Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos
Programa de Pós-Graduação em Química

Estudo e otimização da degradação dos herbicidas hexazinona e diuron utilizando processos oxidativos avançados (POA): $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e foto-Fenton

Alysson Stefan Martins

(Versão Revisada)

São Carlos

2013

Alysson Stefan Martins

Estudo e otimização da degradação dos herbicidas hexazinona e diuron utilizando processos oxidativos avançados (POA): $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e foto-Fenton

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Ciências (Química Analítica).

Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

São Carlos

2013

*Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao
Usuário do SBI/IQSC*

Martins, Alysson Stefan

Estudo e otimização da degradação dos herbicidas hexazinona e diuron
utilizando processos oxidativos avançados (POA): H_2O_2 /UV e foto-Fenton. /
Alysson Stefan Martins. -- São Carlos, 2012.
104 p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos /
Universidade de São Paulo, 2012.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

1. Degradação fotoquímica. 2. Otimização. 3. Hexazinona diuron. I.
Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Agradecimentos

Primeiramente a Deus... por mostrar os melhores caminhos da vida... por vezes difíceis... mas sempre recompensantes.

A minha mãe Marta, e minha irmã Paula, por estarem comigo durante toda a vida, depositando os valores mais importantes, como humildade, honestidade, gratidão, generosidade e especialmente amor.

Ao meu pai Paulo (*in memoriam*)... por deixar os maiores ensinamentos da vida, tendo como exemplo a sua própria jornada...

Ao meu orientador Marcos... que sempre acreditou em mim e depositou a confiança necessária para que este trabalho fosse concluído.

Aos meus avós, Tônico e Edite, que sempre estiveram por perto, mostrando que a simplicidade, generosidade e principalmente a cumplicidade são a base para a felicidade. Espero tê-los por perto durante longos anos.

A minha vó Hedvigés (*in memoriam*) que sempre zelou pela família e deixou grandes lições a serem seguidas.

A todos os meus tios, tias e primos pelos momentos de descontração passados durante o tempo transcorrido no mestrado.

Aos grandes amigos que formei em São Carlos.... Ju, Paulo, Wand, Lucas, Tiago, Dyovani, Rachide, Adriel, Fubs, Narumi, Poti, Fran, Dani, dentre tantos outros.... Sem vocês com certeza a vida em São Carlos seria mais difícil e sem graça... Obrigado!

A todos os amigos e colegas de laboratório.... que ajudaram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Aos grandes amigos de Palmeira Dan, João, Ayron, Titi, Thata, Juh, Nay, dentre outros... pelos ótimos momentos que passamos e pela lealdade existente em nossas amizades.

A todos, muito obrigado!

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

(José de Alencar)

*“Quem vai dizer
O que é impossível
Bem eles se esqueceram
Que este mundo continua girando
E a cada novo dia
Eu posso sentir uma mudança em tudo...”*

(Upside Down – Jack Johnson)

Resumo

Agrotóxicos são frequentemente relatados na literatura em contaminações de ambientes aquáticos, sendo provenientes do lixiviamento de solos, do descarte inadequado de embalagens agrícolas, dentre outros. Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POA) têm sido estudados como alternativa para o tratamento desses compostos em meio aquoso. Os POA consistem na oxidação de compostos orgânicos pela formação de radicais livres com alto poder oxidante. Diante desses aspectos, o presente trabalho teve como proposta o estudo da degradação dos herbicidas hexazinona e diuron, aliada ao planejamento experimental do tipo composto central, a fim de otimizar o processo de degradação. Para tanto, realizaram-se as degradações através dos processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e foto-Fenton em concentrações iniciais próximas a 7 e 20 mg L^{-1} para a hexazinona e diuron, respectivamente. Os experimentos foram conduzidos em um reator fotoquímico (200 mL a 25 °C) com aplicação de irradiação UV, proveniente de uma lâmpada de Hg (degradação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e de luz negra (degradação foto-Fenton). No processo via $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foram avaliadas a concentração de H_2O_2 (0,65 a 13,34 mmol L^{-1}) e pH (2,77 a 11,23), e para o processo foto-Fenton avaliou-se a concentração de H_2O_2 (0,09 a 29,1 mmol L^{-1}) e Fe (II) (0,01 a 0,92 mmol L^{-1}). Como variável independente, utilizou-se a remoção de Carbono Orgânico Total (COT) nos dois casos. A eficiência na degradação dos herbicidas foi determinada através das técnicas de Espectroscopia UV-Vis, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC/UV), remoção de Carbono Orgânico Total e Cromatografia de Íons. A análise dos modelos matemáticos, obtidos a partir dos planejamentos, possibilitou a avaliação da influência das variáveis, determinando as melhores condições. No processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ observou-se que a influência da variável H_2O_2 é maior comparada ao pH. A melhor condição de degradação apresentou concentrações de H_2O_2 iguais a 7 mmol L^{-1} e valores de pH de 2,8. Como resultado, obteve-se 96 % de remoção do COT e a não detecção de ambos os herbicidas após 2 minutos de reação. No processo foto-Fenton, a realização de três planejamentos foi necessária para a otimização do sistema. Primeiro e segundo planejamentos indicaram a melhor condição, enquanto que o terceiro planejamento revelou que concentrações elevadas de H_2O_2 e Fe^{2+} não garantem maior eficiência. As condições ideais encontradas foram iguais a 0,291 mmol L^{-1} para o Fe^{2+} e 2,91 mmol L^{-1} para o H_2O_2 , obtendo-se 76 % de remoção do COT e não detecção dos herbicidas nos primeiros minutos de degradação. Em ambas as degradações não foi possível observar diferenças em relação a cinética de degradação para os herbicidas. A degradação via $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ mostrou melhor desempenho, pois apresentou maior taxa de mineralização além de não necessitar o emprego do íon Fe(II).

Palavras chaves: Degradação fotoquímica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foto-Fenton. Otimização. Hexazinona diuron.

