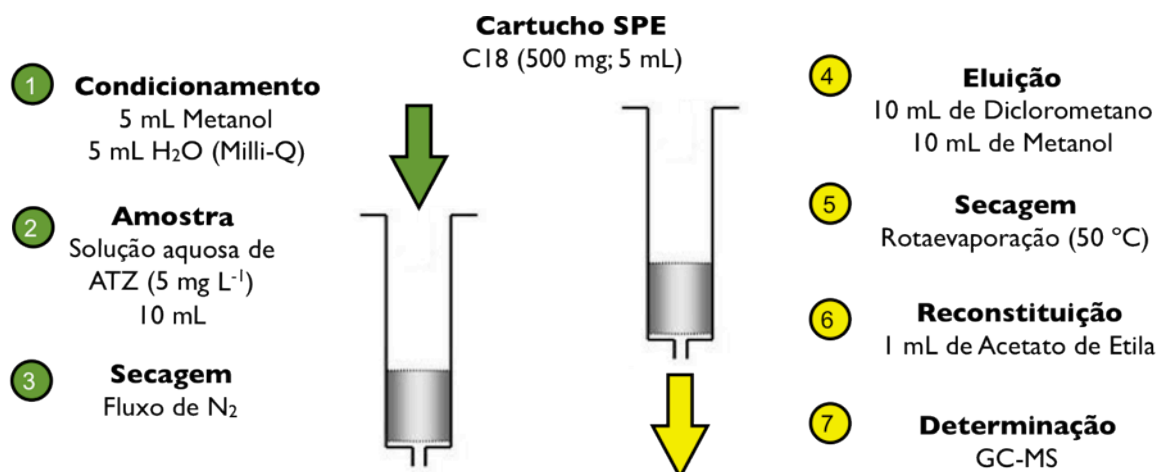


Figura 7: Representação esquemática do processo de extração em fase sólida (SPE).

Tabela 2. Condições de operação do Cromatógrafo em fase Gasosa acoplado a Espectrometria de Massas.

Equipamento	GC-MS (ThermoElectron Corporation) modelo Focus-PolarisQ, acoplado a um autoamostrador AS 3000 (ThermoElectron Corporation)
Coluna	DB-5ms (J&W) 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm
Gases	Arraste: He 1,0 mL min ⁻¹ (vazão constante)
Temperaturas	Coluna 80 °C (1 min), Rampa: 5 °C min ⁻¹ até 280 °C Injetor: 250 °C (splitless com pulso de pressão 150 kPa / 0.25 min). Tempo de splitless: 1 min Linha de Transferência: 250 °C. Fonte de íons: 250 °C Volume de amostra injetada: 2 µL Delay time: 8 min
Modo Full scan	Varredura: 50-550 m/z

4.8. CONTROLE ANALÍTICO

4.8.1. Espectroscopia UV-Vis

Medidas espectrofotométricas foram realizadas em espectrofotômetro Shimadzu (2410 PC), utilizando cubetas de quartzo de 1cm de caminho óptico. A degradação foi avaliada em função da redução da área espectral, integrada entre 190 e 400 nm.

4.8.2. Cromatografia em fase líquida (HPLC)

A eficiência das metodologias de tratamento propostas para degradação da atrazina foi avaliada essencialmente por cromatografia em fase líquida, utilizando-se cromatógrafo Varian 920-LC, equipado com detector com arranjo de diodo ($\lambda = 220$ nm), coluna C18 (microsorb-MV100-5, 250 x 4,6 mm, 5 μ m), pré-coluna C8 de mesma marca e software GALAXIE v 1.9. A fase móvel foi constituída de água milli-Q:acetonitrila (50:50 ou 60:40, v:v), utilizando-se vazão 1,0 mL min⁻¹ e volume de injeção de 50 μ L. Curvas analíticas foram elaboradas com seis pontos, cobrindo a faixa entre 0,010 e 1,00 mg L⁻¹.

4.8.3. Carbono Orgânico Total (COT)

A determinação de carbono orgânico total foi realizada em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC-VCPH, fundamentado na oxidação catalítica de compostos orgânicos a elevadas temperaturas (tubo de combustão a 680 °C contendo platina suportada em alumina) e na determinação de CO₂ por espectroscopia no infravermelho. Para o teor de carbono orgânico foi elaborada uma curva analítica a partir de um padrão de biftalato de potássio, cobrindo-se a faixa de 5 a 200 mg L⁻¹. Para o carbono inorgânico foi preparada uma curva com um padrão misto de Na₂CO₃ e NaHCO₃, na faixa compreendida entre 5 e 200 mg L⁻¹. O coeficiente de variação estabelecido para as análises foi de 2%, enquanto que o limite de quantificação foi de 5 mg L⁻¹ de carbono orgânico.

4.8.4. Peróxido de Hidrogênio Residual

A determinação de peróxido de hidrogênio residual foi realizada espectrofotometricamente, através de metodologia adaptada a partir de procedimentos descritos por OLIVEIRA e colaboradores (2001). Neste procedimento, o peróxido de hidrogênio reage com metavanadato de amônio, o que leva a formação do cátion

peroxovanádio que absorve fortemente em 446 nm. Curvas analíticas foram elaboradas a partir de soluções de H_2O_2 , na faixa compreendida entre 20 e 200 mg L^{-1} .

4.8.5. Determinação de Fe^{n+}

O teor de ferro solúvel foi determinado espectrofotometricamente, utilizando-se procedimento padrão (APHA: 3500D) fundamentado na reação de ferro (II) com 1,10-fenantrolina. O teor de Ferro (II) é determinado diretamente, enquanto que a concentração de Ferro (III) é determinada após redução com hidroquinona. Curvas analíticas foram elaboradas com padrão de sulfato ferroso amoniacal, na faixa de concentração compreendida entre 0,40 e 4,00 mg L^{-1} .

4.8.6. Determinação de Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação da DQO baseia-se na oxidação química da matéria orgânica por dicromato de potássio a altas temperaturas (entre 120 a 150 °C) e em meio ácido, na presença de um catalisador (sulfato de prata). A determinação foi realizada por método padrão descrito pela APHA (1995), consistente em refluxo fechado seguido de determinação colorimétrica (600 nm). Curvas analíticas foram elaboradas entre 100 e 600 $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$, tendo como padrão biftalato de potássio.

4.8.7. Determinação de espécies metálicas por Espectrometria de Emissão Ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

As fases líquidas obtidas após aplicação dos procedimentos de lavagem do solo por *soil-washing* foram submetidas a análise para quantificação de 14 espécies metálicas de interesse. Estas foram determinadas por meio da espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), utilizando-se equipamento ThermoScientific modelo iCAP 6500 e as condições de trabalho descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Condições operacionais empregados para determinação de espécies metálicas por meio da ICP-OES.

Parâmetros	
Potência de Radiofrequência (W)	1150
Vazão do Ar nebulização (L min ⁻¹)	0,2
Vazão do Ar auxiliar (L min ⁻¹)	0,5
Vazão do Ar principal (L min ⁻¹)	12
Visão do plasma	axial

4.8.8. Análise por Difração de Raios-X (DRX)

As amostras de solo foram submetidas a análises por DRX no DQUI/UFPR, utilizando-se difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000 e as seguintes condições operacionais: radiação K α de cobre (Cu-K α , comprimento de onda médio = 1,5418 Å), com tensão e corrente de fonte de 40 kV e 40 mA, varrendo de 3 a 70° para solo intacto em velocidade do goniômetro = 2° (2 θ /minuto).

4.8.9. Análise por Fluorescência de Raios-X (XRF)

As análises das amostras de solo foram realizadas por espectrometria de fluorescência de raios-X, utilizando-se equipamento PHILIPS ANALITICAL modelo PW 2400/00. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia da UFPR (LAMIR-UFPR), reportando-se a concentração dos 10 óxidos de maior proporção e de vários elementos traço.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ESTABELECIMENTO DE UM PROTOCOLO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE ATRAZINA

As condições iniciais de trabalho foram definidas em função de dados disponíveis no próprio grupo de pesquisa envolvendo a quantificação de atrazina e subprodutos por HPLC/DAD, utilizando coluna C18 e sistemas de eluição isocrática envolvendo solventes como metanol ou acetonitrila e água em proporções de 40:60. Em virtude da disponibilidade de coluna C18 e em função dos antecedentes descritos acima, as condições iniciais de trabalho foram definidas, correspondendo a eluição isocrática, fase móvel constituída de ACN:H₂O (40:60, v/v) – a acetonitrila foi adotada na composição da fase móvel por apresentar valor de corte na região do UV em valor inferior ao metanol; vazão de fase móvel de 1,0 mL min⁻¹ e volume de injeção de 50 µL, com detecção da atrazina em comprimento de onda de 220 nm. Antes da realização das determinações cromatográficas a coluna foi condicionada durante 30 minutos.

Para identificação do tempo de retenção optou-se por uma concentração teste de atrazina de 1,00 mg L⁻¹. As curvas analíticas foram elaboradas com cinco padrões, cobrindo a faixa de concentração entre 0,10 e 1,00 mg L⁻¹, sendo possível atender ao intervalo de interesse de forma a manter confiáveis os coeficientes linear, angular e de correlação.

Foram realizadas seis injeções dos extratos das matrizes isentas das substâncias de interesse (provas em branco). Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados de acordo com Ribani e colaboradores (2004).

Em determinados momentos, uma fase móvel composta de ACN e H₂O na proporção de 50:50 (v/v) foi utilizada com o intuito de diminuir o tempo de corrida cromatográfica. Além disso, uma segunda coluna C18 (ACE5 100 mm x 4,6 mm x 5 µm) foi também empregada utilizando a mesma fase móvel descrita acima.

Na Tabela 4 são apresentadas as condições cromatográficas resumidas e as principais figuras de mérito. Na Figura 8, as curvas de calibração obtidas para cada condição empregada e um perfil cromatográfico das concentrações de atrazina que compõe as curvas de calibração construídas.

Tabela 4. Condições cromatográficas utilizadas na determinação de atrazina e principais figuras de mérito apresentados por cada método.

Coluna Cromatográfica	t_R (min)	Fase Móvel (ACN:H ₂ O)	Coefficiente Linear	Coefficiente Angular	r	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
C18 - Chromosorb	11,30	40:60	-0,05073	3,38757	0,9993	0,061	0,186
	7,00	50:50	0,00257	3,25245	0,9995	0,052	0,159
C18 - ACE5	4,28	50:50	-0,00473	3,51906	0,9998	0,037	0,112

t_R : tempo de retenção; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação

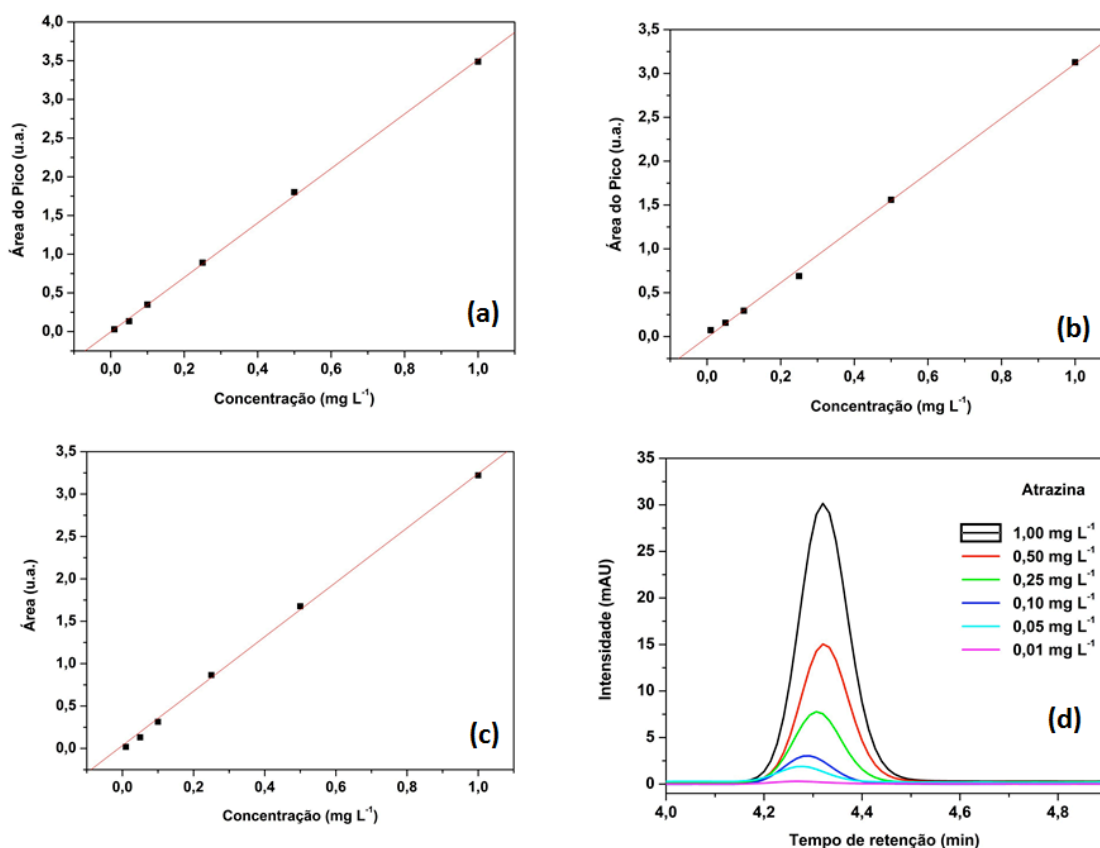


Figura 8. Curvas analíticas construídas em intervalos de concentração de 0,01 a 1,00 mg L⁻¹ de atrazina em três condições cromatográficas distintas (a) 40:60 (b) 50:50 ACN:H₂O com coluna C18 Chromosorb e (c) 50:50 ACN:H₂O com coluna C18 ACE5. Perfil cromatográfico na condição (c).

As condições cromatográficas otimizadas descritas acima foram utilizadas para determinação de atrazina tanto nos experimentos de degradação, quanto nos de extração da atrazina do solo.

Nos experimentos envolvendo a remediação de solos por processos *soil-flushing*, *soil-washing* e *like-Fenton*, os solos foram contaminados com atrazina comercial (Nortex®). Deste modo um cromatograma com atrazina comercial em concentração de $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ é apresentado na Figura 9, no qual é possível notar a presença de um componente da suspensão utilizada (t_R : 7,21) que absorve radiação ultravioleta em 220 nm. Para os demais experimentos utilizou-se atrazina padrão cromatográfico com 98,9% de pureza (Sigma-Aldrich).

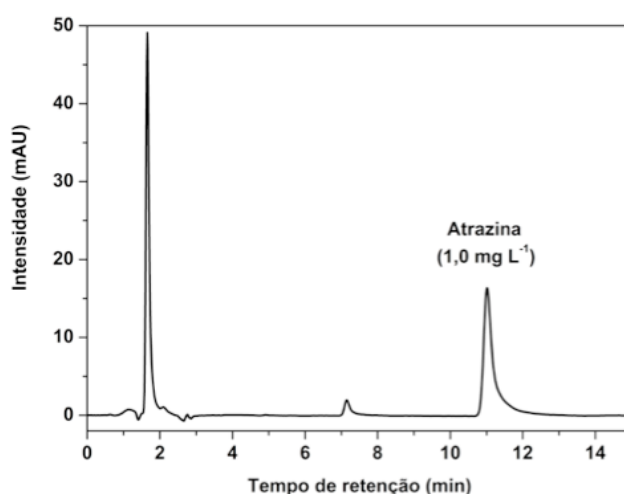


Figura 9. Perfil cromatográfico de $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ de atrazina comercial determinado com fase móvel de 40:60 (v/v) ACN:H₂O com coluna C18 Chromosorb.

5.2. DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA EM SOLUÇÃO AQUOSA

5.2.1. Processos Fenton

Inicialmente, os estudos envolvendo a degradação da atrazina em solução aquosa por processos Fenton foram realizados por meio de um planejamento fatorial (2^2), tipo de procedimento bastante utilizado em estudos desta natureza, por permitir avaliar efeitos antagônicos e sinérgico (PERALTA-ZAMORA et al., 2005). Tal planejamento permitiu investigar o efeito de variáveis experimentais de relevância (concentração de H₂O₂ e concentração de Fe²⁺), cada uma das quais sendo estudada nos níveis apresentados na Tabela 5. A reação foi realizada na presença de Fe(OH)⁺, espécie predominante em meio ácido (NEYENS e BAEYENS, 2003).

A interpretação geométrica do planejamento fatorial (Figura 10) demonstra importantes efeitos positivos da concentração de ambos agentes, o que permite alcançar a máxima eficiência de degradação nas condições de maior concentração de H_2O_2 (150 mg L^{-1}) e de Fe^{2+} (15 mg L^{-1}). Nestas condições, degradações da ordem de 98% foram observadas em tempos de reação de 10 minutos.

Tabela 5. Condições experimentais para otimização do sistema Fenton (atrazina: 10 mg L^{-1} ; volume: 250 mL ; pH: 3; tempo de tratamento: 10 min).

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
H_2O_2 (mg L^{-1})	50	100	150
Fe^{2+} (mg L^{-1})	5	10	15

Experimento	H_2O_2	Fe^{2+}	Degradação da Atrazina (%)
1	-	-	58
2	+	-	91
3	-	+	75
4	+	+	98
5	0	0	88
6	0	0	82
7	0	0	87

Efeitos principais: H_2O_2 : $+ 27,8 \pm 3$; Fe^{2+} : $+ 12,3 \pm 3$.
 Efeito de segunda ordem: $\text{H}_2\text{O}_2 \times \text{Fe}^{2+}$: $- 5,2 \pm 3$.

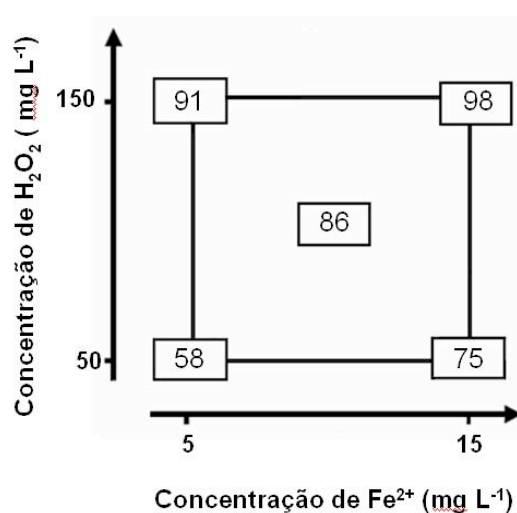


Figura 10: Representação geométrica do planejamento fatorial 2^2 utilizado para investigação do efeito das variáveis, concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} , na degradação de atrazina por processo Fenton.

Uma vez estabelecidas as melhores condições do processo, estudos de degradação mais prolongados foram realizados, utilizando-se cromatografia em fase líquida, espectroscopia UV-vis e análise de carbono orgânico total como ferramentas de controle.

O monitoramento espectroscópico permitiu observar um importante aumento preliminar do sinal, por conta da presença de elevadas concentrações de peróxido (Figura 11). Posteriormente, o peróxido foi lentamente consumido pelo processo Fenton (Figura 12), o que permitiu reduções de área espectral integrada da ordem de 20 %.

Infelizmente, a forte interferência espectral do peróxido de hidrogênio impede a observação de espécies transientes e uma avaliação preliminar do processo de mineralização do substrato. Por esta razão, o monitoramento espectroscópico realizado nos estudos envolvendo processos foto-Fenton, *like*-Fenton e foto-*like*-Fenton não será apresentado.

O monitoramento do peróxido de hidrogênio residual (Figura 12) e das formas solúveis de ferro (Figura 13) sugere a ocorrência praticamente instantânea do processo Fenton, o que faz com que a concentração de Fe^{2+} alcance valores inferiores a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ nos primeiros 5 minutos de reação e a formação de concentrações inversamente proporcionais de Fe^{3+} , menos ativo. Assim, o consumo de H_2O_2 se mostra rápido nos primeiros minutos de processo (redução de 20 % em 5 min), estabilizando a partir deste tempo de reação.