Abstract

Pesticides are often reported in the literature on aquatic environments contamination, being a result of soil leaching, improper disposal of agricultural packages, among others. In this context, advanced oxidation processes (AOP) have been studied as an alternative to treat these compounds in aqueous medium. The AOP consist in the oxidation of organic compounds through the formation of free radicals with a high oxidizing power. Considering these aspects, the present work aimed to study degradation of the herbicides diuron and hexazinone, coupled with an experimental setup as central compost, in order to optimize the degradation process. For this purpose, the degradation was carried out by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and photo-Fenton processes at initial concentrations close to 7 and 20 mg L^{-1} to hexazinone and diuron, respectively. The experiments were conducted in a photochemical reactor (200 mL at 25 ° C) with application of UV irradiation from Hg lamp ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ degradation) and black-light (photo-Fenton degradation). In the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process, the concentrations of H_2O_2 (0.65 to 13.34 mmol L^{-1}) and pH (2.77 to 11.23) were evaluated, and in the photo-Fenton process, the concentrations of H_2O_2 (0.09 to 29.1 mmol L^{-1}) and Fe (II) (0.01 to 0.92 mmol L^{-1}) were analyzed. In both processes, the removal of Total Organic Carbon (TOC) was used as an independent variable. The efficiency of the herbicide degradation was determined by UV/Vis spectroscopy, high performance liquid chromatography (HPLC/UV), removal of the Total Organic Carbon and ion chromatography. The analysis of the mathematical models obtained from the experimental setup allowed the evaluation of the variables influence ,determining the best conditions. The $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process showed that the influence of the H_2O_2 is higher compared to that of the pH. The best degradation condition presented H_2O_2 concentrations of 7 mmol L^{-1} and a pH value of 2.8. As a result, 96% TOC removal was observed, and none of the herbicides were detected after 2 minutes of reaction. In the photo-Fenton process, the conduction of three setups was necessary to confirm the best condition. The first and second setups indicated the best condition, while the third one showed that high concentrations of H_2O_2 and Fe^{2+} do not guarantee a greater degradation efficiency. Ideal conditions were equal to 0.291 mmol L^{-1} for Fe^{2+} and 2.91 mmol L^{-1} for H_2O_2 , where 76% of TOC removal was obtained and also no herbicides detection was seen in the early minutes of degradation. In both processes, it was not possible to observe differences in the degradation kinetics of the herbicides. The $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ degradation showed better performance because of a greater mineralization rate besides not requiring the ion Fe (II) use.

Key-words: Photochemical degradation, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, photo-Fenton. Optimization. Hexazinone diuron.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: ESTRUTURA MOLECULAR DO HERBICIDA DIURON	19
FIGURA 1.2: ESTRUTURA MOLECULAR DO HERBICIDA HEXAZINONA	20
FIGURA 1.3: PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL COM DUAS VARIÁVEIS, SENDO (●) PLANEJAMENTO FATORIAL, (★) PONTOS AXIAIS E (○) PONTO CENTRAL.....	37
FIGURA 3.1: REATOR FOTOQUÍMICO UTILIZADO PARA AS DEGRADAÇÕES.....	44
FIGURA 4.1: ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO COMPOSTO COMERCIAL CONTENDO OS HERBICIDAS HEXAZINONA E DIURON, CONCENTRAÇÃO 50 MG L ⁻¹	53
FIGURA 4.2: CROMATOGRAMA DO COMPOSTO COMERCIAL CONTENDO OS HERBICIDAS HEXAZINONA E DIURON OBTIDO NO HPLC/UV, FASE MÓVEL: METANOL/ÁGUA 70:30, FASE ESTACIONÁRIA C-18 SUPELCOSIL, TEMPERATURA DO FORNO 40 °C, FLUXO 0,8 ML MIN ⁻¹ , E TEMPO DE CORRIDA DE 10 MINUTOS.....	54
FIGURA 4.3: CURVA DE CALIBRAÇÃO REFERENTE A HEXAZINONA NO HPLC/UV, REALIZADA COM O PADRÃO ANALÍTICO.....	55
FIGURA 4.4: CURVA DE CALIBRAÇÃO REFERENTE AO DIURON NO HPLC/UV, REALIZADA COM O PADRÃO ANALÍTICO.....	55
FIGURA 4.5: ESPECTRO DA LÂMPADA DE HG E DO COMPOSTO COMERCIAL DE CONCENTRAÇÃO 50 MG L ⁻¹	57
FIGURA 4.6: CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL NAS REAÇÕES DO COMPOSTO COMERCIAL. (A) UTILIZANDO SOMENTE AGITAÇÃO MAGNÉTICA – DEGRADAÇÃO VIA HIDRÓLISE; (B) COM A UTILIZAÇÃO DA LÂMPADA – DEGRADAÇÃO VIA FOTÓLISE.....	58
FIGURA 4.7: MONITORAMENTO VIA HPLC/UV DA CONCENTRAÇÃO DOS HERBICIDAS HEXAZINONA E DIURON, (A) DEGRADAÇÃO VIA HIDRÓLISE E (B) DEGRADAÇÃO VIA FOTÓLISE	59
FIGURA 4.8: CROMATOGRAMAS OBTIDOS ATRAVÉS DAS ANÁLISES DE HPLC/UV DURANTE A FOTÓLISE SIMULTÂNEA DO COMPOSTO COMERCIAL CONTENDO OS HERBICIDAS DIURON E HEXAZINONA	60
FIGURA 4.9: SUPERFÍCIE DE RESPOSTA CORRESPONDENTE A PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DO COT PARA AS VARIÁVEIS H ₂ O ₂ E pH NA DEGRADAÇÃO H ₂ O ₂ /UV.....	63
FIGURA 4.10: ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO COMPOSTO COMERCIAL CONTENDO OS HERBICIDAS HEXAZINONA E DIURON EM DIFERENTES VALORES DE pH, CONCENTRAÇÃO 20 MG L ⁻¹	66