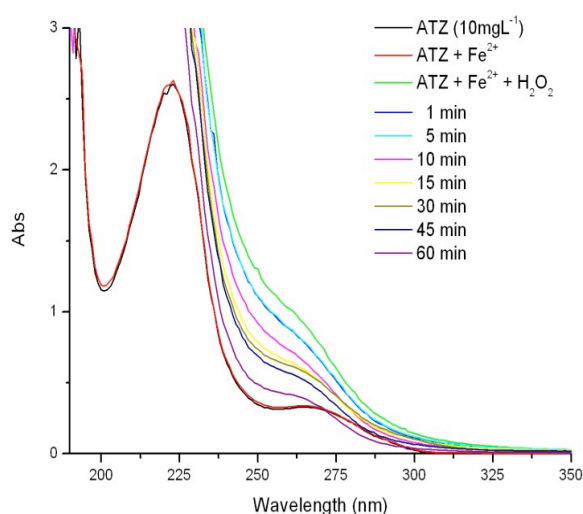


Figura 11: Modificação do perfil espectral durante tratamento por Fenton (atrazina: 10 mg L^{-1} ; volume: 250 mL ; Fe^{2+} : 15 mg L^{-1} e H_2O_2 : 150 mg L^{-1}).

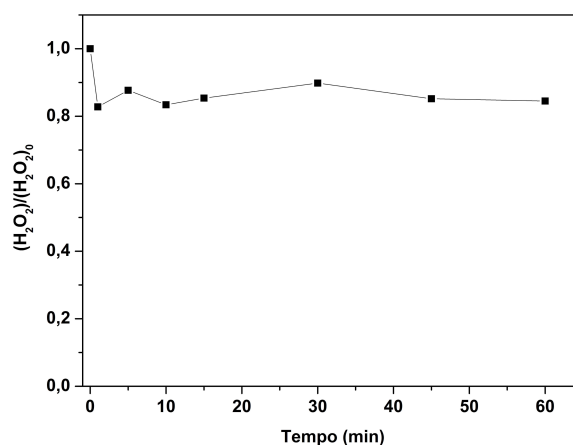


Figura 12: Acompanhamento do consumo de H_2O_2 durante a degradação da atrazina por processo Fenton.

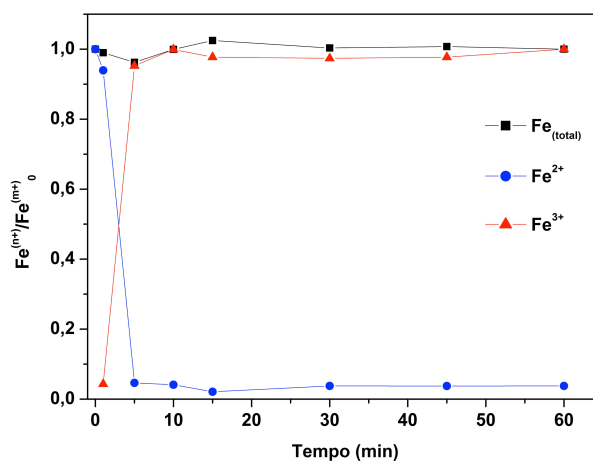


Figura 13: Evolução das espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} durante a degradação da atrazina por processo Fenton.

Embora o monitoramento cromatográfico tenha permitido verificar remoções praticamente completas da atrazina em tempos de reação da ordem de 5 minutos (Figura 14), não é possível afirmar que a mineralização completa aconteça neste período, uma vez que surgem compostos intermediários resultantes do processo de degradação. Sob análise mais abrangente dos cromatogramas obtidos, fica claro que compostos intermediários são formados ao longo do tratamento, inclusive em tempos de reação tão reduzidos quanto 1 minuto (Figura 15).

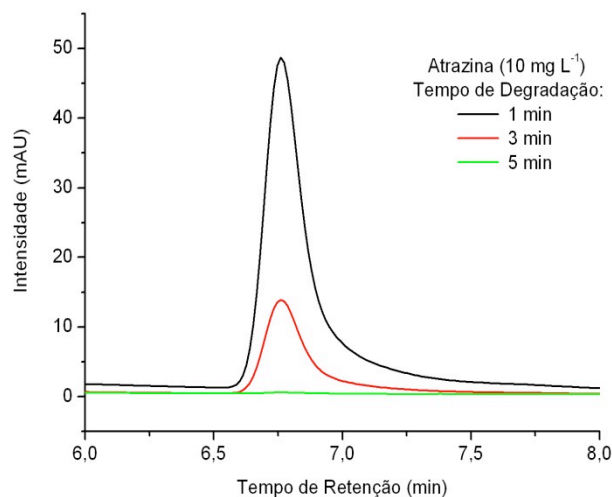


Figura 14: Modificação do perfil cromatográfico durante tratamento de atrazina por processo Fenton (ATZ: 10 mg L^{-1} ; volume: 250 mL ; Fe^{2+} : 15 mg L^{-1} e H_2O_2 : 150 mg L^{-1}).

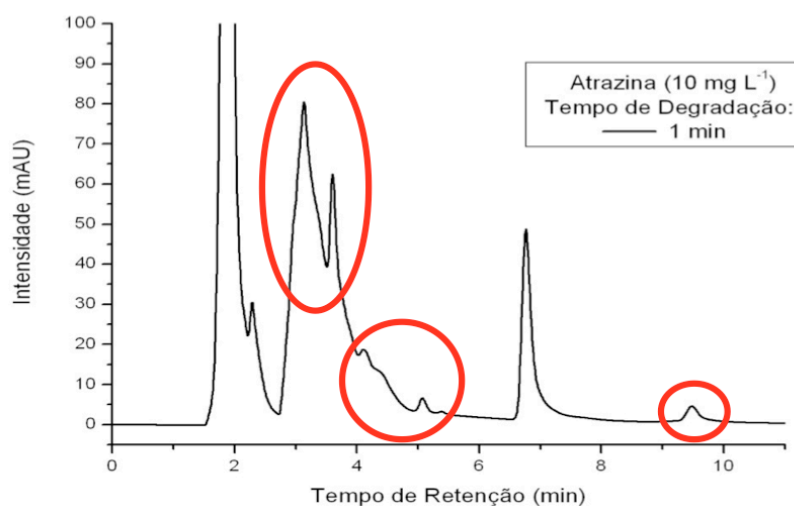


Figura 15: Modificação do perfil cromatográfico durante um minuto de tratamento de atrazina por processo Fenton.

Diferentes mecanismos de degradação têm sido propostos na literatura (PELLZZETTI *et al.*, 1990; ACERO *et al.*, 2000), envolvendo inúmeros substratos de relevância e vários processos avançados de oxidação. Praticamente todos são coincidentes em relatar a formação de muitos de produtos de transformação, aos quais, afortunadamente, tendem a degradação em maiores tempos de reação.

Segundo Arnold *et al.* (1995), no processo Fenton o radical hidroxila ataca preferencialmente o grupo alquilamina da cadeia ligada ao anel aromático da atrazina. Além de promover uma dealquilação na molécula, a reação permite, a partir daí, a

formação de uma série de produtos de transformação, com destaque para desisopropilatrizona, desetilatrizona, dentre outros, até um composto aromático final – ácido cianúrico, que sofre a abertura do anel e sucessivas livagens até a completa mineralização.

Desta forma, o monitoramento cromatográfico mostra o surgimento de várias espécies transientes, grande parte das quais se sucedem conforme avança o processo de degradação, o que faz com que picos cromatográficos se formem e permaneçam até nos maiores tempos monitorados.

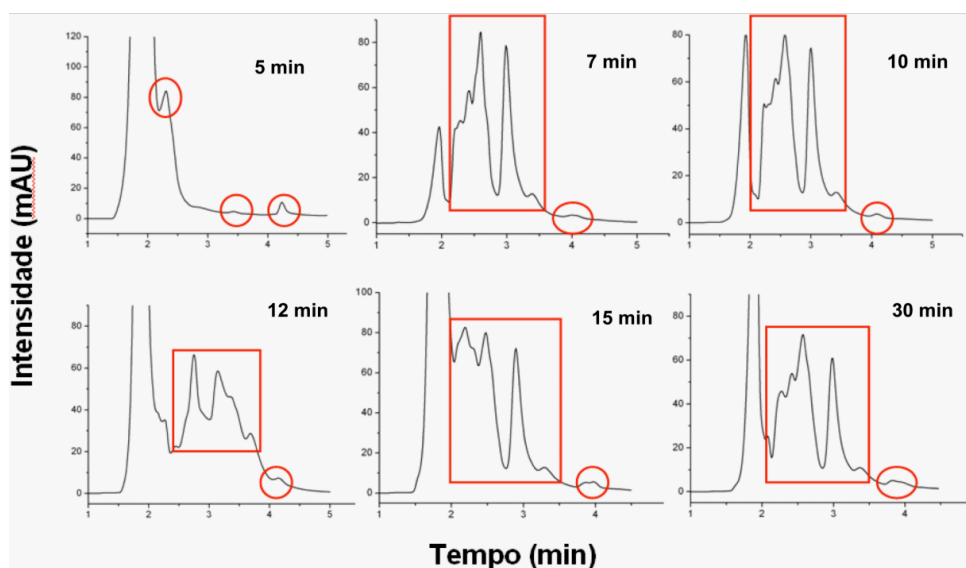


Figura 16: Modificação do perfil cromatográfico nos tempos de 5, 7, 10, 12, 15 e 30 minutos durante tratamento de atrazina por processo Fenton.

Face ao exposto, a determinação do teor de carbono orgânico total mostra-se relevante. Neste caso, o monitoramento deste parâmetro indica que, mesmo que a atrazina seja completamente removida em 5 minutos de tratamento, a mineralização ocorre de forma muito mais lenta, em razão da formação de inúmeros produtos de transformação. Isto implica na necessidade de se prolongar o tratamento por tempo de até 60 minutos, condição que permite mineralizações superiores a 95 % (Figura 17).

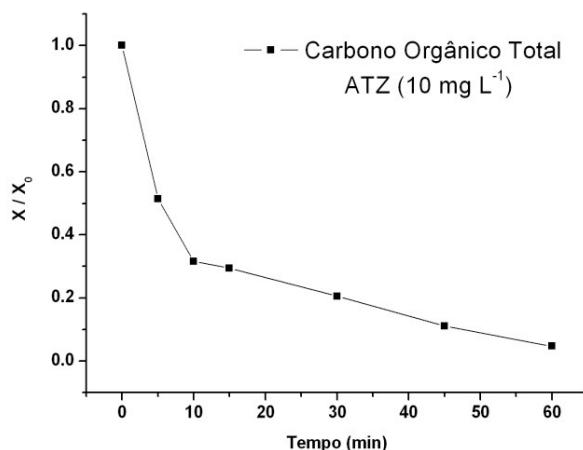


Figura 17: Monitoramento do teor de carbono orgânico total durante tratamento de atrazina por processo Fenton.

5.2.2. Processo de fotólise

Nos processos irradiados, os substratos orgânicos podem sofrer decomposição por fotólise, principalmente na presença de radiação ultravioleta. Assim, a degradação de atrazina (10 mg L^{-1}) por fotólise foi avaliada nas condições de trabalho (radiação UVA, $\lambda > 300 \text{ nm}$), utilizando-se monitoramento espectrofotométrico. Os resultados, apresentados na Figura 18, demonstram que não há nenhuma alteração significativa no espectro de atrazina em tratamentos de até 60 minutos, o que atesta a baixa fotossensibilidade do substrato quando exposto a uma radiação de comprimento de onda superior a 300 nm.

Diferentemente, o uso UVC proporcionou uma significativa degradação da solução de atrazina (10 mg L^{-1}), o que se manifesta com uma nítida alteração no perfil espectral na região monitorada (Figura 19), a partir da primeira medida realizada em 10 minutos de tratamento. De acordo com antecedentes na literatura, a absorção de radiação de comprimento de onda da ordem de 254 nm pode provocar clivagem homolítica da ligação C-Cl dos estados eletrônicos mais excitados, seguido pela transferência de um elétron do carbono para o radical cloreto (TORRENTS *et al.*, 1997). Por outro lado, radicais hidroxila e oxigênio singlete não exercem influência na taxa de descloração (HÉQUET *et al.*, 2001).

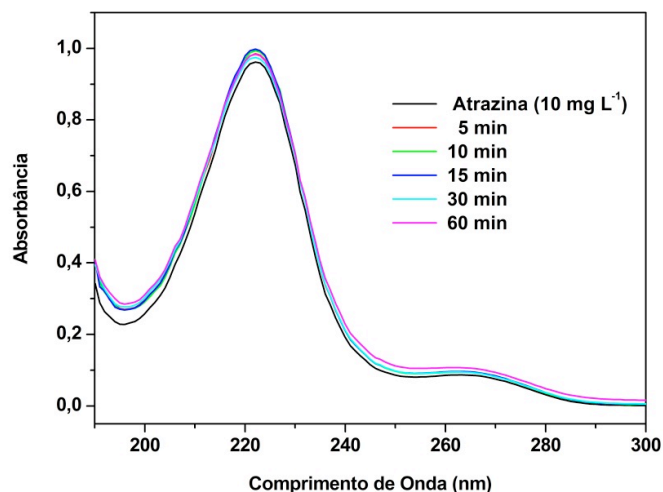


Figura 18: Comportamento espectral de uma solução de ATZ (10 mg L^{-1}) durante tratamento fotolítico com radiação UVA (bulbo pyrex – lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W).

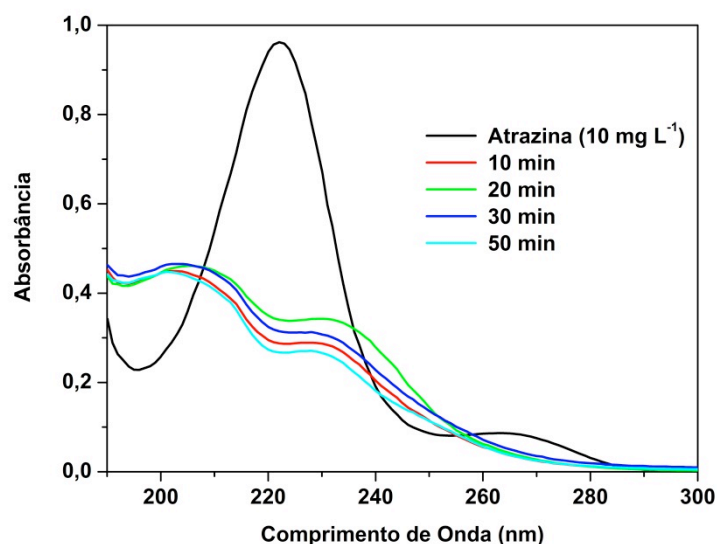


Figura 19: Comportamento espectral de uma solução de ATZ (10 mg L^{-1}) durante tratamento fotolítico com radiação UVC (bulbo quartzo – lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W).

Estudos realizados por TORRENTS e colaboradores (1997), com lâmpada de xenônio e filtros especiais que restringem a radiação transmitida para comprimentos de onda abaixo de 290 nm, mostram que a fotólise direta da atrazina é lenta em 254 nm leva a uma decomposição bastante rápida da atrazina. Neste caso, entretanto, o primeiro passo do mecanismo de degradação consistiu apenas na descloração da atrazina, e como consequência, na completa transformação em hidroxiatrazina em 90 minutos de

tratamento. Os autores destacam ainda a forte estabilidade deste no decorrer do tratamento, que sofre lentamente reações de dealquilação, levando a formação de outros dois produtos de transformação.

CHEN e colaboradores (2009), em ensaios de fotólise envolvendo o uso de uma lâmpada de menor potência (8 W, emissão em 254 nm), verificou degradações da ordem de 70 % para atrazina nos primeiros 30 minutos de tratamento, seguido de uma lenta degradação que atinge 90 % nos 20 minutos seguintes; observou ainda uma redução nos valores de pH, justificado pela formação de produtos de transformação como o ácido cianúrico.

Em função da complexidade adicional proporcionada pelos processos de degradação mediados apenas pela radiação UVC, todos os estudos subsequentes foram realizados na presença de radiação UVA.

5.2.3. Processo foto-Fenton

Os experimentos envolvendo o processo foto-Fenton foram realizados nas mesmas condições utilizadas no processo Fenton, desta vez utilizando-se radiação UVA proporcionada por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. Alíquotas foram coletadas nos tempos de 0, 1, 5, 10, 15, 30, 45 e 60 minutos, sendo submetidas a controle espectrofotométrico, cromatográfico e análise de carbono orgânico total.

A eficiência dos processos Fenton ou foto-Fenton está condicionada as concentrações de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio. O uso de radiação acelera a reação do reagente de Fenton, principalmente em função da foto-redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} , devido a fotossensibilidade apresentada pelos complexos de Fe^{3+} (KAVITHA *et al.*, 2004). Todo este processo possibilita a geração de radicais hidroxila adicionais, levando a uma maior taxa de degradação, fornecendo ao sistema foto-Fenton maior capacidade de mineralização do substrato (YARDIN *et al.*, 2006).

De maneira geral, quando o processo é assistido por radiação, o peróxido é rapidamente consumido (Figura 20), fazendo com que o processo se torne desfavorável a partir dos primeiros 15 ou 30 minutos. Embora o problema possa ser contornado com uma adição subsequente de peróxido de hidrogênio, tal consumo de H_2O_2 não impede a formação de radicais hidroxila por outras vias (LIOU *et al.*, 2004).

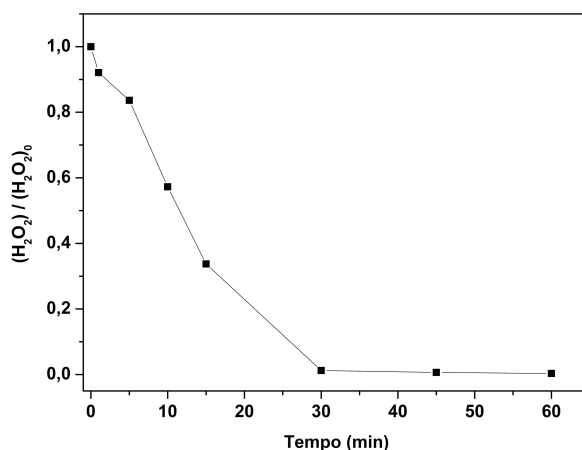


Figura 20: Acompanhamento do consumo de H_2O_2 durante a degradação da atrazina por processo foto-Fenton.

No que diz respeito ao comportamento do Fe^{3+} a Fe^{2+} , é possível observar que a partir do primeiro minuto de reação ocorre a conversão da espécie ferrosa para a férrica (Figura 21). Sob irradiação de luz com comprimentos de onda inferiores a 400 nm, o Fe^{3+} gerado no processo foto-Fenton pode ser reduzido para Fe^{2+} , fechando assim um ciclo virtuoso, promovendo um incremento na produção de OH^\cdot (FARRÉ ET AL., 2006). Devido ao fato de não haver controle no intervalo de 15 a 30 minutos, não é possível afirmar se há maior conversão da espécie ferrosa para a espécie férrica. No entanto, frente aos resultados obtidos, acredita-se que a quantidade de Fe^{3+} produzida no minuto inicial seja suficiente para manter a reação até o término do tratamento e quase completa mineralização do substrato.

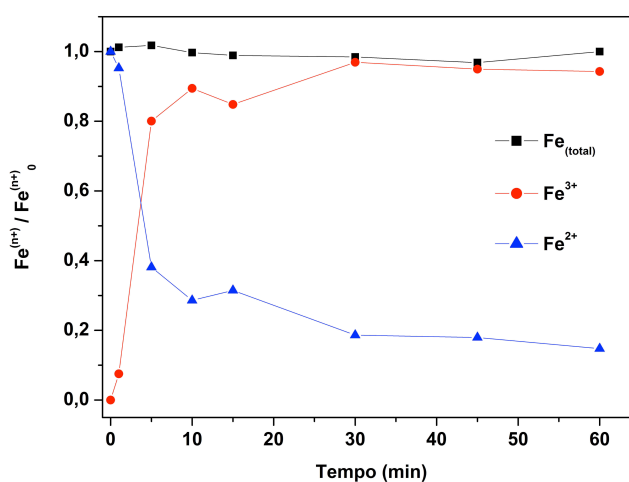


Figura 21: Comportamento da concentração das espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} durante o tratamento por processo foto-Fenton.

O monitoramento cromatográfico, em tempos de reação de 1, 3, 5, 7, 10, 12, 15 e 30 minutos, mostrou que a degradação da atrazina é praticamente completa no primeiro minuto de tratamento (Figura 22). Além disso, tal como ocorre no tratamento pelo processo Fenton, o surgimento de picos referentes a produtos de transformação ocorre praticamente ao longo de todo o monitoramento (Figura 23), o que atesta, tanto a formação de espécies transientes, como a formação de produtos de transformação mais persistentes, os quais permanecem em tempo de tratamento de até 30 minutos.