FIGURA 4.11: RESULTADOS EMPÍRICOS OBTIDOS ATRAVÉS DO PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL, ONDE AS VARIÁVEIS INDEPENDENTES FORAM H_2O_2 (MMOL L^{-1}) E pH, ONDE - $\otimes$ - INDICA A MELHOR CONDIÇÃO.	67
FIGURA 4.12: PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE COT PARA O EXPERIMENTO COM H_2O_2 /UV (EXPERIMENTO 8-TABELA 4.2) E PARA O EXPERIMENTO VIA FOTÓLISE DURANTE O TEMPO DE EXPERIMENTO (30 MINUTOS).	68
FIGURA 4.13: CONCENTRAÇÃO REMANESCENTE DE H_2O_2 DURANTE O PROCESSO H_2O_2 /UV (EXPERIMENTO 8-TABELA 1).	69
FIGURA 4.14: CROMATOGRAMAS OBTIDOS ATRAVÉS DAS ANÁLISES DE HPLC/UV DURANTE A DEGRADAÇÃO SIMULTÂNEA DOS HERBICIDAS DIURON E DA HEXAZINONA PELO PROCESSO H_2O_2 /UV.	70
FIGURA 4.15: CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Cl^- E NO_3^- OBTIDA EMPÍRICAMENTE AO FINAL DO PROCESSO H_2O_2 /UV (EXPERIMENTO 8-TABELA 1) COMPARADA AO VALOR TEÓRICO DA OXIDAÇÃO COMPLETA DOS HERBICIDAS.	70
FIGURA 4.16: ESPECTRO DA LÂMPADA DE LUZ NEGRA E DO COMPOSTO FORMULADO (CONCENTRAÇÃO 50 MG L^{-1}).	72
FIGURA 4.17: GRÁFICO CORRESPONDENTE À SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DA PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DO COT PARA A DEGRADAÇÃO FOTO-FENTON.	76
FIGURA 4.18: EXPERIMENTOS REALIZADOS PARA O PLANEJAMENTO 1 ($\blacklozenge$) E PARA O PLANEJAMENTO 2 ($\blacklozenge$) VIA FOTO-FENTON.	78
FIGURA 4.19: REMOÇÃO DE COT (%) OBTIDA EM DIFERENTES TIPOS DE DOSAGEM DE H_2O_2	84
FIGURA 4.20: CONCENTRAÇÃO REMANESCENTE DE H_2O_2 DURANTE O EXPERIMENTO OTIMIZADO FOTO-FENTON.	85
FIGURA 4.21: PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE COT PARA O EXPERIMENTO OTIMIZADO VIA FOTO-FENTON.	85
FIGURA 4.22: CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Cl^- E NO_3^- OBTIDA EMPÍRICAMENTE AO FINAL DO PROCESSO FOTO-FENTON COMPARADA AO VALOR TEÓRICO DA OXIDAÇÃO COMPLETA DOS HERBICIDAS.	86
FIGURA 4.23: CROMATOGRAMAS OBTIDOS ATRAVÉS DAS ANÁLISES DE HPLC/UV DURANTE O EXPERIMENTO OTIMIZADO FOTO-FENTON PARA OS HERBICIDAS DIURON E HEXAZINONA.	87
FIGURA 4.24: ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO COMPOSTO FORMULADO DURANTE O EXPERIMENTO OTIMIZADO FOTO-FENTON PARA OS HERBICIDAS DIURON E HEXAZINONA.	88
FIGURA 4.25: CONCENTRAÇÃO DE Fe^{2+} REMANESCENTE DURANTE O EXPERIMENTO OTIMIZADO FOTO-FENTON.	89

FIGURA 7.1: CURVA DE CALIBRAÇÃO REFERENTE Á DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES RESIDUAIS DE Fe (II)	98
---	----

FIGURA 7.2: CURVA DE CALIBRAÇÃO REFERENTE Á DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES RESIDUAIS DE H ₂ O ₂	98
---	----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1. MATRIZ DE COEFICIENTES DE CONTRASTE PARA UM PLANEJAMENTO.....	36
TABELA 1.2: ANÁLISE DE VARIÂNCIA	40
TABELA 3.1: VALORES ADOTADOS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA A DEGRADAÇÃO VIA H_2O_2/UV	48
TABELA 3.2: VALORES ADOTADOS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA A DEGRADAÇÃO VIA FOTO-FENTON	49
TABELA 4.1: CONDIÇÃO INICIAL DO COMPOSTO FORMULADO COMERCIAL, CONTENDO OS HERBICIDAS HEXAZINONA E DIURON (SOLUÇÃO DE 100 mg L^{-1}).....	56
TABELA 4.2: DEGRADAÇÃO DO DIURON E DA HEXAZINONA VIA H_2O_2/UV UTILIZANDO PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL, ONDE O PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (x_1) E O PH (x_2) FORAM AS VARIÁVEIS INDEPENDENTES E A PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL A VARIÁVEL DEPENDENTE.....	62
TABELA 4.3: ANALISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) EM FUNÇÃO DA RESPOSTA OBSERVADA Y (REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL – COT).....	64
TABELA 4.4: CONCENTRAÇÃO DOS HERBICIDAS OBTIDA PELO HPLC E COT NO EXPERIMENTO VIA FOTÓLISE.	73
TABELA 4.5: PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL 1: DEGRADAÇÃO DO DIURON E DA HEXAZINONA VIA FOTO-FENTON, ONDE O H_2O_2 (x_1) E O Fe^{2+} (x_2) SÃO AS VARIÁVEIS INDEPENDENTES E A PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL É A RESPOSTA OBSERVADA.	74
TABELA 4.6: ANÁLISE DE VARIÂNCIA, ANOVA, EM FUNÇÃO DA RESPOSTA OBSERVADA Y (REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL – COT).....	75
TABELA 4.7: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA REGIÃO CONSIDERADA IDEAL PARA A DEGRADAÇÃO VIA FOTO-FENTON, PLANEJAMENTO 1.....	77
TABELA 4.8: PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL 2 VIA FOTO-FENTON, ONDE O H_2O_2 (x_1) E O Fe^{2+} (x_2) FORAM AS VARIÁVEIS INDEPENDENTES E A PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL FOI A RESPOSTA OBSERVADA.	78
TABELA 4.9: PLANEJAMENTO 2, ANÁLISE DE VARIÂNCIA, ANOVA, EM FUNÇÃO DA RESPOSTA OBSERVADA Y (REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL – COT).....	79
TABELA 4.10: PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL 3 VIA FOTO-FENTON, ONDE O H_2O_2 (x_1) E O Fe^{2+} (x_2) SÃO AS VARIÁVEIS INDEPENDENTES E A PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL É A RESPOSTA OBSERVADA.....	81
TABELA 4.11: PLANEJAMENTO 3, ANÁLISE DE VARIÂNCIA, ANOVA, EM FUNÇÃO DA RESPOSTA OBSERVADA Y (REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL – COT).....	82