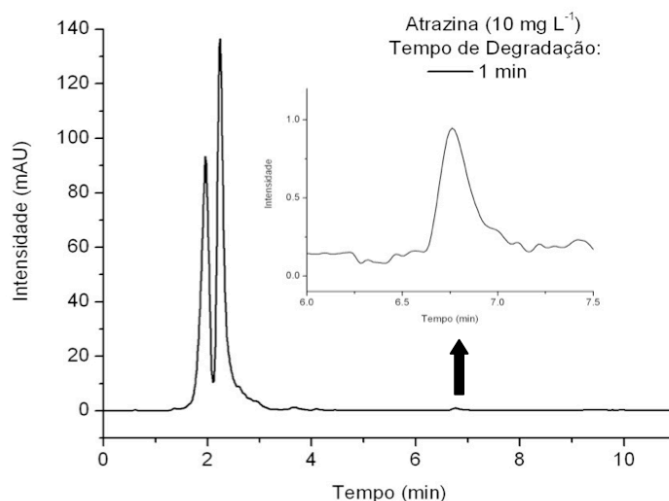


Figura 22: Modificação do perfil cromatográfico durante o primeiro minuto de tratamento da atrazina pro processo foto-Fenton.

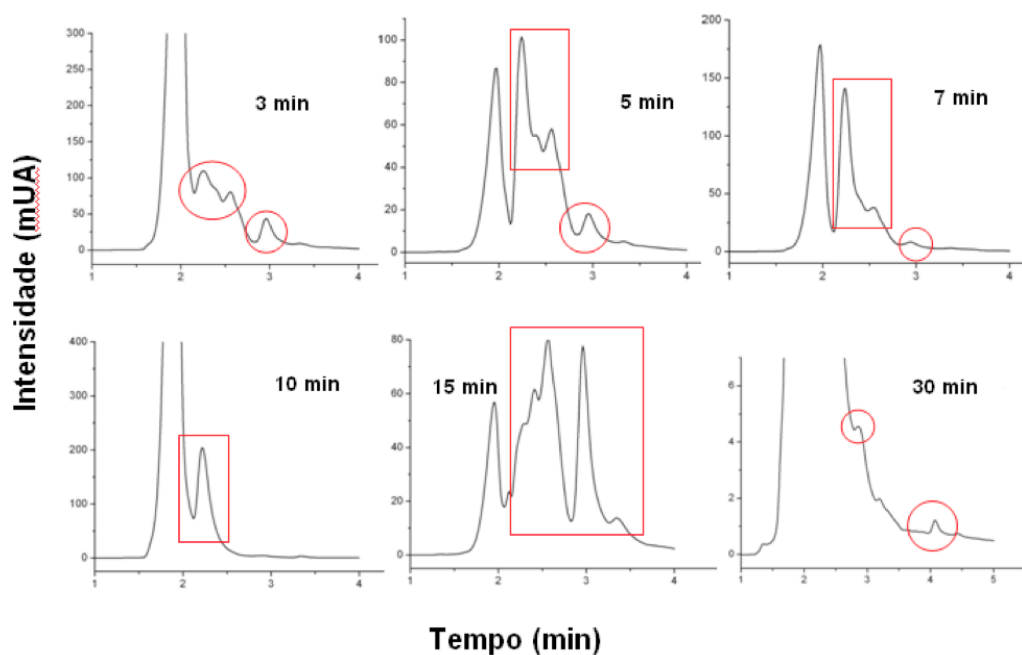


Figura 23: Modificação do perfil cromatográfico nos tempos de 3, 5, 7, 10, 12, 15 e 30 minutos durante o tratamento de atrazina por processo foto-Fenton.

Segundo CHAN e colaboradores (2005), o pequeno tempo de meia-vida e a típica não-seletividade do radical hidroxila pode levar a formação de espécies radiculares menos reativas (e. HOO^\cdot , O_2^\cdot), o que pode limitar a degradação da atrazina e dos produtos de transformação formados. Por outro lado, a geração de formas radiculares do tipo R^\cdot e ROO^\cdot podem favorecer a degradação de muitos intermediários, o que justifica a evolução do processo degradativo, mesmo na ausência de peróxido.

O monitoramento do teor de carbono orgânico total (COT) indicou que, apesar da atrazina ser completamente degradada em tempos de reação de aproximadamente 1 minuto, a efetiva mineralização ocorre somente em maiores tempos de reação. Nas condições de trabalho, aproximadamente 95 % do teor de COT foi removido em tratamento de 60 minutos (Figura 24).

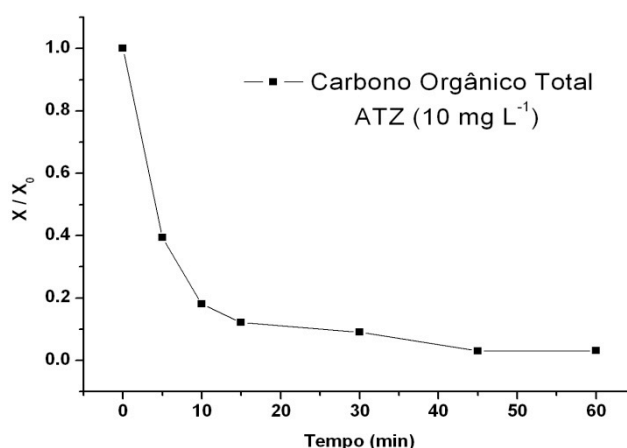


Figura 24: Monitoramento do teor de carbono orgânico total durante tratamento de 60 minutos pro processo foto-Fenton.

5.2.4. Processo fotoquímico heterogêneo assistido por óxidos férricos

Os experimentos envolvendo o processo de fotocatalise foram realizados apos precipitação *in-situ* de óxidos férricos hidratados, tipicamente goethita, promovida a partir de solução aquosa de Fe^{3+} (50 mg L^{-1}) em pH 8. Em função da elevada área superficial deste óxido, supunha-se que grande parte da atrazina poderia ser preliminarmente removida por adsorção, sendo posteriormente degradada por fotocatalise assistida por radiação UVA.

Entretanto, o monitoramento cromatográfico do processo (Figura 25) indicou degradações máximas da ordem de 13 %, para tratamentos de 30 minutos. Além da

baixa porcentagem de degradação, o surgimento de intermediários também pode ser constatado durante o processo, como pode ser vista na mesma figura entre os tempos de retenção de 2 a 6 minutos.

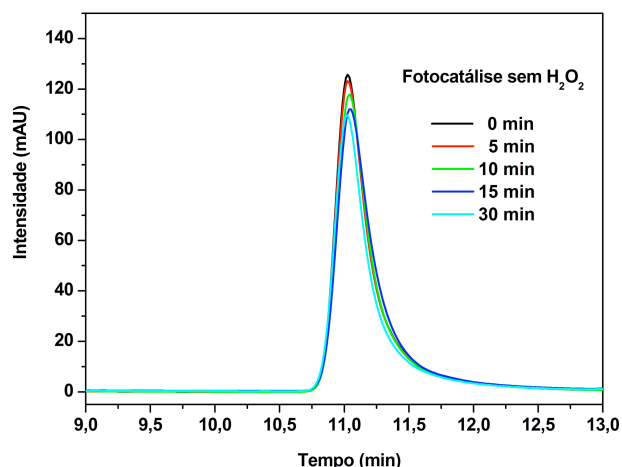


Figura 25: Modificação do perfil cromatográfico durante tratamento de atrazina por fotocatalise heterogênea com óxidos férricos (atrazina: 10 mg L⁻¹; volume: 200 mL; pH 8,0; Fe³⁺: 50 mg L⁻¹).

Como comentado anteriormente, diversos autores tem reportado eficiente degradação de poluentes orgânicos por processos *like*-Fenton, recorrendo ao uso de óxidos de ferro e H₂O₂.

Neste estudo, o processo foto-*like*-Fenton foi avaliado, utilizando-se uma seqüência que envolveu a precipitação preliminar de óxidos férricos, seguida de tratamento fotoquímico na presença de 100 mg L⁻¹ de H₂O₂. Nestas condições o processo de degradação se mostrou significativamente superior, permitindo a remoção de praticamente 90 % do teor inicial de atrazina em tratamentos de 30 minutos (Figura 26a). O monitoramento cromatográfico ao longo do tratamento, entretanto, sugere a formação de produtos de transformação, os quais, não sendo removidos em maiores tempos de reação (Figura 26b), sugerem baixa capacidade de mineralização do sistema.

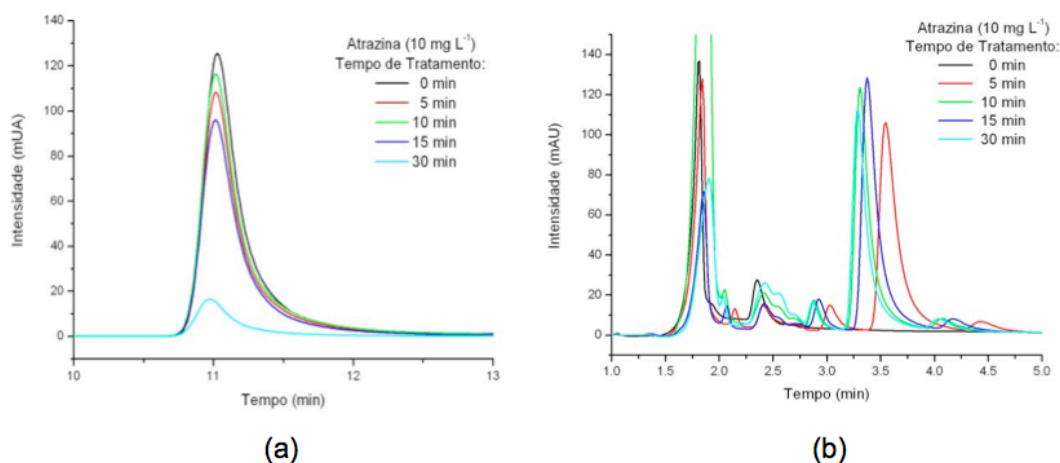


Figura 26: Modificação do perfil cromatográfico durante tratamento de atrazina por foto-Fenton com óxidos férricos (atrazina: 10 mg L⁻¹; volume: 200 mL; pH 8,0; Fe³⁺: 50 mg L⁻¹ e H₂O₂: 100 mg L⁻¹).

5.2.5. Identificação de produtos de transformação

Com o objetivo de determinar eventuais produtos de transformação formados ao longo dos processos de degradação da atrazina por Fenton, foto-Fenton e foto-like-Fenton, foi desenvolvido um procedimento de pré-concentração em fase sólida, seguido de análise por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa. Referido procedimento foi inicialmente desenvolvido a partir de padrões aquosos de atrazina (ATZ), desetilatraxina (DEA) e desisopropilatraxina (DIA) - estes últimos produtos de transformação frequentemente detectados em processos de degradação da atrazina por processos avançados de oxidação (BELTRÁN *et al.*, 1998; ARÁNTGUI *et al.*, 1995).

Inicialmente, o método cromatográfico foi estabelecido, permitindo uma excelente resolução das espécies em estudo (Figura 27), bem como uma adequada identificação pela análise de seus espectros de massa (Figura 28).

Os principais parâmetros de mérito se mostraram compatíveis com os objetivos do estudo (Tabela 6), destacando-se a linearidade ($R > 0,99$) compatível com as exigências dos órgãos de controle (ANVISA, 2003; INMETRO, 2003) e limites de quantificação da ordem de décimos de $\mu\text{g L}^{-1}$, os quais foram calculados de acordo com a forma recomendada por Ribani *et al* (2004).

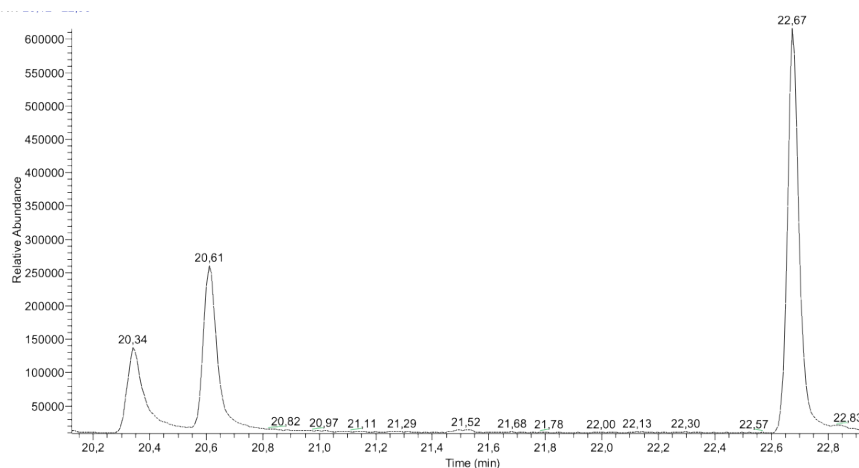


Figura 27: Perfil cromatográfico de íons totais referentes aos três compostos determinados em concentração de $500 \mu\text{g L}^{-1}$. t_R (min): 20,34, 20,61 e 22,67, para DIA, DEA e ATZ, respectivamente.

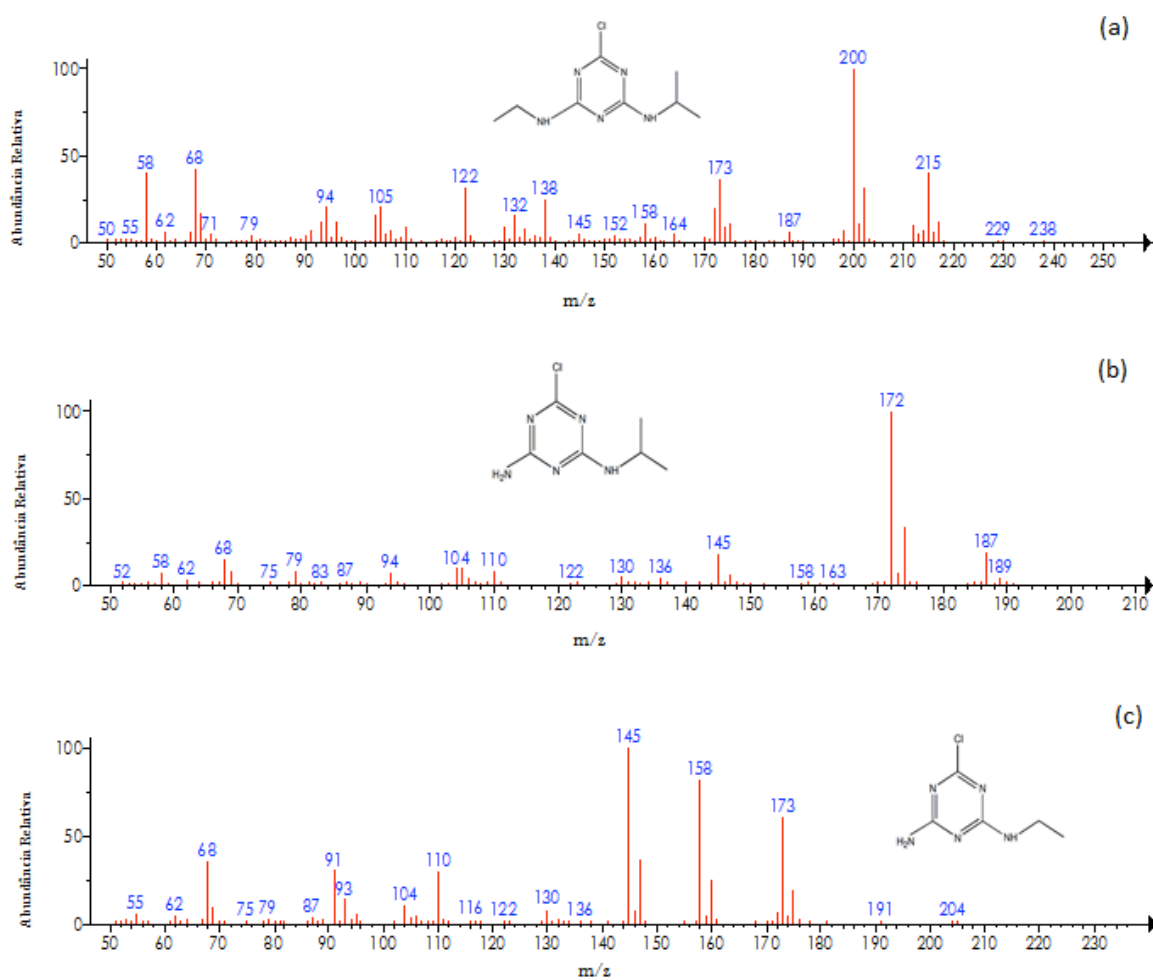


Figura 28: Espectros de massa obtido para atrazina (a), desisopropilatrazina (b) e desetilatrazina (c).

Tabela 6. Parâmetros de mérito do método estabelecido para determinação de ATZ, DIA e DEA por GC-MS.

Compostos	Coefficiente Angular	Coefficiente Linear	r	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
ATZ	831,20	- 146242,6	0,9998	0,121	0,032
DEA	707,16	- 137011,1	0,9989	0,211	0,063
DIA	408,16	- 72753,6	0,9996	0,119	0,036

LQ: limite de quantificação; LD: limite de detecção; r: coeficiente de correlação

O processo de extração foi estabelecido trabalhando-se com amostras de 10,0 mL, contendo as três substâncias em concentrações de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, reconstituídas em um volume final de 1,0 mL, o que implica em um fator de concentração de 10 vezes. Os resultados obtidos em análises em triplicata indicaram recuperações de $108 \pm 1 \%$ para ATZ, $110 \pm 12 \%$ para DEA e $115 \pm 4 \%$ para DIA.

Na tentativa de identificar Possíveis produtos de transformação a partir da degradação da atrazina associando SPE e GC-MS, soluções com concentração de 10 mg L^{-1} de atrazina foram submetidas a tratamentos por processos Fenton, foto-Fenton e foto-like-Fenton nas mesmas condições utilizadas nos estudos anteriores.

Em primeiro lugar, é importante salientar que o processo de extração em fase sólida permitiu um monitoramento mais adequado da degradação da atrazina por processos Fenton, sendo Possível observar uma remoção de 70 % em 15 minutos e um remoção superior a 95 % em 60 minutos de tratamento (Figura 29). Adicionalmente, foi Possível monitorar a formação dos principais produtos de transformação (DIA e DEA), os quais foram detectados a partir do primeiro minutos de tratamento. A DEA foi encontrada em maiores concentrações e persistiu durante todo o processo, enquanto que o DIA, em menor concentração, foi parcialmente degradado ao longo dos 90 minutos de tratamento.

Resultados similares foram reportados por CHAN e CHU (2005), em estudos de degradação de atrazina pro processo Fenton. Neste caso, a atrazina degrada lentamente, apresentando uma remoção da ordem de 60 % em tempos de reação de 3000 segundos. Os produtos de transformação DIA e DEA são considerados produtos secundários, que surgem a partir de formas hidroxiladas produzidas preliminarmente e que acumulam até os maiores tempos de reação ensaiados (3000 s).

Em estudo similar, porém envolvendo o uso de um sistema eletro-Fenton, SALTMIRAS e LAMLEY (2002) verificaram a rápida formação de DIA e DEA, assim como

a sua completa remoção em tempos de reação da ordem de 6 minutos. A diferença fundamental em relação aos resultados anteriores provavelmente seja uma função da contínua adição de peróxido e da também contínua geração eletroquímica de Fe^{2+} .

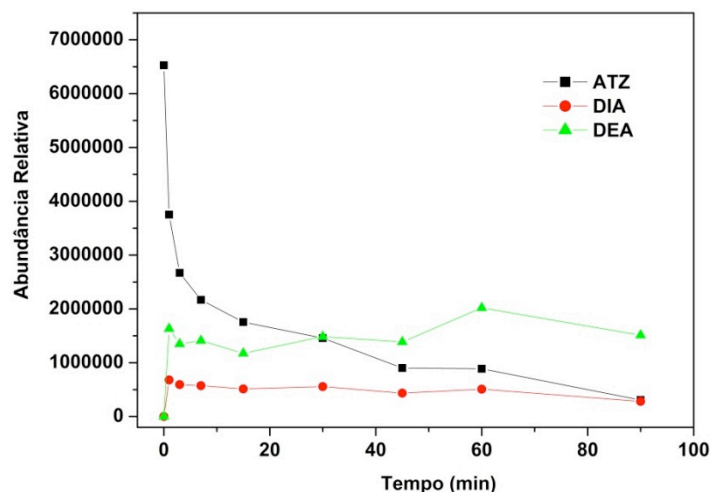


Figura 29: Evolução da ATZ e dos produtos de transformação DIA e DEA formados durante tratamento da atrazina por processo Fenton (monitoramento: SPE/GC-MS).