TABELA 7.1: CONCENTRAÇÃO DE COT NO PLANEJAMENTO VIA H_2O_2/UV	99
TABELA 7.2: CONCENTRAÇÃO DE COT NO PLANEJAMENTO 1 VIA FOTO-FENTON.	99
TABELA 7.3: CONCENTRAÇÃO DE COT NO PLANEJAMENTO 2 VIA FOTO-FENTON	100
TABELA 7.4: CONCENTRAÇÃO DE COT NO PLANEJAMENTO 3 VIA FOTO-FENTON	100
TABELA 7.5: CONCENTRAÇÕES DOS HERBICIDAS HEXAZINONA E DIURON EM $MG L^{-1}$ PARA OS EXPERIMENTOS DO PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL H_2O_2/UV . ONDE N. D. INDICA COMPOSTO NÃO DETECTADO.	101
TABELA 7.6: CONCENTRAÇÕES DOS HERBICIDAS HEXAZINONA E DIURON EM $MG L^{-1}$ PARA OS EXPERIMENTOS DO PLANEJAMENTO 1 COMPOSTO CENTRAL VIA FOTO- FENTON. ONDE N. D. INDICA COMPOSTO NÃO DETECTADO.	102
TABELA 7.7: CONCENTRAÇÕES DOS HERBICIDAS HEXAZINONA E DIURON EM $MG L^{-1}$ PARA OS EXPERIMENTOS DO PLANEJAMENTO 2 COMPOSTO CENTRAL VIA FOTO- FENTON. ONDE N. D. INDICA COMPOSTO NÃO DETECTADO.	103
TABELA 7.8: CONCENTRAÇÕES DOS HERBICIDAS HEXAZINONA E DIURON EM $MG L^{-1}$ PARA OS EXPERIMENTOS DO PLANEJAMENTO 3 COMPOSTO CENTRAL VIA FOTO- FENTON. ONDE N. D. INDICA COMPOSTO NÃO DETECTADO.	104
TABELA 7.9: CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 EM $MG L^{-1}$ REMANESCENTE PARA OS EXPERIMENTOS DURANTE O PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL VIA H_2O_2/UV . ONDE N. D INDICA H_2O_2 NÃO DETECTADO.	105
TABELA 7.10: CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 EM $MG L^{-1}$ REMANESCENTE PARA OS EXPERIMENTOS DURANTE O PLANEJAMENTO 1 COMPOSTO CENTRAL VIA FOTO-FENTON. ONDE N. D INDICA H_2O_2 NÃO DETECTADO.	105
TABELA 7.11: CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 EM $MG L^{-1}$ REMANESCENTE PARA OS EXPERIMENTOS DURANTE O PLANEJAMENTO 2 COMPOSTO CENTRAL VIA FOTO-FENTON.	106
TABELA 7.12: CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 EM $MG L^{-1}$ REMANESCENTE PARA OS EXPERIMENTOS DURANTE O PLANEJAMENTO 3 COMPOSTO CENTRAL VIA FOTO-FENTON.	106

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

HPLC	High Performance Liquid Chromatography
COT	Carbono Orgânico Total
CI	Cromatografia de Íons
EPA	Environmental Protection Agency
DDT	Dicloro-Difenil-Tricloroetano
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
DL50	Dose letal capaz de matar 50% de uma população em teste
3,4-DCA	3,4-dicloroanilina
POA	Processos Oxidativos Avançados
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
UV	Ultra-violeta
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
Δ	Calor
xi	Valor codificado do planejamento
Zi	Valor experimental do nível
$\bar{Z}$	Valor médio entre os níveis positivo e negativo
$\hat{Y}$	Vetor das respostas estimadas
σ	Variância
V(b)	Variância dos elementos de b
Sbi	Erros padrões
ANOVA	Análise de Variância

SQ_{reg}	Soma quadrática da regressão
SQ_{res}	Soma quadrática dos resíduos
SQ_{total}	Soma quadrática da variação total
SQ_{ep}	Soma quadrática do erro puro
SQ_{faj}	Soma quadrática da falta de ajuste
MQ	Média quadrática
Teste F	Distribuição de Fischer
PTFE	Politetrafluoretileno

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
1.1	<i>Agrotóxicos</i>	18
1.1.1	Diuron	19
1.1.2	Hexazinona	20
1.1.3	Toxicidade dos Herbicidas Diuron e Hexazinona	21
1.1.4	Meios de Contaminação	22
1.2	<i>Tratamentos Químicos para Poluentes em Meio Aquoso</i>	25
1.2.1	Processos Oxidativos Avançados (POA)	26
1.2.2	Sistemas Heterogêneos e Homogêneos	27
1.2.3	Degradação via H_2O_2 /UV.....	28
1.2.4	Degradação via Fenton - H_2O_2 /Fe (II)	30
1.2.5	Degradação via Foto-Fenton - H_2O_2 /Fe (II)/UV	32
1.2.6	Degradações de Agrotóxicos Empregando POA	33
1.3	<i>Quimiometria e Planejamento Experimental</i>	35
1.3.1	Planejamento Composto Central.....	36
1.3.2	Superfície de Resposta.....	38
1.3.3	Estimativa de Erros	39
1.3.4	ANOVA	39
2.	OBJETIVOS	42
3.	METODOLOGIA.....	43
3.1	<i>Reagentes e Soluções.....</i>	43
3.2	<i>Reator Químico</i>	43
3.3	<i>Procedimento Experimental</i>	44
3.3.1	Procedimentos Comuns.....	44
3.3.1.1.	Preparo da solução contendo os herbicidas hexazinona e diuron	44
3.3.1.2.	Adição de peróxido de hidrogênio e controle de temperatura	45
3.3.1.3.	Ajuste do pH.....	45
3.3.1.4.	Curvas analíticas.....	45
3.3.1.5.	Caracterização das Lâmpadas	46
3.3.1.6.	Adição de $NaHSO_3$	46
3.3.1.7.	Planejamento Experimental.....	46

3.3.2	Degradações dos Herbicidas Hexazinona e Diuron	48
3.3.2.1.	Degradação via H_2O_2 /UV	48
3.3.2.2.	Degradação via foto-Fenton	49
3.3.3	Monitoramento	49
3.3.3.1.	Cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC/UV	49
3.3.3.2.	Cromatografia de íons - IC.....	50
3.3.3.3.	Carbono Orgânico Total – COT.....	51
3.3.3.4.	Espectroscopia na região Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	51
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1	<i>Avaliação do Método Cromatográfico</i>	53
4.2	<i>Degradação dos Herbicidas Hexazinona e Diuron</i>	56
4.2.1	Degradação dos Herbicidas Hexazinona e Diuron via H_2O_2 /UV.....	56
4.2.1.1.	Avaliação das Condições de Degradação	56
4.2.1.2.	Planejamento Composto Central para a Degradação via H_2O_2 /UV	61
4.2.1.3.	Avaliação do Experimento Otimizado para Degradação via H_2O_2 /UV	68
4.2.2	Degradação dos Herbicidas Hexazinona e Diuron via Foto-Fenton.....	72
4.2.2.1.	Avaliação das Condições de Degradação	72
4.2.2.2.	Planejamento Composto Central para a Degradação via foto-Fenton	73
4.2.2.3.	Avaliação do Experimento Otimizado para a Degradação via Foto-Fenton	83
5.	CONCLUSÕES.....	90
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
7.	APÊNDICE	98

1. INTRODUÇÃO

Efluentes contaminados com agroquímicos, tais como defensivos agrícolas, constituem uma grande preocupação ambiental, pois muitos apresentam elevada toxicidade. Os agrotóxicos, geralmente são persistentes em longo prazo, altamente móveis no ambiente e alguns deles possuem propriedades carcinogênicas e mutagênicas [1].