O monitoramento realizado para os processos foto-Fenton e foto-like-Fenton mostrou um comportamento diferente, principalmente no que diz respeito a degradação da ATZ e do DIA e DEA.

No processo foto-Fenton, praticamente 70 % da atrazina é degradada no primeiro minuto de tratamento, o que leva a concentrações residuais inferiores ao limite de detecção ($0,032 \mu\text{g L}^{-1}$) em tempo de reação da ordem de 5 minutos (Figura 30). Por sua vez, um pico de formação de DIA e DEA pode ser observado em tratamentos de 1 minuto, enquanto que a degradação completa destes produtos de transformação foi observada a partir de tempos de reação de 5 minutos. Resultados bastante similares foram observados no estudos de degradação da atrazina pelo processo foto-like-Fenton, destacando a completa degradação da ATZ, DIA e DEA em tempos de tratamento de 3 minutos (Figura 31).

Recentemente, KASSINOS *et al.* (2009) estudaram a degradação de atrazina por processos foto-Fenton, relatando uma rápida degradação do substrato em estudo e remoções de carbono orgânico total (mineralização) da ordem de 60 % em tratamentos de 2 horas. Por sua vez, MALDONADO *et al.* (2007), realizaram estudos de degradação de diversos herbicidas, comparando a eficiência de processos fotocatalíticos (TiO_2) e foto-Fenton, ambos assistidos por radiação solar. De maneira geral, o processo foto-Fenton

mostrou-se mais eficaz, permitindo uma completa remoção da atrazina em tempos de reação inferiores a 30 minutos.

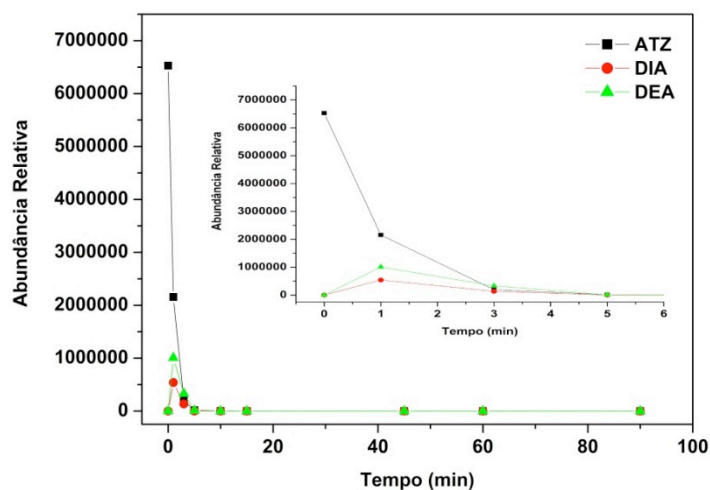


Figura 30: Evolução da ATZ e dos produtos de transformação DIA e DEA formados durante tratamento da atrazina por processo foto-Fenton (monitoramento: SPE/GC-MS).

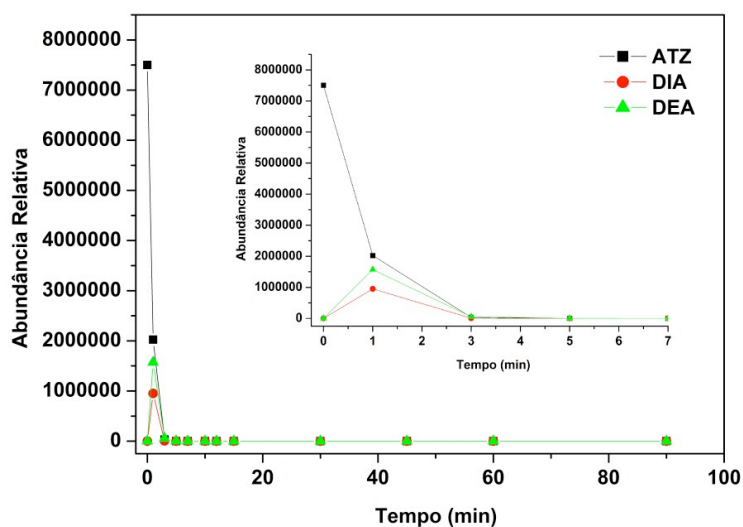


Figura 31: Evolução da ATZ e dos produtos de transformação DIA e DEA formados durante tratamento da atrazina por processo foto-like-Fenton (monitoramento: SPE/GC-MS).

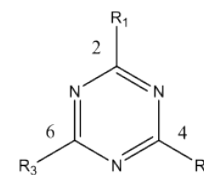
5.2.5.1. Mecanismo de degradação proposto

A degradação da atrazina em solução aquosa por processos Fenton, foto-Fenton e foto-like-Fenton foi monitorada recorrendo-se ao método SPE/GC-MS previamente

estabelecido, identificando-se 10 produtos de transformação (PT) no decorrer de cada processo. Os PT foram identificados a partir do sinal do íon molecular observado, tomando-se como referência os espectros de massa disponíveis na biblioteca NIST MS Search version 2.0 do software XCalibur do equipamento. Além disso, foi feita uma proposta de identificação dos demais picos presentes no espectro de massa de cada PT através da fragmentação do íon molecular.

Os resultados (Tabela 7) sugerem a ocorrência de uma sucessão de reações promovidas pelo ataque de radicais hidroxila, com destaque para reações de dealquilação, descloração-hidroxilação, deaminação, olefinação e oxidação da cadeia alquílica lateral, tanto da atrazina como dos PT formados.

Tabela 7. Produtos de transformação identificados por SPE/GC-MS nos processos Fenton, foto-Fenton e foto-*like*-Fenton.



Sigla	Nome	R ₁	R ₂	R ₃
ATZ	2-cloro-4-isopropilamina-6-etilamina-1,3,5-triazina	Cl	(CH ₃) ₂ CHNH	NHC ₂ H ₅
PT1	2-cloro-4,6-diamina-1,3,5-triazina	Cl	NH ₂	NH ₂
PT2	2-cloro-4-etilamina-6-amina-1,3,5-triazina	Cl	NHC ₂ H ₅	NH ₂
PT3	2-cloro-4-acetamida-6-amina-1,3,5-triazina	Cl	(CH ₃) ₂ CHNH	NH ₂
PT4	2-hidroxi-4-acetamida-6-etilamina-1,3,5-triazina	OH	NHCOCH ₃	NHC ₂ H ₅
PT5	2-cloro-4,6-divinilamina-1,3,5-triazina	Cl	NHC ₂ H ₄	NHC ₂ H ₄
PT6	2-hidroxi-4-acetamida-6-isopropilamina-1,3,5-triazina	OH	NHCOCH ₃	NHCOCH ₃
PT7	2-etoxi-4-acetamida-6-isopropilamina-1,3,5-triazina	OCH ₃	NHCOCH ₃	(CH ₃) ₂ CHNH
PT8	2-cloro-4-acetamida-6-isopropilamina-1,3,5-triazina	Cl	NHCOCH ₃	(CH ₃) ₂ CHNH
PT9	2-cloro-4-acetamida-6-amina-1,3,5-triazina	Cl	NHCOCH ₃	NH ₂
PT10	2-cloro-4,6-diacetamida-1,3,5-triazina	Cl	NHCOCH ₃	NHCOCH ₃

Reações de dealquilação envolvendo os grupos isopropil e etil levam a formação dos produtos de transformação PT2 e PT3 (Figura 32), enquanto que a dealquilação

simultânea deste dois grupos leva a formação de PT1, de menor complexidade e massa molecular (Figura 33).

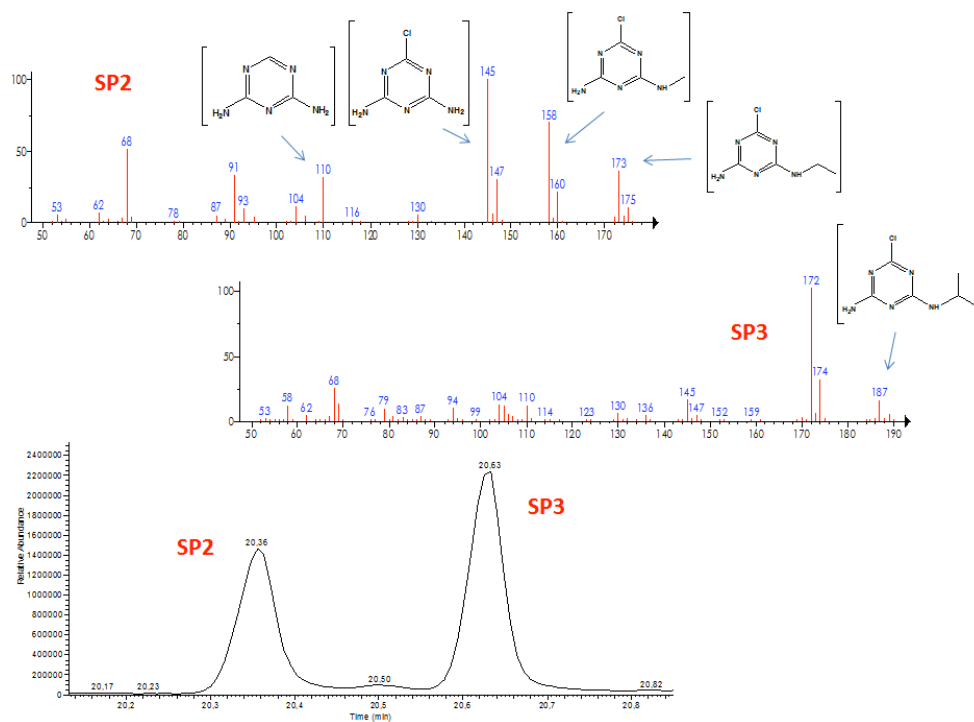


Figura 32: Cromatograma com os picos relativos aos produtos de transformação PT2 e PT3 identificados e seus respectivos espectros de massa.

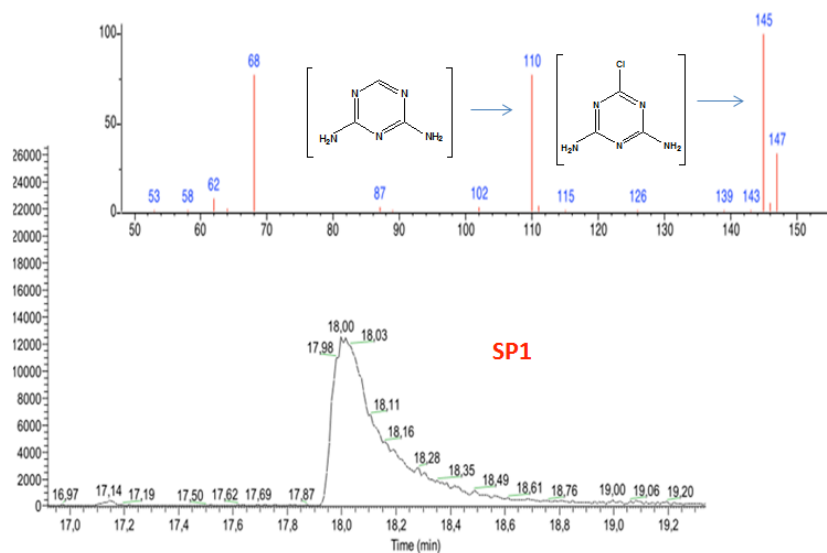


Figura 33: Cromatograma com o pico relativo ao produto de transformação PT1 identificado e seu respectivo espectro de massa.

De acordo com NEALIEU e colaboradores (200), o ataque do radical hidroxila nos grupamentos alquílicos promove inicialmente a adição de uma hidroxila, seguido de uma reação de desidratação e formação de produtos olefinados (Figura34). Produtos de transformação desta natureza também foram identificados por TA e colaboradores (2006), recorrendo ao uso de LC-MS e GC-MS. Quatro produtos de transformação que apresentam ligações duplas na cadeia lateral foram identificados por CHEN e colaboradores (2009) utilizando LC-MS, um dos quais corresponde ao PT5.

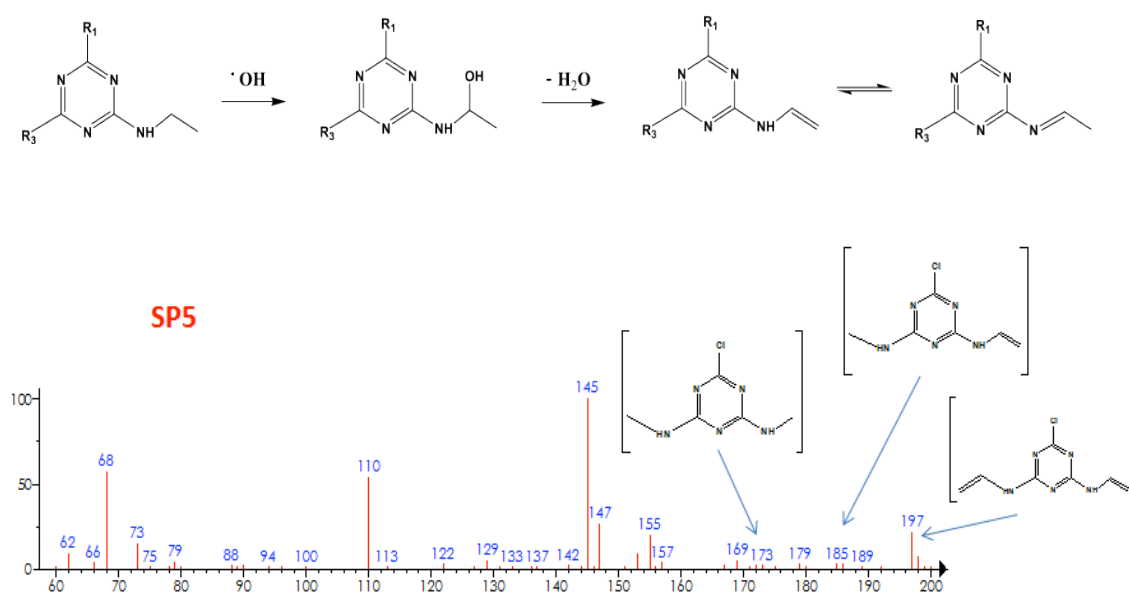


Figura 34: Reação proposta para a formação do subproduto PT5 e espectro de massa relativo a sua identificação.

Ainda de acordo com NEALIEU e colaboradores (2000), o ataque do radical hidroxila nos grupamentos alquílicos pode promover a adição preliminar do grupo hidroxila, processo que é seguido de oxidação a carboxila, de acordo com a reação apresentada na Figura 35. Trata-se de um tipo de reação que justificaria a formação dos produtos de transformação identificados como PT8, PT9 e PT10 (Figuras 35 e 36).

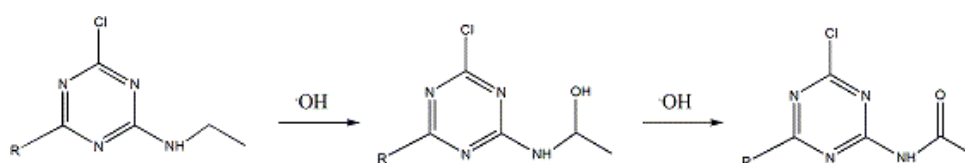


Figura 35: Reação proposta para a formação dos subprodutos PT8 e PT10.

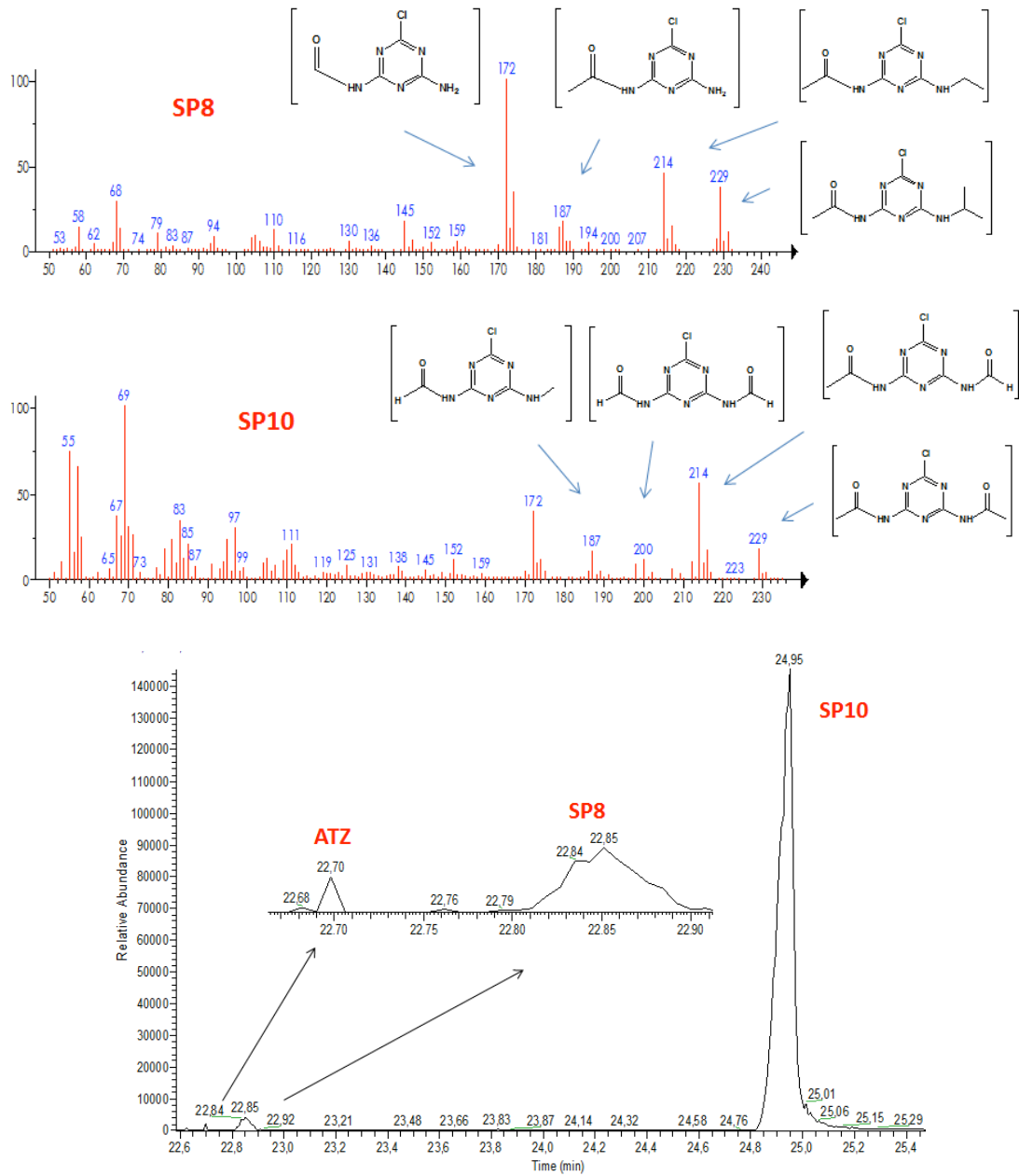


Figura 36: Espectros de massa obtido para identificação dos produtos de transformação PT8 e PT10 e cromatograma relativo a identificação de cada espécie.

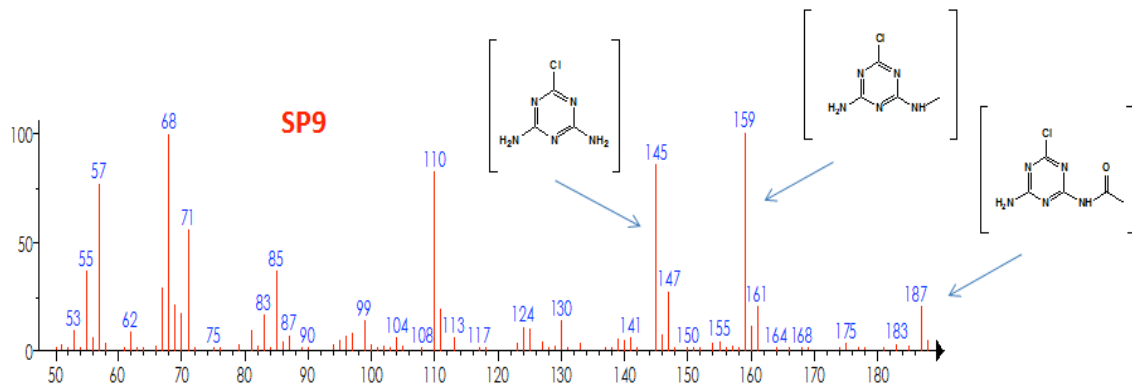


Figura 37: Espectro de massa relativo a identificação do produto de transformação PT9.