A dispersão dos mesmos depende diretamente da solubilidade e do tipo de aplicação a que são destinados. No Brasil, a hexazinona e o diuron são relatados na literatura em concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a mg L^{-1} , como poluentes aquáticos. Quando dispersos, a biodegradação desses agrotóxicos pode gerar intermediários mais tóxicos, afetando os ciclos biológicos. Em humanos, podem causar danos ao sistema respiratório e gastrointestinal, câncer e problemas no desenvolvimento fetal [2].

Nesse contexto, métodos físico-químicos são largamente utilizados para reduzir a carga orgânica e garantir a despoluição em tratamentos de água e efluentes domésticos e industriais, no entanto, esses processos apenas transferem os poluentes de fase, sem degradá-los. Além disso, não garantem a remoção de compostos de baixa concentração ou recalcitrantes [3].

Diante dessa problemática, pesquisas têm sido desenvolvidas a fim de encontrar alternativas para a degradação de agrotóxicos em meio aquoso, objetivando a remoção e/ou mineralização. O desenvolvimento de tecnologias nessa área torna possível a inclusão de processos adicionais aos métodos existentes [3].

Os processos oxidativos avançados (POA) são uma excelente solução para esse enfoque, pois geram a degradação de agrotóxicos em meios aquosos. A formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) é a etapa principal, o seu alto poder oxidante e tempo de vida curto tornam possíveis a oxidação de compostos orgânicos [4]. Dentre os POA, podem-se destacar os processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e foto-Fenton, amplamente conhecidos e utilizados.

A degradação via $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ocorre basicamente pela clivagem da molécula de H_2O_2 a qual é acelerada pela fotólise no UV, formando radicais hidroxila. Este processo é dependente da concentração de H_2O_2 do meio e também do pH do meio reacional [5].

Nas reações via foto-Fenton a produção de $\cdot\text{OH}$ se dá pela clivagem das moléculas de H_2O_2 através da catálise pelo íon Fe (II) . A utilização de irradiação UV-Vis contribui expressivamente para a maior produção dos radicais, que consequentemente aumenta a taxa de degradação dos compostos orgânicos [5].

A eficiência desses processos pode ser melhorada através da utilização de ferramentas estatísticas, possibilitando a otimização das variáveis. Os planejamentos experimentais podem melhorar significativamente a eficiência nas degradações, avaliando os efeitos das variáveis e das prováveis interações que afetam o sistema.

Considerando os aspectos descritos, no presente trabalho foram investigados os sistemas de degradação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e foto-Fenton, e a influência das variáveis através de planejamentos experimentais. Para tanto, foram avaliadas concentrações de reagentes, e possíveis interações envolvidas na degradação conjunta dos herbicidas hexazinona e diuron. Embora estes compostos tenham grande representatividade na agricultura, existem poucos trabalhos abordando a degradação simultânea dos mesmos.

1.1 Agrotóxicos

A população humana atingiu recentemente um recorde histórico, ultrapassando 7 bilhões de pessoas no planeta Terra, isso apenas 12 anos depois de se atingir 6 bilhões [6]. Esse crescimento acelerado tem feito com que a produção de alimentos aumente substancialmente e para suprir essa demanda, a agricultura tem utilizado grandes quantidades de insumos agrícolas.

Nesse contexto, o desenvolvimento de agrotóxicos tem focado principalmente na eficiência, apresentando capacidade de eliminar, controlar ou prevenir a ação de espécies indesejáveis como, bactérias, insetos, roedores, fungos e ervas daninhas sobre a cultura de interesse [7]. Portanto, compostos com essas características são intensamente usados na agricultura.

No Brasil, o uso de agrotóxicos organossintéticos iniciou-se na década de 40 com a chegada das primeiras amostras de dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) utilizadas no combate a insetos [8]. A partir de então, o consumo destes compostos tem aumentado progressivamente no país; desde 2008 o Brasil lidera o mercado mundial de agrotóxicos. Somente em 2010 o setor movimentou cerca de US\$ 7,3 bilhões no mercado nacional, representando 19% do mercado mundial [9].

Atualmente quase todas as culturas fazem uso intensivo de agrotóxicos. Destacam-se as classes de inseticidas utilizadas no controle de insetos, herbicidas no controle de ervas daninhas, fungicidas no controle de fungos e bactericidas usados no controle de bactérias

nocivas ao plantio [7]. Do total de agrotóxicos utilizados na safra de 2011 no Brasil 45% são representados pelos herbicidas, seguidos por fungicidas com 14% e inseticidas com 12% [10].

O cultivo da cana-de-açúcar, por exemplo, demanda grande quantidade de agrotóxicos, sobressaindo a classe dos herbicidas que é a mais utilizada. Nesse cenário o Brasil apresenta-se em destaque, pois é o principal produtor mundo de cana-de-açúcar. Só no estado de São Paulo a área utilizada atualmente ocupa aproximadamente 4,4 milhões de hectares que o torna o principal produtor do país, representando cerca 52,6% da produção total. O cultivo é direcionado para atender a produção de açúcar, álcool combustível e também biodiesel [11].

Dentre vários herbicidas utilizados para essa cultura destacam-se a hexazinona e diuron, por se tratarem dos compostos mais utilizados. A forma de aplicação, geralmente, é feita empregando-se formulações mistas, ou seja, contendo ambos, o que acaba garantindo melhor desempenho no controle de plantas daninhas. O diuron apresenta modo de atuação diferenciado quanto à hexazinona, é absorvido principalmente via radicular, mas também via foliar e com translocação apoplástica (via xilema). A hexazinona possui absorção via radicular e foliar, com translocação simplástica (via floema) e também apoplástica. [7,12]. A seguir serão reportadas algumas características pertinentes a estes dois compostos.

1.1.1 Diuron

O diuron é um herbicida da família das fenilamidas e subclasse das fenilureas, apresenta fórmula [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia] segundo as normas da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), a fórmula condensada é $C_9H_8Cl_2N_2O$ e solubilidade em água a 25 °C de 42 mg L⁻¹, a estrutura molecular está apresentada na Figura 1.1. É aplicado em plantações de cana-de-açúcar em pós-plantio e pré e pós-emergência de ervas daninhas, inibindo a fotossíntese através do impedimento da produção de oxigênio pelo bloqueio da transferência de elétrons [13].

Figura 1.1: Estrutura molecular do herbicida Diuron

Segundo a agência de proteção ambiental norte-americana EPA (Environmental Protection Agency) o diuron é classificado como Tipo III, tóxico e pouco perigoso [14], enquanto que a Comissão Europeia classifica-o como substância prioritariamente perigosa [15]. No Brasil a comercialização do composto é permitida, contudo, a resolução ambiental vigente não apresenta texto específico quanto à toxicidade e concentrações máximas toleráveis de diuron [16]. Porém a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), a qual é o órgão brasileiro responsável pela segurança sanitária de produtos, classifica-o quanto a sua toxicidade como Classe III, medianamente tóxico, onde seu princípio ativo apresenta persistência média no ambiente [17].

1.1.2 Hexazinona

A hexazinona também é um herbicida, porém da família das triazinas, apresenta fórmula química condensada $C_{12}H_{20}N_4O_2$ e solubilidade em água a 25 °C de 33 mg L⁻¹; apresenta fórmula [3-ciclohexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5-triazina-2,4-(1H,3H) diona] segundo as normas da IUPAC (Figura 1.2). Largamente empregada no controle de ervas daninhas, gramíneas e arvoredos, na região sudeste do Brasil a principal aplicação tem sido para o cultivo da cana-de-açúcar. A função é inibir a fotossíntese através de uma ligação com a proteína fotossintetizante, bloqueando a cadeia transportadora de elétrons [18].

Figura 1.2. Estrutura molecular do herbicida Hexazinona

Como o diuron, a hexazinona é classificada quanto a toxicidade como Classe III segundo a ANVISA [17]. Para agência ambiental norte-americana, EPA, não há valores quantificáveis e significativos que possam causar riscos, não classificando-a por exemplo quanto a potencialidade cancerígena em humanos [19].

Dessa forma, considerando o fato da hexazinona e diuron apresentarem solubilidades consideráveis em meio aquoso e serem aplicados na maioria das vezes combinados, torna-se relevante avaliar os riscos que estes compostos podem apresentar para o meio ambiente. Sendo assim, na revisão a seguir serão mostrados os níveis de contaminação existentes, além de efeitos e comportamentos em seres humanos, fauna e flora.

1.1.3 Toxicidade dos Herbicidas Diuron e Hexazinona

Apesar de o diuron apresentar classificação toxicológica média (Classe III), pode ser absorvido via respiratória e gastrointestinal nos seres humanos, sendo metabolizado em algumas horas por hidroxilação e N-dealquilação [14]. Quanto à exposição em níveis elevados, pode ocasionar danos ao sistema nervoso central [13].

Em ratos, pesquisas mostram que a dose capaz de matar 50% dos indivíduos de uma população teste - DL50 – via oral pode chegar a 3,4 g kg⁻¹ e via dérmica acima de 2 g kg⁻¹. Além disso, ratos expostos continuamente ao diuron podem levar a problemas cancerígenos, teratogênicos e mutagênicos, contudo, não é possível indicar níveis mínimos aceitáveis de exposição [13].

Em água, devido à solubilidade, o diuron pode acabar contaminando organismos aquáticos. Em estudo realizado por Bouilly et al [20], ostras da espécie *Crassostrea gigas* foram expostas a baixas concentrações de diuron (300 ng L⁻¹), em um período de 11 semanas, ocasionando alteração gênica (aneuploidia) transmitida à futuras gerações [20].

Em peixes (*Danio rerio*), concentrações de determinado composto comercial próximo a 50 mg L⁻¹ contendo os herbicidas hexazinona e diuron mostraram-se tóxicas. O principal efeito relatado foi hipoatividade, como por exemplo, perda na mobilidade [21].

Visto a facilidade de intoxicação relatada anteriormente, Giacomazzi et al ressaltam que apesar de existirem vários estudos reportando a toxicidade no meio ambiente, estes compostos podem ser convertidos em outros ainda mais tóxicos [22]. O diuron especificamente pode levar a formação, dentre outros, do composto 3,4-DCA (3,4-

dicloroanilina), o qual apresenta toxicidade superior, sendo facilmente lixiviado e bioacumulado [23].

No tocante a hexazinona, uma das primeiras pesquisas realizadas relatando a toxicidade aguda e ambiental foi descrita por Kennedy et al [24]. Neste estudo, ficou demonstrado que o composto não é particularmente tóxico quando administrado em doses únicas, ou em quantidades pequenas com maneiras diferentes de exposição. Em ratos, concentrações próximas a 200 mg L⁻¹ de hexazinona não apresentaram riscos potenciais para câncer [24].

Para humanos, a toxicidade é relativamente baixa, provoca irritação nos olhos, nariz e garganta, porém pode ser tóxica tanto para flora quanto para fauna. Para animais de pequeno porte, como ratos, a DL50 encontrada foi em torno de 1,5 g kg⁻¹. Exposições a altas doses de hexazinona podem gerar subprodutos que sejam mais tóxicos que o próprio composto de origem [25].

Em águas superficiais, a hexazinona é tóxica para produtores primários, os quais são a base da cadeia alimentar para peixes e outros animais, reduzindo sua disponibilidade de alimento [26]. Em ensaios de toxicidade, realizados utilizando três microalgas tropicais (*Navicula sp.* e *Cylindrotheca closterium* (Ochrophyta) e *Nephroselms pyriformis* (Chlorophyta)), o diuron e a hexazinona foram considerados os herbicidas mais tóxicos entre os estudados [27].

A contaminação por estes herbicidas ocorre por meios variados de contaminação, através do solo, ar e água, podendo causar problemas nos mais variados tipos de ecossistemas. Ou seja, existe um risco potencial para o meio ambiente e para os humanos, o que torna importante a avaliação do possível quadro de contaminação.

1.1.4 Meios de Contaminação

A quantidade destes herbicidas que realmente atuam na planta é extremamente pequena se comparada à quantidade aplicada. Estudos apontam que menos de 1% dos agrotóxicos efetivamente alcançam o objetivo, sendo o restante perdido através de meios variáveis de dispersão para o ambiente [1].

A forma de dispersão é dependente do tipo de aplicação, quando esta ocorre via aérea as perdas são altas, perto de 50% do agrotóxico acaba sendo disperso para fora da área alvo.

Com o uso de pulverização, a dispersão é menor, mas ainda assim significativa, em torno de 10 a 30% são perdidos [1].