O ataque do radical hidroxila na ligação C-Cl no anel triazínico da atrazina resulta na descloração da molécula, ao passo que uma etapa simultânea promove a adição de uma hidroxila ligada diretamente ao anel aromático heterocíclico, em reações denominadas de descloração-hidroxilação (CHAN *et al.*, 2005). No total, dois produtos de transformação – PT6 e PT4, foram identificados (Figuras 38 e 39).

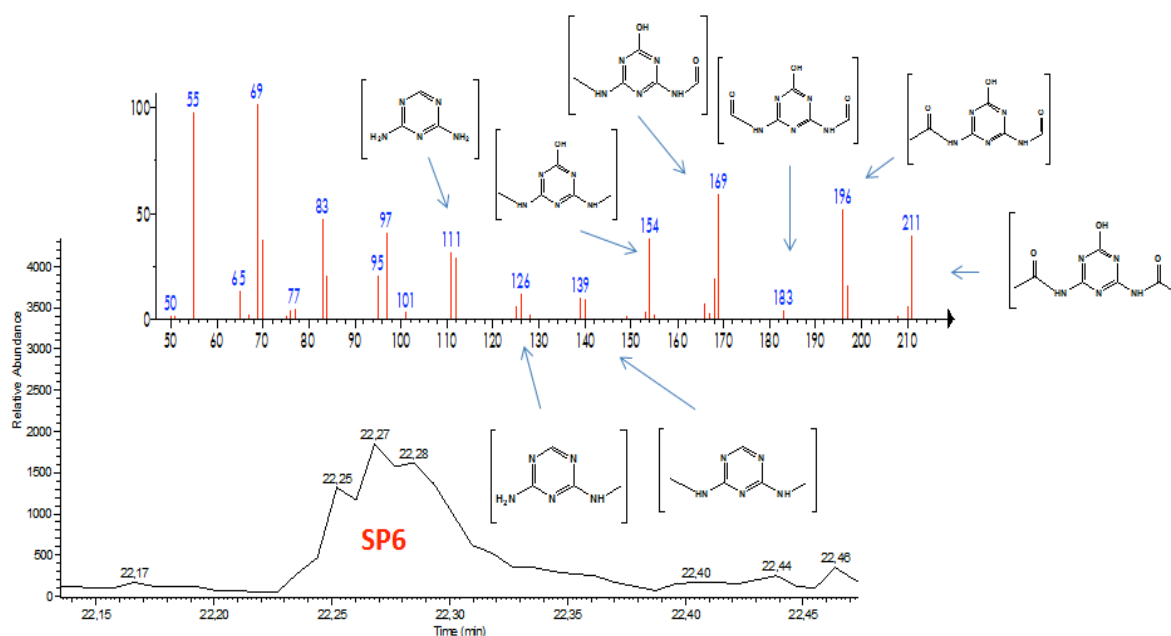


Figura 38: Cromatograma com o pico relativo ao produto de transformação PT6 identificado e seu respectivo espectros de massa.

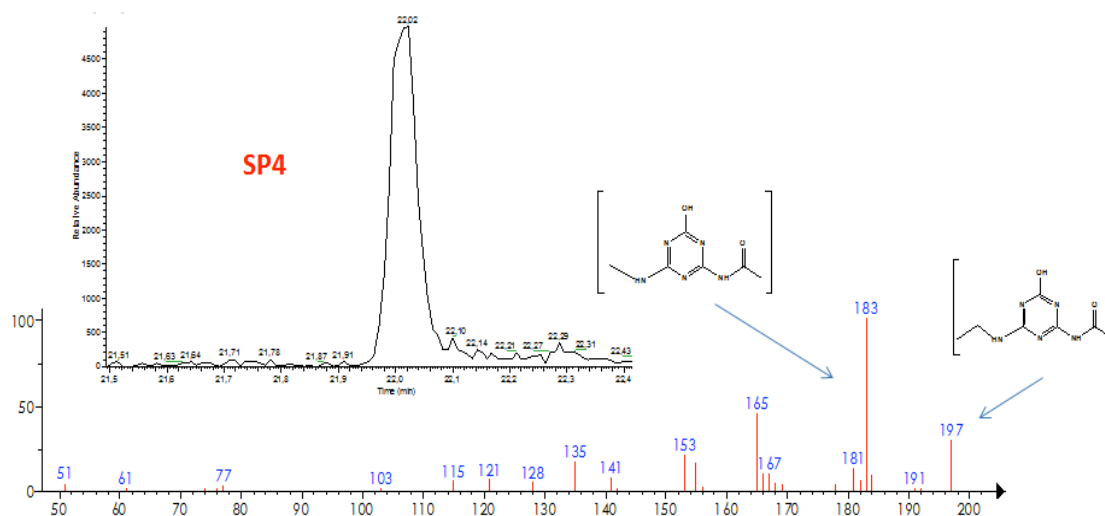


Figura 39: Cromatograma com o pico relativo ao produto de transformação PT4 identificado e seu respectivo espectros de massa.

Por fim, a abstração de um hidrogênio seguido de uma metila levariam, possivelmente, a formação de um produto de transformação metoxilado - PT7 (Figura 40). Composto similares foram identificados por BARANDA *et al.*, (2011) e TA *et al.*, (2006).

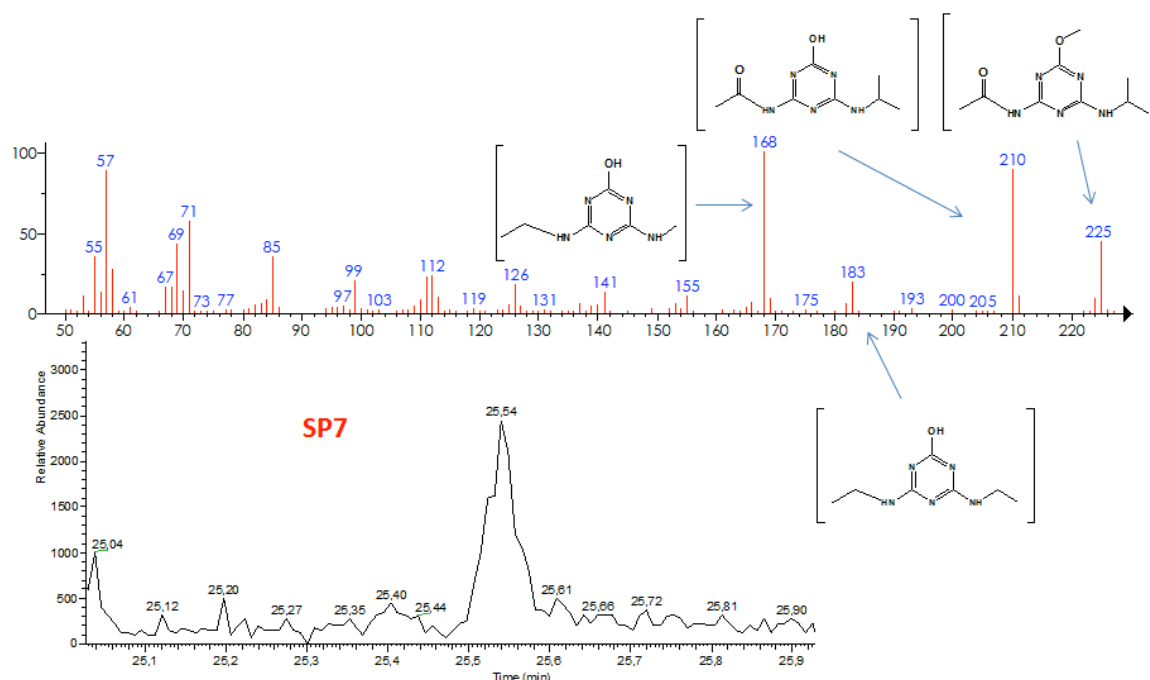
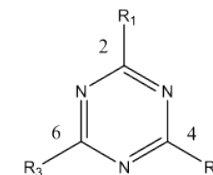


Figura 40: Cromatograma com o pico relativo ao produto de transformação PT7 identificado e seu respectivo espectros de massa.

Após identificação dos produtos de transformação listados na Tabela 8, um mecanismo de degradação foi proposto e apresentado na Figura 41. Referida representação mostra a evolução do processo de degradação da atrazina, incluindo a formação de produtos de transformação de menor complexidade estrutural. Dois compostos, considerados produtos finais do processo de degradação da atrazina, foram também adicionados, amelina e ácido cianúrico (TA *et al.*, 2006; CHAN *et al.*, 2005; BIANCHI *et al.*, 2005), a título de ilustração.

Tabela 8. Subprodutos identificados por GC-MS nos estudos de degradação de atrazina por processos Fenton, foto-Fenton e foto-like-Fenton

t_R (min)	Sigla	Nome	m/z	MM	(g mol ⁻¹)	R ₁	R ₂	R ₃
18,03	PT1	2-cloro-4,6-diamina-1,3,5-triazina	145	145,016		Cl	NH ₂	NH ₂
20,36	PT2	2-cloro-4-etilamina-6-amina-1,3,5-triazina	173	173,047		Cl	NHC ₂ H ₅	NH ₂
20,63	PT3	2-cloro-4-acetamida-6-amina-1,3,5-triazina	187	187,062		Cl	(CH ₃) ₂ CHNH	NH ₂
22,01	PT4	2-hidroxi-4-acetamida-6-etilamina-1,3,5-triazina	197	197,091		OH	NHCOCH ₃	NHC ₂ H ₅
22,13	PT5	2-cloro-4,6-dietilamina-1,3,5-triazina	197	197,103		Cl	NHC ₂ H ₄	NHC ₂ H ₄
22,27	PT6	2-hidroxi-4-acetamida-6-isopropilamina-1,3,5-triazina	211	211,071		OH	NHCOCH ₃	NHCOCH ₃
25,54	PT7	2-etoxi-4-acetamida-6-isopropilamina-1,3,5-triazina	225	225,123		OCH ₃	NHCOCH ₃	(CH ₃) ₂ CHNH
22,85	PT8	2-cloro-4-acetamida-6-isopropilamina-1,3,5-triazina	229	229,073		Cl	NHCOCH ₃	(CH ₃) ₂ CHNH
23,21	PT9	2-cloro-4-acetamida-6-amina-1,3,5-triazina	187	187,026		Cl	NHCOCH ₃	NH ₂
24,94	PT10	2-cloro-4,6-diacetamida-1,3,5-triazina	229	229,037		Cl	NHCOCH ₃	NHCOCH ₃

Nota: subprodutos de degradação identificados ao longo dos tratamentos por processos Fenton, foto-Fenton e foto-like-Fenton

t_R : tempo de retenção

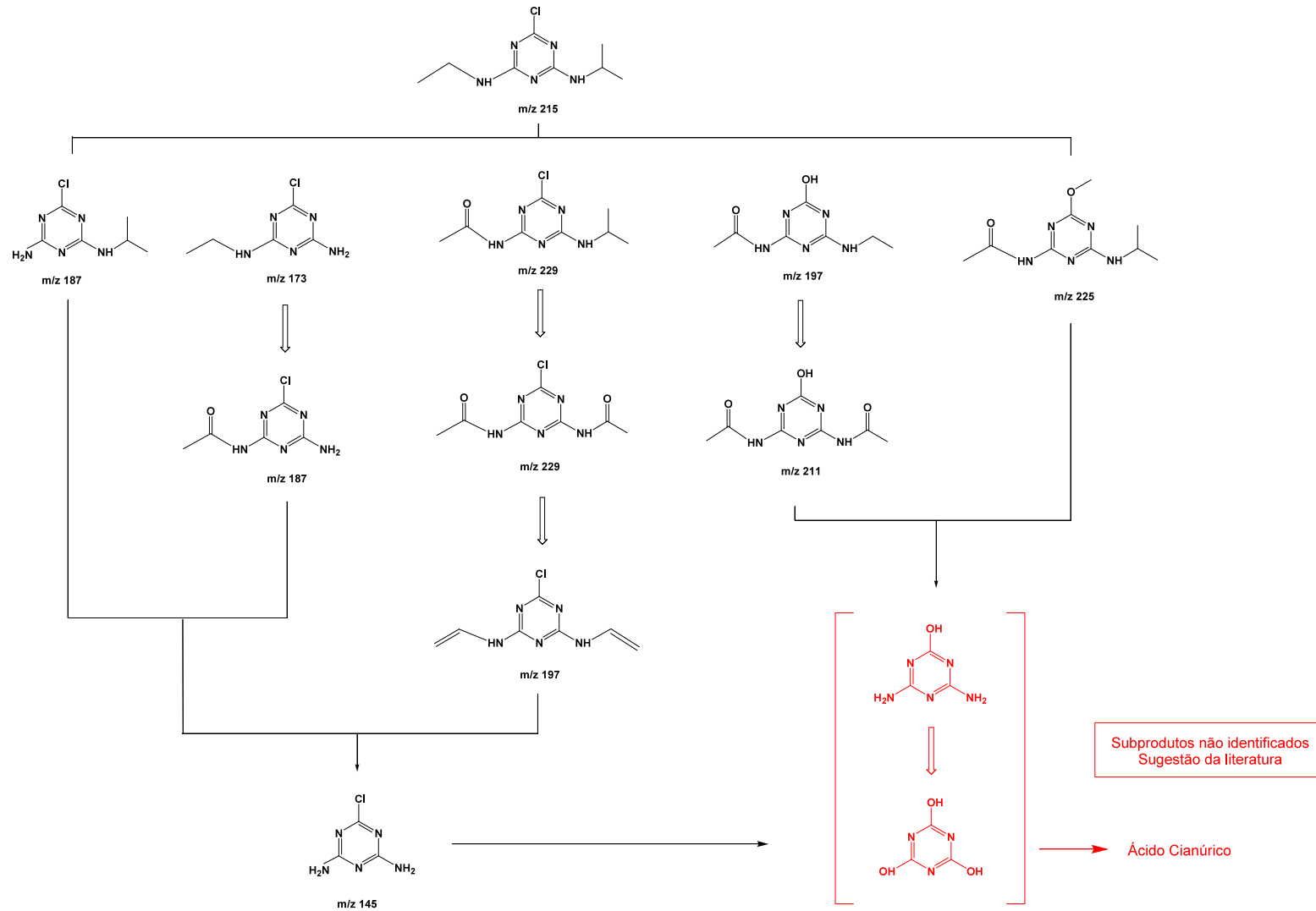


Figura 41: Proposta de mecanismo de degradação da atrazina durante tratamento por processos Fenton, foto-Fenton e foto-like-Fenton

5.2.6. Comentários sobre a degradação da atrazina por processos Fenton.

De maneira geral, os resultados relatados até o presente momento confirmam as principais características das diversas modalidades do processo Fenton.

O processo homogêneo tradicional apresenta uma elevada eficiência de degradação, permitindo a completa remoção da atrazina em tempos de reação da ordem de 5 minutos. Entretanto, a rápida conversão de espécies ferrosas em férricas, menos reativas, faz com que o processo perca eficiência a partir deste tempo de reação, o que se traduz em baixo consumo de peróxido e desfavorável cinética de mineralização. Nestas condições, intermediários de reação são rapidamente gerados, permanecendo em solução até os maiores tempos de reação praticados (90 minutos).

Em função da elevada fotosensibilidade da atrazina frente a radiação UVC, estudos de degradação por processos foto-assistidos foram realizados na presença de radiação UVA. Nestas condições, o processo foto-Fenton permite a degradação praticamente completa da atrazina em tempos de reação da ordem de 1 minuto, assim como a formação de produtos de transformação que também degradam rapidamente, permitindo mineralizações da ordem de 80 % em tratamentos de 10 minutos.

Em estudos de degradação envolvendo o uso de óxidos férricos (processo *foto-like-Fenton*) foi observada uma elevada capacidade de degradação da atrazina. Entretanto, produtos de transformação permanecem durante o tratamento, o que permite supor cinéticas de mineralização menos favorecidas.

Do ponto de vista prático, os processos Fenton apresentam a grande vantagem de envolver reações em meio homogêneo, as quais são viabilizadas pelo uso de insumos químicos relativamente econômicos, na ausência de radiação. Estas características lhe conferem um grande potencial de aplicação em grande escala, desde que os produtos de transformação formados apresentem toxicidade menor que o composto de partida.

Processos foto-assistidos, embora de maior eficiência de degradação, apresentam o inconveniente de requerer fontes artificiais de radiação, o que encarece o tratamento e dificulta a instalação de sistemas de tratamento contínuo de maior parte. Afortunadamente, processos foto-Fenton podem ser viabilizados pelo uso de radiação solar, o que representa uma interessante alternativa para a expansão da escala de tratamento.

A elevada eficiência de degradação apresentada pelo sistema foto-*like*-Fenton se mostra particularmente interessante para o tratamento *ex-situ* de solos contaminados, nos quais a presença de óxidos férricos é abundante.

5.3. REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS

5.3.1. Caracterização das amostras de solo

O solo utilizado neste experimento corresponde a um Latossolo Vermelho Distrófico, sob plantio direto de trigo no inverno e soja e milho no período de verão. A coleta foi realizada em uma área de 100 m² pertencente ao Instituto Agronômico do Paraná (IAP, Pato Branco-PR), em profundidades de 0 a 10, 10 a 30 e 30 a 50 cm. De acordo com informações deste Instituto, nas áreas em que a amostragem foi realizada nunca houve aplicação de atrazina.

De maneira geral, admite-se que algumas características físico-químicas do solo, como textura, pH, teor de matéria orgânica, dentre outras, sejam um dos principais fatores que governam a mobilidade e persistência de contaminantes neste ambiente (LANGENBACH *et al.*, 2001; NEURATH *et al.*, 2004). Assim, uma das primeiras etapas do trabalho foi avaliar algumas destas características, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 42 e na Tabela 9.

De acordo com os antecedentes apresentados na Figura 41 o solo em estudo apresenta, de acordo com a avaliação granulométrica, 75,7 ± 2,5 % de argila, 21,5 ± 2,6 % de silte, 2,8 ± 0,1 % de areia, permitindo classificá-lo como de textura argilosa, o que lhe confere uma alta capacidade de retenção de água, elevada compactação e baixo coeficiente de permeabilidade. É possível constatar ainda uma boa uniformidade relativa aos valores percentuais de argila, silte e areia nas três profundidades estudadas.

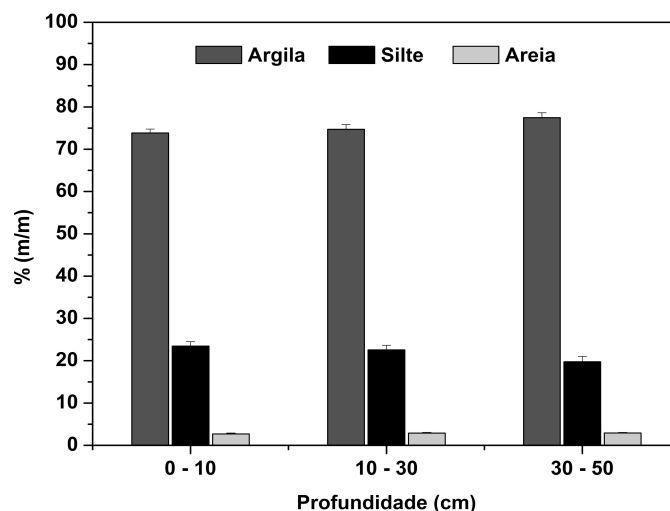


Figura 42: Concentrações percentuais de argila, silte e areia nos diferentes perfis do solo analisado.

A avaliação dos principais parâmetros físico-químicos do solo (Tabela 9) permitiu verificar uma capacidade de troca catiônica relativamente baixa, um teor médio de matéria orgânica da ordem de 4,5%, o qual diminui com a profundidade, e características ácidas (pH entre 4,60 e 5,10).

O teor médio de carbono corresponde a $2,68 \pm 0,15\%$, enquanto que o teor médio de nitrogênio alcança valores de $0,21 \pm 0,01\%$, o que implica relações C/N da ordem de 13. De acordo com antecedentes discutidos por Kiehl (1998), processos de biodegradação são favorecidos em solos que apresentam relação C/N de 30/1. Por este motivo, o valor de referido parâmetro (C/N:13) sugere uma baixa propensão à biodegradação dos compostos orgânicos presentes no solo.

Percebe-se também uma considerável concentração de manganês nos primeiros 10 cm, do solo, assim como um aumento na concentração de ferro a medida em que a profundidade aumenta, saindo de $14,66 \text{ mg dm}^{-3}$ nos primeiros 10 cm, para $43,83 \text{ mg dm}^{-3}$ no intervalo de 30 a 50 cm.

Tabela 9. Parâmetros físico-químicos analisados em relação a diferentes profundidades do solo estudo.

Parâmetros	Profundidade (cm)		
	0 – 10	10 – 30	30 – 50
Matéria Orgânica (%)	5,36	4,24	3,35
pH (0,01 mol L ⁻¹ CaCl ₂)	5,10	4,70	4,60
% Carbono	2,68 ± 0,15	2,41 ± 0,27	2,05 ± 0,06
% Hidrogênio	1,86 ± 0,01	1,83 ± 0,08	1,74 ± 0,06
% Nitrogênio	0,21 ± 0,01	0,22 ± 0,05	0,19 ± 0,02
Fe (mg dm ⁻³)	14,66	20,27	43,83
Zn (mg dm ⁻³)	1,68	3,75	5,87
Cu (mg dm ⁻³)	2,12	2,06	2,19
Mn (mg dm ⁻³)	77,6	40,41	26,7
CTC (cmol kg ⁻¹)	15,7	12,4	12,6
Densidade (g cm ⁻³)	2,47	2,48	2,51

Análises por difratometria de raios-x sugerem uma grande semelhança entre os perfis analisados (Figura 43), indicando uma considerável homogeneidade das amostras. Em geral, todas as amostras de solos indicaram a presença maioritária de quartzo (SiO₂), caracterizada pelas difrações em 4,26; 3,34 e 1,54 (Å). Foi possível ainda identificar perfis característicos de hematita (Fe₂O₃), um óxido comum em solos tropicais, caracterizada pelas difrações em 3,67, 2,69; 2,51 e 1,45 Å, além de goethita em 1,82 e 1,68 Å.

Tal constatação, associada ao elevado teor de ferro presente no solo (Tabela 9), representa um antecedente de especial relevância, uma vez que a presença de ferro endógeno pode favorecer a aplicação de processos Fenton. Em geral, estima-se que óxidos de ferro apresentam uma excelente potencialidade para atuarem como catalizadores na decomposição de peróxido de hidrogênio, em processos denominados *like*-Fenton. Esta reação viabiliza a formação de radicais hidroxila, por meio de mecanismos de reação em cadeia sobre a superfície das partículas dos óxidos (LIN & GUROL, 1998), possibilitando a remediação *in-situ* de solos (KANEL *et al.*, 2004; YEH *et al.*, 2008). Uma das importantes vantagens deste tipo de processo está associada a não

necessidade de rigorosos controles de pH (ANDREOZZI *et al.* 2002), o que o diferencia notavelmente dos processos Fenton homogêneos.

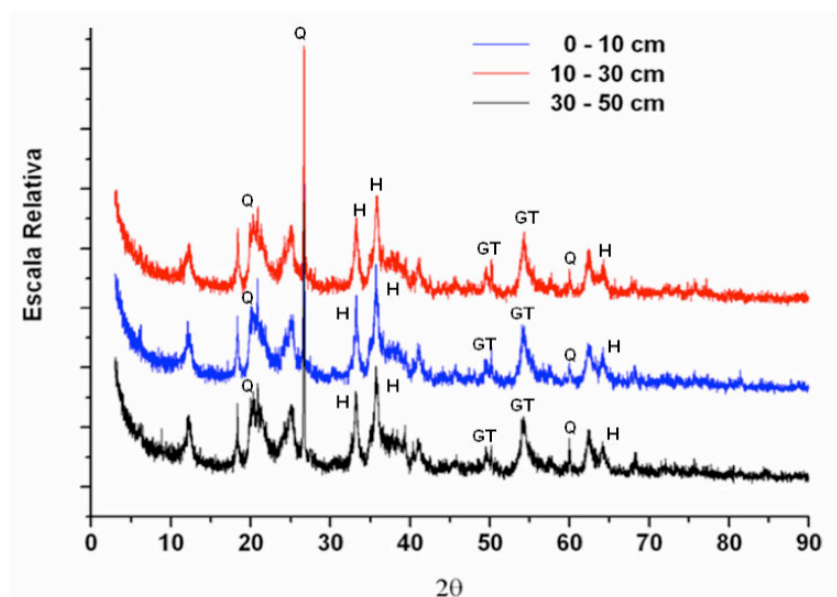


Figura 43: Difratogramas de Raios-x das amostras de solos analisados sob três profundidades (Q: quartzo; H: hematita; GT: goethita).

A funcionalidade dos minerais de óxido de ferro tem sido bem documentada na literatura (BALDRIAN *et al.*, 2006; MATTA *et al.*, 2007; ORTIZ DE LA PLATA *et al.*, 2008), incluindo goethita (KWAN & VOELKER, 2003; LIOU & LU, 2008), hematita (MATTA *et al.*, 2007), magnetita (KONG *et al.*, 1998), dentre outros óxidos (HUANG *et al.*, 2001; BARREIRO *et al.*, 2007). Na avaliação da atividade de diferentes minerais de ferro na degradação de 2,4,6-trinitrotolueno, por meio de processos *like*-Fenton em solução aquosa (pH 3), MATTA e colaboradores (2007) verificaram que minerais como magnetita e pirita foram mais efetivos na degradação, quando comparados a óxidos férricos como goethita e hematita. A menor atividade catalítica da hematita na decomposição do H_2O_2 foi também observada por WATTS e colaboradores (1990), que atribui este efeito ao fato deste mineral ser constituído exclusivamente de Fe^{3+} , espécie esta que possui baixa atividade catalítica na decomposição do H_2O_2 .

Estudos de caracterização realizados por espectrometria de fluorescência de raios-x confirmam homogeneidade entre as amostras do perfil do solo, pelo menos em relação aos principais óxidos (Tabela 10). As maiores concentrações de SiO_2 são uma função da presença de elevadas quantidades de argila e quartzo, enquanto que a baixa

concentração relativa de óxidos como CaO, MgO, Na₂O, K₂O, MnO e P₂O₅ se justifica pela sua fácil remoção pela água.

O Al₂O₃, devido a sua pouca mobilidade, permanece no solo, enquanto que Fe₂O₃, principalmente nas formas de hematita e a goethita, também apresenta tendência a permanecer no solo, em razão da sua baixa mobilidade em ambientes oxidantes, como é o caso dos solos estudados. De acordo com antecedentes da literatura (PICCIRILO & MELFI, 1988), neste tipo de solos também é possível a existência de minerais opacos, como a magnetita (Fe₃O₄).

Tabela 10. Teor dos sete principais óxidos presentes nas amostras de solo (Análise por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X)

Profundidade	Composição % (m/m)						
	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂
0 - 10 cm	16,3	26,0	26,2	0,27	0,15	0,14	5,08
10 - 30 cm	16,4	26,1	26,8	0,13	0,11	0,13	5,19
30 - 50 cm	16,4	25,9	26,8	0,10	0,11	0,12	5,14

5.3.2. Extração analítica de atrazina de solos contaminados

Inicialmente, duas formas de extração foram avaliadas, agitação mecânica (AM) e ultrassom (US), alternativas estas que vêm sendo bastante empregadas para auxiliar a extração das moléculas orgânicas presentes em diversas matrizes sólidas (SANTOS e CAPELO, 2007). Visando a extração de atrazina, amostras de solo artificialmente contaminado foram submetidas a 3 ciclos de 1 h de agitação mecânica e a 10, 20 e 30 minutos de ultrassom. Em ambos os casos deixou-se o sistema em repouso por 15 minutos, após o qual o sobrenadante foi coletado, centrifugado (15 min), avolumado para 10 mL, filtrado em membrana de Teflon (0,45 µm) e submetido à análise cromatográfica.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 11, o sistema de agitação mecânica permite recuperações mais eficientes, principalmente em função das dificuldades encontradas para separação da fase líquida quando do uso de ultrassom. Adicionalmente algumas diferenças foram observadas nos resultados obtidos para as três

profundidades estudadas, provavelmente em decorrência das pequenas diferenças observadas nestas frações (ex. teor de matéria orgânica e argila).

Considerando os valores médios obtidos por cada técnica, isto é, desconsiderando as diferentes profundidades, a extração por agitação mecânica apresentou um rendimento de $71,1 \pm 5,0$ %, enquanto que para o sistema de ultrassom o rendimento foi de $57,3 \pm 10,2$ %.

Tabela 11. Recuperação da atrazina presente no solo contaminado submetido a extração por agitação mecânica e ultrassom (Solo: 2 g, Atrazina: $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$, solvente: 2,4 mL de ACN e 0,60 mL de água Milli-Q)

Profundidade	Recuperação da Atrazina (%)	
	Agitação Mecânica	Ultrassom
0 - 10 cm	77	65
10 - 30 cm	68	46
30 - 50 cm	68	61
Média	71 ± 5	57 ± 10

A escolha do procedimento de extração apenas em função dos valores médios de recuperação não parece adequado, principalmente em razão dos elevados desvios observados. Contudo, pode-se constatar um efeito de ordem prática que viabilizou a escolha da agitação mecânica como método padrão de extração, dado o tamanho efeito de desagregação nas partículas do solo que o ultrassom promove, tornando difícil a distinção entre as fases líquida (recolhida para análises) e sólida, na medida em que estas adquirem um aspecto coloidal.

Após definição do sistema de extração, o método foi estabelecido com o auxílio de um sistema de planejamento fatorial (2^3), o qual permitiu avaliar o efeito de variáveis de relevância, como o tempo de agitação mecânica, o número de extrações e a polaridade do solvente (Tabela 12). Neste planejamento, todos os ensaios foram desenvolvidos em duplicata, com exceção do ponto central, ensaiado em triplicata. Como resposta foi utilizada a porcentagem de recuperação média de atrazina, o que permitiu o cálculo dos efeitos também apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Planejamento fatorial 2^3 para otimização das condições de extração da atrazina do solo por agitação mecânica.

		Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
R	ACN/H ₂ O	60:40	80:20	100:0
t	Tempo (min)	30	60	90
N	Nº de extrações	1	2	3

Experimento	R	t	N	Recuperação (%)
1	-	-	-	76,9
2	+	-	-	74,9
3	-	+	-	71,9
4	+	+	-	49,8
5	-	-	+	68,4
6	+	-	+	108,5
7	-	+	+	48,5
8	+	+	+	50,5
9	0	0	0	63,9
10	0	0	0	58,7
11	0	0	0	62,5
Efeitos	4,5 ± 2,7	- 27,0 ± 2,7	0,6 ± 2,7	

Em função destes resultados, observa-se que a razão ACN/H₂O apresenta um leve efeito positivo (4,5), o que faz com que, em média, o processo de extração seja favorecido por uma maior proporção de acetonitrila na mistura extratora. Por sua vez, o tempo de extração apresenta um marcado efeito negativo (-27), o que implica em desfavorecimento do processo de extração para prolongados tempos de contato, provavelmente em função do favorecimento de processos de interação irreversível entre atrazina e matéria orgânica do solo (ex. ácidos húmico e fúlvicos).

Um significativo efeito de interação pode ser verificado na representação geométrica apresentada na Figura 44. Isto é, para tempos de agitação de 30 min, um aumento na proporção de ACN provoca uma significativa melhora no rendimento da extração, enquanto que para maiores tempos de extração, esta modificação de polaridade induz significativas perdas de rendimento.

Em função destes antecedentes, as condições de extração selecionadas para estudos subsequentes correspondem a R (+), t (-) e N (+), com recuperações da ordem de 100% (experimento 6).

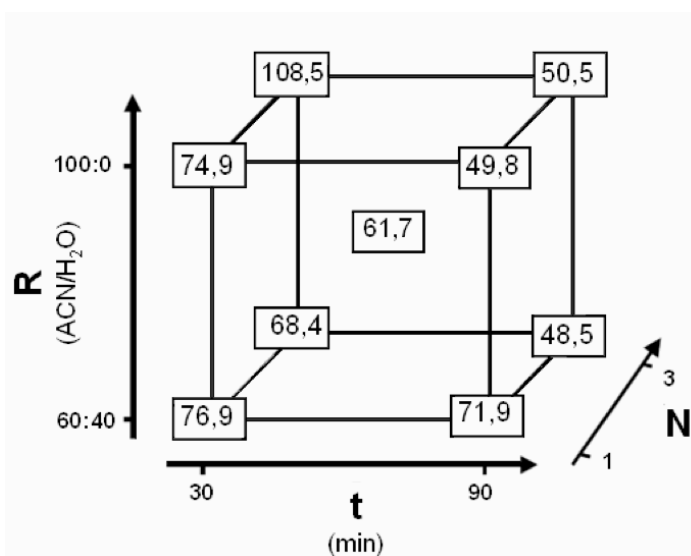


Figura 44: Representação Geométrica do planejamento (23), N: número de extrações; ACN/H₂O: razão acetonitrila/água ultra pura; Tempo: tempo de extração. Médias de recuperação da atrazina.

Uma vez estabelecida a melhor condição para extração de atrazina, um estudo de repetibilidade foi realizado para avaliar como a eficiência do método varia em função da concentração da atrazina presente no solo. Assim, foi avaliada a recuperação da atrazina por meio da análise em quintuplicata dos três horizontes de solo disponíveis, em concentrações de 0,5, 2,0 e 5,0 $\mu\text{g g}^{-1}$. Os resultados (Tabela 13) sugerem taxas de recuperação e desvios médios compatíveis com os objetivos do estudo, os quais são praticamente independentes da concentração de atrazina e das diferentes condições apresentadas por cada horizonte.

Um estudo similar, também realizado em quintuplicata e nas condições previamente otimizadas, porém efetuado com uma mistura dos três horizontes citados e com atrazina presente em concentração de 2,5 mg kg^{-1} , mostrou uma recuperação percentual de 98 ± 8 .

Tabela 13. Avaliação da recuperação de atrazina em diferentes níveis de concentração em solos contaminados em função dos três horizontes disponíveis do solo utilizando metodologia de extração otimizada.

Amostras	Recuperação Média de Atrazina (%)		
	0,5 $\mu\text{g g}^{-1}$	2,0 $\mu\text{g g}^{-1}$	5,0 $\mu\text{g g}^{-1}$
0 - 10 cm	83 \pm 4	110 \pm 19	94 \pm 4
10 - 30 cm	81 \pm 9	117 \pm 19	95 \pm 5
30 - 50 cm	81 \pm 8	116 \pm 19	96 \pm 13

Estimativa do desvio padrão com um intervalo de confiança de 95%

Nas condições otimizadas, o procedimento de extração permitiu taxas de recuperação coerentes com as necessidades do estudo e com antecedentes da literatura. De acordo com RIBANI e colaboradores (2004), a Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas admite como valores adequados de recuperação, valores situados em um intervalo entre 70 e 120 %, com até \pm 20 % de precisão.

A simplicidade do procedimento e o baixo consumo de solvente são características que também merecem destaque, principalmente por se tratar de uma rotina de análise que foi utilizada ao longo de praticamente todo o trabalho desenvolvido.

5.3.3. Remediação de solos envolvendo a extração de atrazina por processo *soil-washing*

Em função das dificuldades encontradas no tratamento *in-situ* de solos contaminados, principalmente no que diz respeito ao controle das condições de degradação, técnicas *ex-situ* tem sido exploradas com frequência, mesmo implicando custos adicionais com a remoção da matriz contaminada. Dentro deste conjunto de alternativas é possível destacar processos de lavagem (*soil-washing*), fundamentados no uso de solventes de diversa natureza.

Neste trabalho foi estudado o tratamento de solos contaminados por atrazina, recorrendo-se ao uso de sistemas de *soil-washing*. Além de objetivar a remediação do solo contaminado, a proposta prevê a remediação das fases líquidas de lavagem, por processos foto-Fenton.

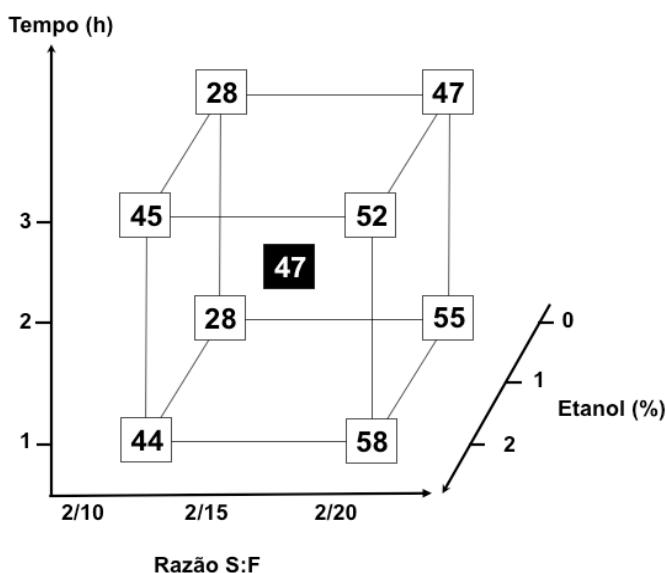
Inicialmente, o processo foi avaliado por um sistema de planejamento fatorial de experimentos (2^3) (Tabela 14), objetivando-se avaliar o efeito da polaridade do solvente extrator, da razão volumétrica entre o solo e o fluido de extração e do tempo de agitação orbital, na desorção da atrazina presente no solo. Os estudos foram realizados com soluções aquosas contendo etanol, principalmente em função da sua baixa toxicidade relativa e da sua elevada capacidade de solubilização da atrazina (15 g L^{-1} , TOMLIN, 1994).

A representação geométrica do planejamento fatorial (Figura 45), assim como os efeitos calculados, indica que a eficiência da extração é fortemente influenciada pela presença de etanol e pela razão solo/fluido, variáveis estas que apresentam importantes efeitos de primeira ordem. Por sua vez, o tempo de extração não se mostrou significativo, proporcionando efeitos inferiores ao desvio característico das respostas processadas. Desta forma, a melhor eficiência de extração foi constatada nas condições do experimento 4 (2% de etanol, razão solo/fluido de 2/20 e 60 min de agitação orbital), com cerca de 60% de remoção de atrazina.

É interessante observar que o efeito combinado de algumas variáveis permite a obtenção de resultados igualmente promissores em condições de extração mais brandas. Nas condições do experimento 3, por exemplo, taxas de remoção da ordem de 55% foram observadas, utilizando-se apenas águas como solvente de extração.

Tabela 14. Planejamento fatorial 2^3 para otimização das condições de extração da atrazina do solo contaminado por processo de *soil-washing*.

Variáveis		Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
% de Etanol (% EtOH)		0	1	2
Razão Sólido/Fluído (S/F)		02:10	02:15	02:20
Tempo (t)		1 h	2 h	3 h
Experimento	% EtOH	S/F	t	Recuperação (%)
1	-	-	-	28,4
2	+	-	-	43,9
3	-	+	-	55,2
4	+	+	-	58,4
5	-	-	+	28,4
6	+	-	+	44,6
7	-	+	+	47,3
8	+	+	+	52,4
9, 10 e 11	0	0	0	47,4



Efeitos de 1° ordem: % EtOH: $10,0 \pm 6,8$; S/F: $17,0 \pm 6,8$; t: $-3,2 \pm 6,8$

Efeitos de 2° ordem: % EtOH x S/F: $-5,9 \pm 6,8$; S/F x t: $0,6 \pm 6,8$; % EtOH x t: $-3,6 \pm 6,8$

Figura 45: Representação geométrica do planejamento (2^3), R: % de etanol; S/F: razão solo/fluido; t: tempo de extração. Resposta como valor de recuperação percentual da atrazina.

Em função desta observação e da obtenção de rendimentos de extração distantes de 100%, novos estudos foram realizados aumentando a proporção solo/fluido, e desconsiderando a variável tempo. Deste modo, o planejamento foi complementado com os pontos apresentados na Figura 46. Nesta operação evolucionária foi constatada maior eficiência de extração com a utilização de solução de etanol 1% e razão solo/fluido de 2/30 (recuperação de 97%) ou com solução de etanol 2% e razão solo/fluido de 2/25 (recuperação de 96%).

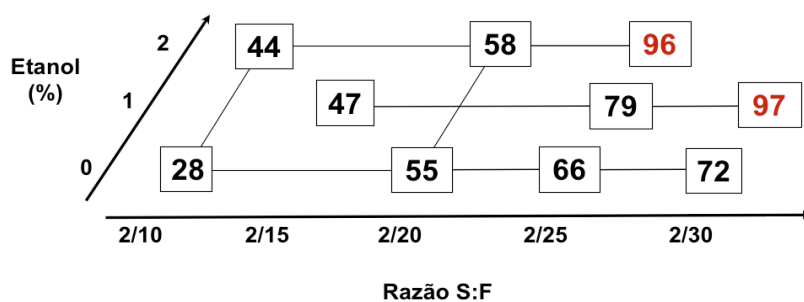


Figura 46: Representação Geométrica do planejamento (2^2) para o sistema *soil-washing* utilizando solução aquosa de etanol (1% e 2%) como solução extratora. Médias de recuperação da atrazina.