Condições sazonais também podem favorecer a dispersão, perdas podem chegar a 2% através de chuvas pelo escoamento superficial do solo. Por lixiviação, a fração removida é comparativamente menor, e perdas por volatilização podem chegar a até 80%, mesmo após alguns dias de aplicação [28].

A disposição final inadequada de embalagens e utensílios agrícolas, por exemplo, bem como águas de lavagem desses materiais, também podem dispersar agrotóxicos em corpos d'água, vindo a contaminar rios e efluentes [29]. Esse cenário é atual, mesmo havendo recomendações técnicas para o descarte adequado dos produtos.

Dessa forma, é evidente que a água é o grande dispersor de agrotóxicos para o ambiente, podendo ocorrer via escoamento superficial ou lixiviação. O escoamento superficial pode contribuir para a poluição das águas superficiais, e a lixiviação à contaminação das águas subterrâneas. No entanto, devido ao ciclo hidrológico, águas superficiais podem recarregar águas subterrâneas ou serem alimentadas por elas. Com isso, a contaminação por agrotóxicos em corpos hídricos é interconectada, poluindo tanto um meio quanto o outro [30].

A contaminação depende fundamentalmente da solubilidade do composto em água, além de outras propriedades físicas, tais como taxa de drenagem e profundidade do lençol freático. Quando solúveis, os agrotóxicos podem prontamente ser lixiviados, mesmo durante as primeiras precipitações, contaminando águas subterrâneas [28,30].

Como a solubilidade do diuron e hexazinona em água é alta, 42 e 33 mg L⁻¹ a 25 °C respectivamente, a contaminação torna-se rápida e fácil [14,19]. Processos de lixiviação e percolação do solo acabam tornando seu potencial poluidor ainda maior. Nesse sentido, vários trabalhos têm reportado a presença destes em contaminações de solos e águas em várias regiões do país e do mundo.

Concentrações de diuron na ordem de 500 µg L⁻¹ foram encontradas em águas subterrâneas próximas a plantações de plantio direto e arado no sul da França. Segundo os autores a contaminação ocorreu devido às condições climáticas, onde a maior parte do herbicida aplicado infiltrou-se através do solo [31].

No Brasil concentrações de diuron superiores a 7 mg L⁻¹ foram detectados em áreas de recarga do aquífero Guarani. Esse resultado, segundo os autores, confirmou a vulnerabilidade das águas subterrâneas e necessidade de um monitoramento intensificado dos poços localizados em zona de recarga e próximos a áreas agrícolas [32].

Em Ribeirão Preto – SP os poços de abastecimentos da cidade acabaram revelando concentrações de hexazinona e diuron na ordem de $0,26 \text{ mg L}^{-1}$ e $7,12 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente. Estes poços encontravam-se próximos a plantações de cana-de-açúcar [33].

Na China, amostras de sedimentos localizados próximos à cidade de Xinyi, na região central do país foram monitoradas, encontrando concentrações de hexazinona próximas a $0,22 \text{ ng g}^{-1}$ [34]. Nos EUA, estado da Califórnia, herbicidas aplicados em solo foram carregados após as primeiras chuvas, contaminando lagoas, águas subterrâneas e poços de abastecimento. Nas lagoas foram encontradas concentrações de diuron e hexazinona iguais a $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente [35].

Quanto à persistência, o diuron no solo pode variar de moderada à alta, apresentando tempo de meia vida em geral de 90 dias, embora isso seja muito relativo à concentração de matéria orgânica presente [23]. Em monitoramentos de solos agrícolas realizado por Louchart et al [31], por exemplo, foram encontradas $4,12 \text{ g ha}^{-1}$ de diuron após a aplicação no solo. Porém, parte do composto foi perdido por lixiviação, sendo detectado posteriormente nos lençóis freáticos em concentrações acima de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e estáveis por um período de 8 meses.

Louchart et al [31] confirmaram a perspectiva de perdas do diuron ao avaliar o escoamento superficial de água em solo. Notou-se que mais 60% do diuron aplicado foi disperso em decorrência de chuvas, contaminando possivelmente águas de subsolo.

Para a hexazinona, o tempo de meia vida em água é de aproximadamente 60 dias, apresentando persistência moderada. Somado com a alta solubilidade torna-a susceptível à contaminações decorrentes de percolação e lixiviação [36]. Pang et al [37] estudaram o comportamento da hexazinona em águas subterrâneas e aquíferos determinando o tempo de meia-vida variável entre 84 e 134 dias, para águas subterrâneas e aquíferos, respectivamente.

Sendo assim, é sabida que a contaminação por agrotóxicos em corpos aquáticos se faz presente e é decorrente do atual manejo na agricultura. A possibilidade de exposição e interação com o homem e o meio ambiente pode acarretar em problemas de saúde pública, devido a concentração expressiva, toxicidade e bioacumulação.

Os herbicidas hexazinona e diuron, intensamente utilizados em plantações canavieiras, são potencialmente perigosos, pois apresentam características físico-químicas e interações bióticas que podem acabar gerando riscos à saúde. O contato com os mesmos pode ocorrer através de águas contaminadas, como por exemplo, fontes de abastecimento da população.

Dessa maneira torna-se necessária a remoção dos mesmos em tratamento de água e efluentes, evitando que malefícios devido à exposição tomem grandes proporções. Os métodos convencionais atualmente utilizados, como floculação e decantação, por exemplo, reduzem expressivamente grande parte dos poluentes, porém não conseguem atuar com eficácia na remoção de vários poluentes, uma vez que muitos compostos são recalcitrantes, ou seja, de difícil degradação [38].

Nesse sentido, pesquisas têm buscado alternativas aos tratamentos existentes, procurando somar ou mesmo incluir novos processos. Em todo caso, o objetivo desses trabalhos é a remoção e/ou degradação e mineralização dos compostos, o que implica na remoção de subprodutos.

Mesmo havendo muitos estudos nessa área, não existe consenso geral entre qual método de degradação/remoção pode ser empregado com maior eficiência. Sendo assim, torna-se relevante avaliar quais tipos de tratamentos existem e como são aplicados para degradação de compostos orgânicos poluentes. No próximo tópico são discutidos alguns tipos de métodos existentes.

1.2 Tratamentos Químicos para Poluentes em Meio Aquoso

Os tratamentos para água e efluentes utilizados atualmente variam muito em relação à eficiência, custo e sustentabilidade. Dentre eles destacam-se o tratamento biológico e os processos físico-químicos, promovendo a oxidação e/ou remoção dos contaminantes [39].