Em função da elevada solubilidade da atrazina em acetona (31 g L^{-1} , BUDAVARI, 1996), ensaios similares ao anterior foram realizados com soluções aquosas deste solvente, também em concentração 1 e 2 % (v/v). Esta estratégia possibilitou a obtenção de outros dois pontos ótimos de recuperação da atrazina (Figura 47), sendo eles alcançados com as seguintes combinações: 2% de acetona com razão solo/fluido de 2/20 e 2/25.

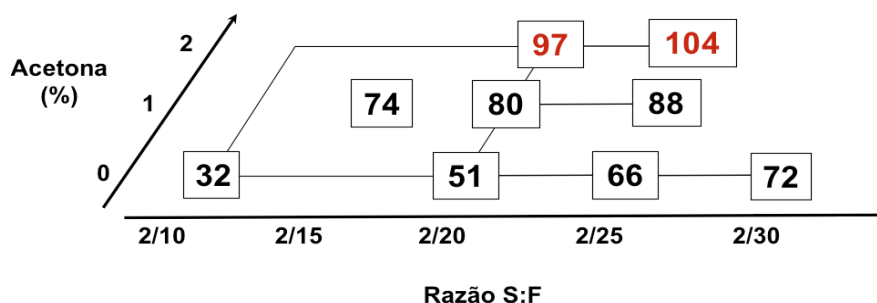


Figura 47: Representação Geométrica do planejamento (2^2) para o sistema *soil-washing* utilizando solução aquosa de acetona (1% e 2%) como solução extratora. Médias de recuperação da atrazina.

Após estabelecimento das quatro condições de extração fundamentadas no uso de soluções aquosas de etanol e acetona, estudos foram realizados para avaliar uma condição de extração que permitisse a utilização de água como fluido de lavagem, haja vista os interessantes resultados observados nos estudos precedentes. Trata-se de uma alternativa bastante interessante, em função da ausência de solvente implicar em uma menor concentração de matéria orgânica e, conseqüentemente, em uma maior tratabilidade.

Os resultados apresentados na Figura 48 mostram uma direta correlação entre o aumento no volume de água utilizado, com os também crescentes percentuais de recuperação de atrazina. Assim, uma quinta condição de otimização foi obtido, com uma razão S/F de 2/70.

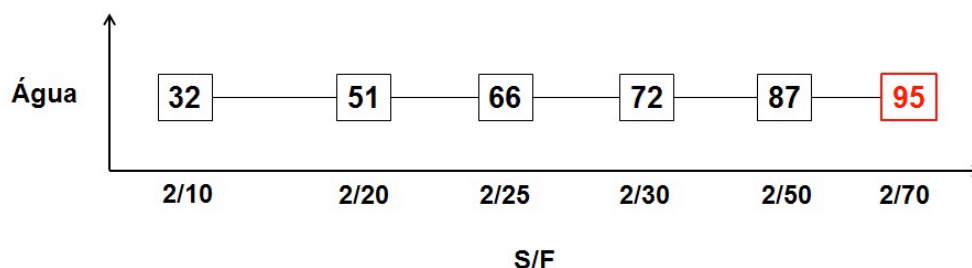


Figura 48: Representação dos percentuais de recuperação da atrazina obtidos pós-tratamento por *soil-washing* utilizando água como solvente extrator

5.3.4. Tratamento das fases líquidas oriundas do processo *soil-washing* por processo foto-Fenton

Uma vez otimizados os processos de extração da atrazina do solo por processos *soil-washing*, utilizando-se três diferentes tipos de solvente extrator (ver resumo em Tabela 15), a etapa seguinte foi submeter tais fases líquidas a tratamento por processos foto-Fenton, objetivando à degradação da atrazina preliminarmente recuperada.

De maneira geral, o processo foto-Fenton, aplicado nas condições definidas nos estudos preliminares, permitiu eficiente degradação de atrazina, mesmo na presença de da matéria orgânica da fase solvente e da fração extraída do solo no processo de lavagem.

Tabela 15. Condição dos processos *soil-washing* utilizados para extração de atrazina de solos contaminados

Fluido Extrator	Condições Otimizadas		Recuperação de Atrazina (%)
	Razão Solo/Fluido Extrator	Tempo de Agitação (min)	
1% Etanol	2/30	30	96
2% Etanol	2/25		97
2% Acetona	2/20		97
2% Acetona	2/25		104
Água	2/70		95

Para ilustração, apresenta-se na Figura 49 o perfil cromatográfico observado durante o tratamento da fase líquida obtida por lavagem do solo com solução aquosa de etanol 1% (razão solo/fluido de 2/30). Nestas condições a degradação de atrazina alcançou valores da ordem de 99% em 30 minutos de tratamento. Por outro lado, quando em regime de adições sucessivas de H_2O_2 em concentração de 150 mg L^{-1} (tempos 0, 30, 60 e 90 min), foi observada uma redução da ordem de 30% no valor da demanda química de oxigênio.

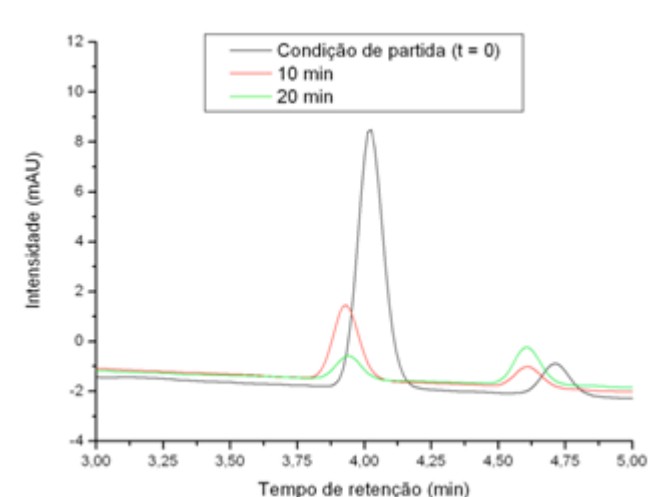


Figura 49: Modificação do perfil cromatográfico durante tratamento foto-Fenton da fase líquida obtida do processo *soil-washing* na condição de 1% de etanol e S/F 2/30

As fases líquidas obtidas nas outras condições selecionadas para o processo de lavagem foram também tratadas por processo foto-Fenton, observando-se os resultados resumidamente apresentados na Tabela 16. A partir destes resultados é possível notar que o uso de maiores proporções de solvente diminui a capacidade de degradação do sistema, o que implica na necessidade de maiores tempos de reação e na obtenção de menores taxas de remoção de DQO (Figura 50). Tal constatação pode ser explicada em virtude do aumento da concentração de matéria orgânica na fase líquida resultante do processo de lavagem, somada a não seletividade do radical hidroxila frente a substratos orgânicos distintos.

Tabela 16. Degradação da atrazina e redução da DQO após tratamento por foto-Fenton das fases líquida obtidas por processo *soil-washing*

Condições	Degradação da Atrazina (%)	Tempo para degradação (min)	Redução da DQO (%) após 120 min
1% Etanol; S/F 2/30	98,6	30	32
2% Etanol; S/F 2/25	89,5	60	17
2% Acetona; S/F 2/30	91,8	45	21
2% Acetona; S/F 2/25	93,4	60	19
Água	97,3	30	27

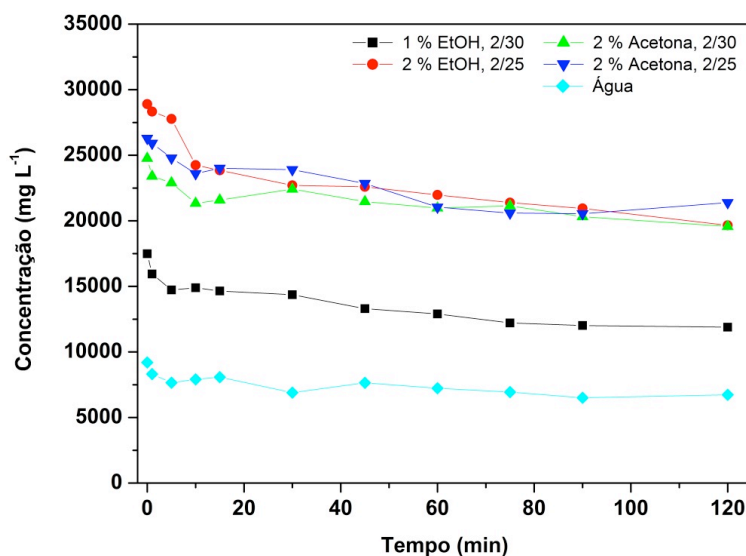


Figura 50: Avaliação comparativa da evolução da remoção da DQO das fases líquidas utilizadas para lavagem após tratamento por processo foto-Fenton

Em virtude de uma eventual lixiviação/dessorção de espécies metálicas para a fase líquida oriunda do processo de lavagem do solo, ainda que os experimentos tenham sido efetuados em condições bastante brandas em relação a este fim, um estudo envolvendo a determinação de 14 espécies metálicas foi realizado por espectrometria de plasma indutivamente acoplada (ICP-OES).

Nos resultados apresentados na Tabela 17 é possível constatar, como esperado, a baixa ou nenhuma influência da adição de etanol e acetona nos fluidos extratores em relação à lixiviação/dessorção de tais espécies. Os valores encontrados para Al, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn não superam os limites estabelecidos pela Resolução n 430/2011 para descarte de efluentes, enquanto que outras espécies (As, Ba, Cd, Co, Cu e Pb) se apresentaram em concentrações inferiores a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 17. Concentração de espécies metálicas nas fases líquidas resultantes do processo *soil-washing* de solos contaminados com atrazina.

Condições Analisadas	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
	Al	Cr	Fe	Mn	Ni	Zn
Água S/F 2/20	10 ± 3	9,0 ± 0,4	14 ± 3	11,0 ± 9,0	≤ 1	217 ± 38
1% Etanol S/F 2/25	32 ± 7	8,0 ± 1,0	18 ± 2	10,0 ± 1,0	3 ± 1	98 ± 52
2% Etanol S/F 2/30	78 ± 10	7,0 ± 1,0	54 ± 4	8,0 ± 0,5	2 ± 1	162 ± 23
2% Acetona S/F 2/20	62 ± 10	9,0 ± 1,0	43 ± 8	10,0 ± 2,0	≤ 1	68 ± 10
2% Acetona S/F 2/25	72 ± 33	7,0 ± 1,0	53 ± 18	8,0 ± 1,0	≤ 1	143 ± 121
CONAMA, n° 430/2011	NL	1100*	15000	1000	2000	5000

NL - não legislado

* Soma das concentrações permitidas de Cr^{6+} e Cr^{3+}

5.3.5. Remediação de solos envolvendo a extração de atrazina por processo *soil-flushing*

Os ensaios de remediação por lavagem em sistema de colunas promoveram uma eficiente remoção da atrazina, principalmente utilizando-se solução de lavagem contendo etanol (3L, 2% v/v), condição que permitiu remoções de atrazina superiores a 98%. Monitorando-se as diversas frações líquidas obtidas no processo (Figura 51), constatou-se que as maiores quantidades de atrazina foram lixiviadas na terceira e quarta fração de 500 mL, observando-se quantidades significativamente menores a partir destas frações.

O uso de soluções de etanol à 1% permitiu menores taxas de recuperação da atrazina (aproximadamente 76%), principalmente em função do favorável efeito da presença do solvente na solubilidade deste composto.

Como mostrado anteriormente, a presença de maiores concentrações de solvente na fase percolada desfavorece o processo foto-Fenton posterior, em função do seu efeito sequestrante de radical hidroxila. Assim, após 45 min de tratamento foto-Fenton foi observada uma remoção da atrazina da ordem de 93 e 85%, para as soluções de lavagem contendo 1 e 2% de etanol, respectivamente.

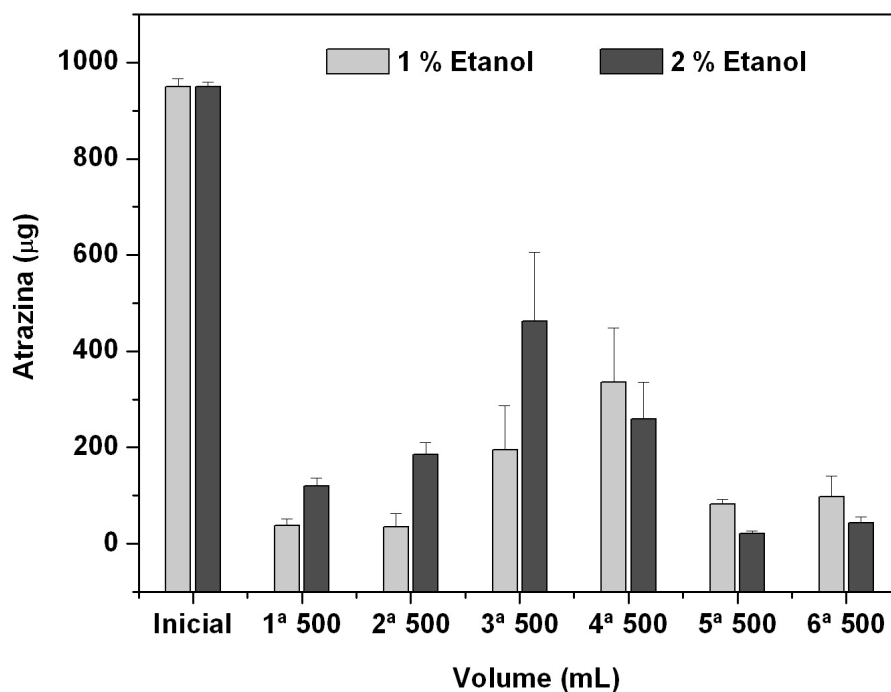


Figura 51: Massa de atrazina lixiviada durante o processo de lavagem do solo (*soil-flushing*) com soluções de 1% e 2% de etanol.

5.3.6. Remediação de solos contaminados com atrazina por processo *soil-flushing* assistido por peróxido de hidrogênio

Como visto anteriormente, óxidos férricos presentes no solo podem catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio, o que, via geração de radical hidroxila, pode permitir a degradação de poluente adsorvidos (processo *like-Fenton*).

Neste trabalho, amostras de solo artificialmente contaminado foram submetidas a lavagem com solução aquosa de H_2O_2 (2L, 1% v/v), utilizando-se o sistema de colunas antes descrito (*soil-flushing*). O balanço de massas realizado por análise de todas as frações envolvidas indica que aproximadamente 80% da atrazina aplicada no solo pode ser removida pela lavagem com H_2O_2 , o que implica em baixas concentrações residuais de atrazina após lavagem (Tabela 18).

Tabela 18. Teores de atrazina presentes nos diversos perfis do solo após a lavagem com peróxido de hidrogênio 1%.

Atrazina (mg kg ⁻¹)	0 - 5 cm	5 - 10 cm	10 - 15 cm	15 - 20 cm
	< 0,07	0,47 ± 0,13	0,14 ± 0,09	0,39 ± 0,17

Adicionalmente, a presença de elevadas concentrações de atrazina na solução de lavagem (Tabela 19) sugere que a cinética de degradação ao longo do processo é inferior à velocidade de escoamento do H₂O₂, o que faz com que a fração realmente degradada corresponda, apenas, a aproximadamente 10% da quantidade de atrazina inicialmente adicionada. Somado a isto, a formação de caminhos preferenciais e a alteração na textura do solo após a adição do peróxido de hidrogênio, explicam tanto a lixiviação da atrazina quanto a presença de H₂O₂ na fase líquida. Assim, a realização de ensaios com perfis superiores a 20 cm poderia contornar o problema.

Tabela 19. Concentração de atrazina na fase líquida presente nas oito alíquotas de 250 mL coletadas durante o processo *soil-flushing* com peróxido de hidrogênio 1%.

Amostras coletadas	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°
Volume coletado (mL)	250	250	250	250	250	250	250	250
Atrazina (µg L ⁻¹)	< 0,159	< 0,159	138,2	65,8	495,92	226,4	84,8	36,22

Finalmente, as fases líquidas foram reunidas, homogeneizadas e tratadas por processos foto-Fenton, viabilizado pela adição de Fe²⁺ (15 mg L⁻¹) e pela presença de peróxido de hidrogênio. O monitoramento cromatográfico mostrou que a processo possibilita remoções de atrazina da ordem de 90%, em tratamento de 60 minutos.

6. CONCLUSÕES

Dentro do contexto da potencialidade dos processos Fenton na remediação de solos contaminados com atrazina, pode-se concluir que:

Ensaio iniciais mostraram que soluções aquosas contendo atrazina podem ser tratadas de forma eficiente por processos Fenton, foto-Fenton e *like*-Fenton. Nas condições operacionais otimizadas, a completa degradação da atrazina se processa em poucos minutos de tratamento, enquanto que a completa mineralização dos produtos de transformação ocorre apenas após tratamentos mais prolongados.

Tratamentos envolvendo o uso de óxidos férricos assistidos por radiação UVA mostraram-se promissores somente quando assistidos pela presença de peróxido de hidrogênio, com performance equivalente ao processo foto-Fenton. Nestas condições, taxas de degradação da ordem de 85 % foram observadas em 30 minutos de tratamento.

A utilização da cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa mostrou-se uma estratégia adequada para identificação e monitoramento de produtos de transformação e para o acompanhamento da evolução do processo degradativo.

O estabelecimento de um protocolo analítico para extração da atrazina em amostras de solo pode ser otimizado por meio de um planejamento fatorial de experimentos, possibilitando obter percentuais de recuperação superiores a 94 % para solos contaminados em um intervalo de concentração de 0,5 a 5,0 $\mu\text{g g}^{-1}$.

O processo de remediação por sistema de *soil-washing* com solução de etanol e acetona, de composição máxima de 2 % (v/v), permitiu recuperações superiores a 95 % da atrazina presente no solo em quatro condições distintas.

Estudos de degradação por processo foto-Fenton das fases líquidas obtidas em ambos os procedimentos de lavagem do solo utilizando o modelo previamente otimizado em solução aquosa mostraram eficiência de remoção superior a 89 %, sendo a máxima de 98,6 % em tempos de tratamento de até 60 minutos, com redução média da DQO de 22 %. Pode-se constatar ainda que a degradação é retardada em função da presença de matéria orgânica, tanto do solo como da composição dos fluidos de lavagem empregados. Além disso, estudos envolvendo o reuso dos fluidos extratores podem ser uma alternativa interessante na tentativa de minimizar o volume de resíduos produzidos (fases líquidas) por quantidade de solo tratado.

Os ensaios de remediação por lavagem em sistemas de colunas (*soil-washing*) promoveram uma eficiente remoção da atrazina, principalmente utilizando-se solução de lavagem superiores a 98 %. Estudos de degradação das fases líquidas por processos foto-Fenton possibilitaram a remoção da atrazina após 45 minutos de tratamento, atingindo percentuais da ordem de 93 e 87 % para as soluções de lavagem contendo 1 e 2 % de etanol, respectivamente.

A remediação de solos utilizando processo *soil-flushing* assistido por peróxido de hidrogênio mostrou que a degradação da atrazina é de apenas 10 %, e que aproximadamente 80 % é lixiviada durante a lavagem, sendo que concentrações residuais permanecem no solo após o processo, evidenciando assim, a necessidade de adição de ferro solúvel ao solo, de modo a propiciar, de maneira mais efetiva, a geração de radicais hidroxila.

Fica evidente a necessidade de um pós-tratamento das fases líquidas tratadas para remoção da elevada carga orgânica. Contudo, assumindo que ocorra a formação de produtos de transformação de baixa toxicidade e que a natureza da matéria orgânica em questão seja biodegradável, é possível inferir que a utilização de processos biológicos, como lodo ativado, ou sistemas de filtração por membranas, podem ser considerados como etapa final de tratamento.

Face aos resultados apresentados, é possível considerar que, ainda que esta proposta de trabalho não represente uma solução definitiva a processos de remediação desta natureza – dado que muitas das questões que envolvem um processo desta complexidade fogem não apenas ao escopo deste trabalho, mas da área de competência dos envolvidos, esta pesquisa oferece de alguma maneira, subsídios que atestam a eficiência dos processos avançados de oxidação (para degradação da atrazina) quando associados aos sistemas de lavagem de solos.

Por fim, para que se tenha sucesso na viabilização e implementação técnica dos processos avançados de oxidação, especificamente dos processos foto-Fenton, entraves como ampliação de escala e efetiva utilização de radiação solar, entre outros, precisam ser vencidos, podendo serem estes equacionados com a associativa contribuição de diferentes áreas de concentração.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABU-ZREIG, M., RUDRA, R.P., DICKINSON, W.T., EVANS, L.J. Effect of surfactants on sorption of atrazine by soil, *Journal of Contaminant Hydrology*, V.36, 1997, p. 249-263.
- ACERO, J.L., STEMMLER, K., GUNTEN, U.V. Degradation kinetics of atrazina and its degradation products with ozone and OH radicals: a predictive tool for drinking water treatment, *Environmental Science and Technology*, V.34, 2000, p.591-597.
- AGUIAR, A., FERRAZ, A., CONTRERAS, D., RODRÍGUEZ, J., Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro, *Química Nova*, V. 30, N. 3, 2007, p. 623-628.
- ANDEF - Associação Nacional de Defesa Vegetal. Página acessada em: outubro/2010; <<http://www.andef.com.br>>.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R. Oxidation of 3, 4-dihydroxybenzoic acid by means of hydrogen peroxide in aqueous goethite slurry. *Water Research*. v.36, 2002a, p. 2761–2768.
- ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. *Water Research*. v.36, 2002b, p. 4691–4698.
- ANVISA. Portaria MS, na 1.469, de 29 de dezembro de 2000. APHA, *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19 ed, 5220,1995.
- ARÁNTEGUI, J.; PRADO, J.; CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, S. Kinetics of the UV degradation of atrazine in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V.88, 1995, p. 65-74.
- ARIAS-ESTÉVEZ, M.; LÓPEZ-PERIAGO, E.; MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; SIMAL-GÁNDARA, J.; MEJUTO, J-C.; GARCÍA-RÍO, L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources, *Agriculture, Ecosystems and Environmental*, V.123, 2008, p. 247-260.
- ARNOLD, S.M.; HICKEY, W.J.; HARRIS, R.F. Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification. *Environmental Science and Technology*, v.29, 1995, p.2083-2089.
- BANDRIAN, P., MERHAUTOVÁ, V., GABRIEL, J., NERUD, F., STOPKA, P., HRUBY, M., BENES, M.J. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide

- with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*. v.66, 2006, p.258–264.
- BARANDA, A.B.; BARRANCO, A.; MARAÑÓN, I.M. Fast atrazine photodegradation in water by pulsed light technology. *Water Research*, v.46, 2012, p. 669-678.
- BARREIRO, J.C., CAPELATO, M.D., MARTIN-NETO, L., HANSEN, H.C.B. Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H₂O₂/ferrihydrite system. *Water Research*. 41, 2007, p. 55–62.
- BELTRÁN, F. J.; GARCÍA-ARAYA, J.F.; ÁLVAREZ, P. M.; RIVAS, J. Aqueous degradation of atrazine and some of its main by-products with ozone/hydrogen peroxide, *Journal of Chemistry Technology and Biotechnology*, V.71, 1998, p. 345- 355.
- BIANCHI, C.L.; PIROLA, C.; RAGAINI, V.; SELLI, E. Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes, *Applied Catalysis B: Environmental*, V.64, 2005, p. 131-138.
- BUDAVARI, S. *The Merck Index*, 12th Ed., Whitehouse Station, NJ, Merck & Co., 1996, p. 147–148.
- CAPPELINI, L.T.D. Análise dos pesticidas ametrina, atrazina, diuron e fipronil em amostras de água do Ribeirão do Feijão – São Carlos – SP. *Dissertação de Mestrado*, USP, 2008.
- CHAN, K.H., CHU, W. Model applications and mechanism study on the degradation of atrazine by Fenton's system, *Journal of Hazardous Materials*, V.118, 2005, p. 227- 237.
- CHAN, C.Y., TAO, S., DAWSON, R., WONG, P.K. Treatment of atrazine by integrating photocatalytic and biological processes, *Environmental Pollution*, V. 131, 2004, p. 45-54.
- CHEN, C.; YANG, S.; GUO, Y.; SUN, C.; GU, C.; XU, B. Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: Products and pathways, *Journal of Hazardous Materials*, V.172, 2009, p. 675-684.
- CIMINO-REALE, G; FERRARIO, D; CASATI, BRUSTIO, B; DIODOVICH, R; COLOTTA, C; VATHER, M; GRIBALDO, L. Combined in-utero and juvenile exposure of mice to arsenate and atrazine in drinking water modulates gene expression and clonogenicity of myeloid progenitors, *Toxicology Letters*, v.180, 2007, p. 59-66

- CONAMA. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução n. 357, 2005.
- COOPER, R.L; STOKER, T.E; GOLDMAN, J.M; PARRISH, M.B; Effect of atrazine on ovarian function in the rat. *Reprod. Toxicol.* V.10, 1996, p. 257-264
- CORREIA, F.V., MACRAE, A., GUILHERME, L.R.G., LANGENBACH, T. Atrazine sorption and fate in a Ultisol from humid tropical Brazil, *Chemosphere*, V.67, 2007, p. 847-854.
- CORREIA, F.V., LANGENBACH, T. Dinâmica da distribuição e degradação de atrazina em argissolo vermelho-amarelo sob condições de clima tropical úmido, *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, V.30, 2006, p. 183-192.
- DANESHVAR, N., ABER, S., VATANPOUR, V., RASOULIFARD, M.H., Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, V. 615, 2008, p. 165–174.
- DE LAAT, J.; LE, T., G. Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process, *Applied Catalysis B: Environmental*, V.66, 2006, p. 137-146.
- DE LAAT, J., GALLARD, H., ANCELIN, S., LEGUBE, B. Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂, *Chemosphere*, V. 39, N.15, 1999, p. 2693-2706.
- DI PALMA, L., FERRANTELLI, P., PETRUCCI, E. Experimental study if the remediation of atrazine contaminated soils through soil extraction and subsequent peroxidation. *Journal of Harzardous Materials*, v. 99, 2003, p. 265-276.
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de métodos de análise de solo. 2^a edição. Rio de Janeiro, 1997.
- FREIRE, S. R.; PELEGRINE, R.; KUBOTA ,L.; DURAN,N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas, *Química Nova*, v.23, 2000, p.504-511.
- GAN, S., LAU, E.V., NG, H.K. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *Journal of Hazardous Materials*, v.172, 2009, p. 532-549.
- GARRIDO-RAMÍREZ, E.G.; THENG, B.K.G.; MORA, M.L. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - A review, *Applied Clay Science*, v.47, 2010, p. 182-192.

- GUIMARÃES, F.P. Potencial de macrófitas para remoção de arsênio e atrazina em solução aquosa. Tese de Mestrado, UFV, 2006.
- GRAYMORE, M., STAGNITTI, F., ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems, *Environmental International*, v.26, 2001, p. 483-495.
- HAYNES, T.B; COLLINS, S; LEE, M; MENDOZA, M; NORIEGA, N; STUART, A.A; VONK, A. Hermaphroditic, desmaculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses. *Proc. Natl. Acad. Sci, USA*. v.V.99, 2002, 5476-5480.
- HAYNES, T; HASTEN, K; TSUI, M; HOANG, A; HAEFFELE, C; VONK, A. Atrazine-induced hermaphroditism at 0,1 ppb in American leopard frogs. *Environ. Health Perspect*, v.111, 2003, p. 568-575
- HÉQUET, V.; GONZALEZ, C.; LE CLOIREC, P. Photochemical processes for atrazine degradation: methodological approach. *Water Research*, v.35, 2001, p. 4253-4260.
- HUANG, H.H.; LU, M.C.; CHEN, J.N. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. *Water Research*. v.35, 2001, p. 2291–2299.
- HUSTON, P.L.; PIGNATELLO, J.J. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Research*, v.33, 1999, p. 1238-1246.
- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOC-CGCRE-008, 2003.
- JAVARONI, R.C.A., LANDGRAF, M.D., REZENDE, M.O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar, *Química Nova*, v.22, N.1, 1999, p. 58-64.
- JOO, H.; CHOI, K.; HODGSON, E. Human metabolism of atrazine, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, v.98, 2010, p. 73-79.
- JONSSON, S., PERSSON, Y., FRANKKI, S., VAN BAVEL, B., LUNDSTEDT, S., HAGLUND, P., TYSKLIND, M. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent: A multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties, *Journal of Hazardous Materials*, v.149, 2007, p. 86-96.

- KADIAN, N., GUPTA, A., SATYA, S., MEHTA, R.K., MALIK, A. Biodegradation of herbicide (atrazine) in contaminated soil using various bioprocessed materials, *Bioresource Technology*, v. 99, 2008, p. 4642-4647.
- KANEL, S.R.; NEPPOLIAN, B.; JUNG, H.; CHOI, H. Comparative removal of polycyclic aromatic hydrocarbons using iron oxide and hydrogen peroxide in soil slurries. *Environmental Engineering Science*, v.21, 2004, p. 741–751.
- KAVITHA, V., PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol, *Chemosphere*, v.55, 2004, p. 1235-1243.
- KASSINOS, D.; VARNAVA, N.; MICHAEL, C.; PIERA, P. Homogeneous oxidation of aqueous solutions of atrazine and fenitrothion through dark and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*. v.74, 2009, p. 866-872.
- KIEHL, Edmar José. *Manual de Compostagem: Maturação e Qualidade do Composto*. São Paulo:,
Edmar José. Kiehl,1998.171 p.
- KONG, S.H.; WATTS, R.J.; CHOI, J.H. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. *Chemosphere*, v.37, 1998, p. 1473-1482.
- KOVAIOS, I.D., PARASKEVA, C.A., KOUTSOUKOS, P.G., PAYATAKES, A.C. Adsorption of atrazine on soils: Model study, *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 299, 2006, p. 88-94.
- KWAN, W.P.; VOELKER, B.M. Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems. *Environmental Science & Technology*. v.37, 2003, p. 1150–1158.
- LANGENBACH, T.; SCHROLL, R.; PAIN, S. Fate and distribution of ¹⁴C-atrazine in a tropical Oxisol. *Chemosphere*, v.40, 2001, p. 449-455.
- LEBARON, H., MCFARLAND, J., BURNSIDE, O. *The triazine herbicides – 50 years revolutionizing agriculture*. Ed. Elsevier, 2008.
- LERCH, R.N.; THURMAN, E.M.; BLANCHARD, P.E. Hydroxyatrazine in soils and sediments, *Environmental Toxicology and Chemistry*, v.18, N.10, 1999, p. 2161-2168.
- LIMA, D., VIANA, P., ANDRÉ, S., CHELINHO, S., COSTA, C., RIBEIRO, R., SOUSA, J.P., FIALHO, A.M., VIEGAS, C.A. Evaluating a bioremediation tool for atrazine contaminated soils in open soil microcosms: The effectiveness of

- bioaugmentation and biostimulation approaches, *Chemosphere*, v.74, 2009, p. 187-192.
- LIN, S.H., LO, C.C. Fenton process for treatment of desizing wastewater, *Water Research*, v. 31, 1997, p. 2050-2056.
- LIN, S.S.; GUROL, M.D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. *Environmental Science & Technology*, v.32, 1998, p. 1417–1423.
- LIOU, M.J.; LU, M.C.; CHEN, J.N. Oxidation of TNT by phoyo-Fenton process, *Chemosphere*, v.57, 2004, p. 1107-1114.
- LIOU, M.J.; LU, M.C. Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*. v.151, 2008, p. 540–546.
- MALDONADO, M.I.; PASSARINHO, P.C.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; FERNANDEZ, P.; BLANCO, J.; MALATO, S. Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparion between TiO₂ and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v.185, 2007, p. 354-363.
- MATTA, R.; HANNA, K.; CHIRON, S. Fenton-like oxidation of 2, 4, 6-trinitrotoluene using different iron minerals. *Science Total Environment*. v.385, 2007, p. 242–251.
- MECOZZI, R., DI PALMA, L., MERLI, C. Experimental in situ chemical peroxidation of atrazine in contaminated soil, *Chemosphere*, V.6, 2006, p. 1481-1489.
- MONTEAGUDO, J.M.; DURÁN, A.; SAN MARTÍN , I.; AGUIRRE , M. Effect of continuous addition of H₂O₂ and air injection on ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange I, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, In Press, Corrected Proof.
- NEALIEU, S.; KERHOAS, L.; EINHORN, J. Degradation of atrazine into ammeline by combined ozone/hydrogen peroxide treatment in water, *Environment Science and Technology*, V.34, 2000, p. 430-437.
- NEURATH, S.K.; SADEGHI, A.M.; SHIRMOHAMMADI, A.; ISENSEE, A.R.; TORRENTS, A. Atrazine distribution measured in soil and leachate follwing infiltration conditions. *Chemosphere*, v. 54, 2004, p. 489-496.
- NEYENS, E., BAEYENS, J. A review of classic Fenton ´s peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, V.98, 2003, p. 33-50.

- NOVAK, J.M., MOORMAN, T.B., CAMBARDELLA, C.A. Atrazine sorption at the field scale in relation to soils and landscape position, *Journal of Environmental Quality*, V.26, N.5, 1997, p. 1271-1277.
- OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R. F. P.; NETO, J. A. G. Sistema de Injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. *Química Nova*. v. 24, n.2, p.188-190, 2001.
- ORTIZ DE LA PLATA, G.B.; ALFANO, O.M.; CASSANO, A.E. Optical properties of goethite catalyst for heterogeneous photo-Fenton reactions. Comparison with a titanium dioxide catalyst. *Chemical Engineering Journal*, v.137, 2008, p. 396–410.
- OU, X.; QUAN, X.; CHIEN, S.; ZHAO, H.; ZHANG, Y. Atrazine photodegradation in aqueous solution induced by interaction of humic acids and iron: photoformation of iron(II) and hydrogen peroxide, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, V.55, 2007, p. 8650-8656.
- PELLZZETTI, E.; MAURINO, V.; MINERO, C.; CARLIN, V.; PRAMAURO, E.; ZERBINATI, O.; TOSATO, M.L. Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides, *Environmental Science and Technology*, V.24, 1990, p. 1559-1565.
- PERALTA-ZAMORA, P., MORAIS, J.L., NAGATA, N. Por que otimização multivariada? *Revista Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental*, V.10, N.2, 2005, p. 106-110.
- PEREIRA, A.C., MARQUES, M.R.C., PÉREZ, D.V. Avaliação da potencialidade de processos pseudo-fenton para remediação de solos contaminados por diesel, *Química Nova*, V.32, N.8, 2009, p. 2200-2002.
- PICCIRILO, E. M. MELFI, A. J. Mesozoic Flood Volcanism of the Parana Basin. USP, Instituto Agrônomo e Geofísico, São Paulo, 1988.
- PRATAP, K.; LEMLEY, A.. Fenton electrochemical treatment of aqueous atrazine and metolachlor. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 46, 1998, p. 3285-3291.
- RADIVOLEVIĆ, L.J, GAŠIĆ, S., ŠANTRIĆ, L.J., STANKOVIĆ-KALEZIĆ, R. The impact of atrazine on several biochemical properties of chernozem soil, *Journal of the Serbian Chemical Society*, V.73, N.10, 2008, p. 951-959.

- RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.S.F.; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos, *Química Nova*, v. 27, n. 5, 2004, p.771-780.
- RODRIGUES, C.S.D., MADEIRA, L.S.M., BOAVENTURA, R.A.R., Optimization of the azo dye Procion Red H-EXL degradation by Fenton's reagent using experimental design, *Journal of Hazardous Materials*, V. 164, 2009, p. 987-994.
- RODRÍGUEZ-CRUZ, M., S.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M., J.; ANDRADES, M., S.; SÁNCHEZ-CAMAZANO, M. Retention of pesticides in soil columns modified in situ and ex situ with a cationic surfactant, *Science of the Total Environmental*, V.378, 2007, p. 104-108.
- SANTANA, H.; BONANCÊA, C.E.; TAKASHIMA, K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais, *Química Nova*, V.26, N.6, 2003, p. 807-811.
- TA, N.; HONG, J.; LIU, T.; SUN, C. Degradation of atrazine by microwave-assisted electrodeless discharge mercury lamp in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v.138, 2006, p.187-194.
- TORRENTS, A.; ANDERSON, B.G.; BILBOULIAN, S.; JOHNSON, W.E.; HAPEMAN, C.J. Atrazine photolysis: mechanistic investigations of direct and nitrate-mediated hydroxy radical processes and the influence of dissolved organic carbon from the Chesapeake Bay, *Environmental Science and Technology*, V.31, 1997, p. 1476-1482.
- VENTURA, A.; JACQUET, G.; BERMOND, A.; CAMEL, V. Electrochemical generation of the Fenton's reagent: application to atrazine degradation, *Water Research*, V.36, 2002, p. 3517-3522.
- VILLA, R.D., NOGUEIRA, R.F.P. Uso de reações de fenton na remediação de solo contaminado com p,p´DDT, *Eclética Química*, V. 30, N.2, 2005, p. 69-76.
- VILLA, R., TROVÓ, A. G., NOGUEIRA, R. F. P. Environmental implications of soil remediation using the Fenton process, *Chemosphere*, V. 71, 2008, p. 43-50.
- VILLA, D.R., TROVÓ, A.G., NOGUEIRA, R.F.P. Soil remediation using a coupled process: soil washing with surfactant followed by photo-Fenton oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, V.174, 2010, p. 770-775.

- ROCK, M.L.; JAMES, B.R., HELZ, G.R. Hydrogen peroxide effects on chromium state and solubility in four diverse, chromium-enriched soils. *Environmental Science & Technology*. 35, 2001, p. 4054–4059.
- SUN,H-W.; YAN, Q-S. Influence of Fenton oxidation on soil organic matter and its sorption and desorption of pyrene, *Journal of Hazardous Materials*, V.144, 2007, p. 164-170.
- SMALLING, L.K., AELION, C.M. Biological and chemical transformation of atrazine in coastal aquatic sediments, *Chemosphere*, V.62, 2006, p. 188-196.
- SPARKS, L.D. *Environmental Soil Chemistry*. 2 ed, Elsevier Science - USA, 2003.
- SPOSITO, G., MARTIN-NETO, A., YANG, A. Atrazine complexation by soil humic acids, *Journal Environmental Quality*, V.25, N.6, 1996, p. 1203-1209.
- SALTMIRAS, D.A.; LEMLEY, A.T. Atrazine degradation by anodic Fenton treatment. *Water Research*, v. 36. 2002. p. 5113-5119.
- STEINHEIMER, T.R. HPLC determination of atrazine and principal degradates in agricultural soils and associated surface and ground water. *Journal Agriculture Food Chemistry*, V.41, 1993, p. 588-595.
- SWAN, S.H; KRUSE, R.L; LIU, F; BARR, D.B; DROBNIS, E.Z; REDMON, J.B; WANG, C; BRAZIL, C; OVERSTREET, J.W. Semen quality in relation to biomarkers of pesticides exposure, *Environ. Health Perspect.* V.111, 2003, p.1478-1484.
- TOMLIN, C. *The Pesticide Manual*, 10th Ed., Thornton Heath, British Crop Protection Council/Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 1994, p. 51–52.
- UETA, J., PEREIRA, N.L., SHUHAMA, I.K., CERDEIRA, A.L. Biodegradação de herbicidas e biorremediação: microorganismos degradadores de atrazine provenientes de solos da Região do Aquífero Guarani, *Plantio Direto*, 2001.
- USEPA: United States Environmental Protection Agency. *Ecological Effects Tests Guidelines*. OPPTS 850.4200. Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test. EPA 712-C-96-154, 1996. Disponível em: <http://www.epa.gov>. Acessado em janeiro de 2011.
- VAN RAIJ, B.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 285p.

YARDIN, G., CHIRON, S. Photo-Fenton treatment of TNT contaminated soil extract solutions obtained by soil flushing with cyclodextrin, *Chemosphere*, V.62, 2006, p. 1395-1402.

YEH, C.K.J.; HSU, C.Y.; CHIU, C.H.; HUANG, K.L. Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes. *Journal of Hazardous Materials*, v.151, 2008, p. 562–569.

WU, M., QUIRINDONGO, M., SASS, J., WETZLER, A. Poisoning the well – How the EPA is ignoring atrazine contamination in surface and drinking water in the central United States. NRDC – The Earth's Best Defense, 2009.

WU, J.J.; MURUGANANDHAM, M.; YANG, J.S.; LIN, S.S. Oxidation of DMSO on goethite catalyst in the presence of H₂O₂ at neutral pH. *Catalysis Communications*. v.7, 2006, p. 901–906.