O tratamento biológico apresenta baixo custo e versatilidade na oxidação, garantindo decomposição de compostos orgânicos. Porém o tempo é um dos fatores limitantes, requerendo muitas vezes longos períodos para que efluentes atinjam padrões definidos, dependendo da complexidade das moléculas dos contaminantes. Além disso, alguns poluentes são tóxicos para microrganismos, tornando-os refratários ao método biológico [39].

Os tratamentos físico-químicos, na grande maioria, baseiam-se na separação física das fases e, apesar de serem largamente utilizados, os contaminantes não são degradados, sendo apenas transferidos do meio em que se encontram. Dentre eles destacam-se a coagulação, decantação, precipitação, floculação, sedimentação, filtração, ultrafiltração, osmose reversa e extração [38].

Outros tipos de tratamentos utilizados são os métodos oxidativos convencionais. Dentre eles, o método mais utilizado e conhecido é a incineração, indicado principalmente

para a eliminação de resíduos sólidos. Nesse sentido, a principal desvantagem do método é a incineração de resíduos aquosos, pois são necessárias altíssimas temperaturas para vaporização (acima de 850 °C) além do grande dispêndio de energia. Outra desvantagem é a possibilidade de formação de compostos que sejam ainda mais tóxicos, como dioxinas e furanos [40,41].

Grande parte dos tratamentos convencionais são questionáveis quanto a sustentabilidade ambiental, pois o processo é baseado apenas na transferência dos contaminantes de fase, sem deixá-los inertes ou ainda, gerando compostos que sejam mais tóxicos [40].

Além disso, os processos convencionais para tratamento de água e efluentes industriais, muitas vezes, são incapazes de eliminar completamente os compostos recalcitrantes, como no caso dos agrotóxicos [42]. Sendo assim, a introdução de tecnologias avançadas pode ser uma alternativa. Entre as diferentes opções, destacam-se os processos oxidativos avançados (POA), os quais são promissores para a degradação de compostos orgânicos complexos em meio aquoso.

1.2.1 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os processos oxidativos avançados vêm ganhando cada vez mais destaque, muitos compostos orgânicos podem ser degradados, indiferente da resistência e da presença de outras substâncias. Os estudos podem envolver fase aquosa, gasosa ou adsorção em matriz sólida, ou seja, são processos que apresentam ampla gama de aplicações [38].

Uma das vantagens desse tipo de tratamento é a conversão dos compostos de origem em compostos inertes, como dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. Dessa forma, podem gerar a completa oxidação sem formação de intermediários e/ou subprodutos, na maioria dos casos. O que difere de muitos dos tratamentos convencionais, em que não há a degradação dos compostos originais [41,43].

A produção de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) é a etapa fundamental de muitos tratamentos que empregam o POA, tornando possível a degradação dos compostos. O forte poder oxidante do $\cdot\text{OH}$ (2,8 V vs EPH - Eletrodo Padrão de Hidrogênio) com tempo de meia vida curto, permite em muitos casos a completa mineralização dos poluentes. A geração pode ser proveniente de oxidantes como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ou ainda semicondutores como dióxido de titânio (TiO_2) ou irradiação ultra violeta (UV) [43,44].

A utilização dos radicais hidroxila pode ser feito em processos de pré ou pós-tratamento, possibilitando que este seja utilizado *in situ*. Mesmo em casos de compostos com baixas concentrações, caracterizados como potencialmente perigosos e pseudopersistentes, como fármacos e agrotóxicos, os POA conseguem apresentar alta eficiência de degradação, devido a cinética elevada de reação [45].

1.2.2 Sistemas Heterogêneos e Homogêneos

Os POA podem ser divididos em dois tipos, sistemas homogêneos e heterogêneos. Para os sistemas heterogêneos, as reações são desencadeadas utilizando semicondutor, o qual catalisa as reações. A ativação do semicondutor ocorre através da irradiação de luz solar ou artificial [39,46].

Os semicondutores apresentam duas regiões energéticas, a chamada banda de valência (BV) a qual é de mais baixa energia, onde os elétrons não possuem movimento e a banda de condução (BC), sendo esta de mais alta energia, onde os elétrons podem movimentar-se. A região entre as duas bandas é chamada de *bandgap*, uma absorção de fótons acima do valor da *bandgap* promove a excitação do elétron da banda de menor para a banda de maior energia [46].

A promoção do elétron com a concomitante geração de uma lacuna (h^+) na banda de valência pode fornecer potenciais muito positivos. Estes potenciais por sua vez, podem ser suficientes para a geração de radicais hidroxila, a partir de moléculas como H_2O ou OH^- , por exemplo, adsorvidas no semicondutor. Posteriormente os radicais formados poderão oxidar os compostos orgânicos do meio [47,48].

Os mecanismos referentes à fotocatalise heterogênea utilizando como semicondutor TiO_2 são apresentados nas etapas a seguir [38]:

Etapa 1: Excitação do semicondutor

Etapa 2: Geração de radicais $\cdot OH$

Etapa 3: Recombinação do par elétron/lacuna

A eficiência do processo depende da competição entre a retirada do elétron da superfície do semicondutor e a recombinação do par elétron/lacuna que resultará em liberação de calor (Etapa 3) [41,47,48].

Para sistemas homogêneos não há catalisadores na forma sólida e a degradação do poluente orgânico pode ocorrer através de duas maneiras. A primeira é através da fotólise com ultravioleta (UV), nesse caso a irradiação direta da luz UV no poluente é a responsável pela degradação [49]. O processo apresenta baixa eficiência se comparado com outras técnicas de oxidação [50].

A segunda maneira de degradação via sistemas homogêneos é feita utilizando fortes agentes oxidantes, os quais fornecerão o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). O H_2O_2 pode ser utilizado, por exemplo, iniciando os mecanismos de reação pela quebra da molécula (Reação 5), formando dois $\cdot\text{OH}$. Para aumentar o potencial de oxidação e consequentemente a geração de radical hidroxila, faz-se o uso de outros agentes químicos e físicos, como íons Fe^{+2} e irradiação UV, por exemplo [50 - 52].

Dependendo da concentração de H_2O_2 no meio reacional pode ocorrer a reação inversa, a recombinação desses radicais (Reação 6), ou seja, a segunda etapa desfavorece as reações para degradação. Dessa forma, o sistema deve ser estudado especificamente, para que se encontrem as melhores condições de H_2O_2 .

A seguir são discutidos alguns processos oxidativos avançados, via sistemas homogêneos que utilizam oxidantes para a geração de radicais $\cdot\text{OH}$ [44,52,53].

1.2.3 Degradação via $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

A degradação via $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, parte da proposta deste trabalho, mostra-se como uma alternativa para a remoção de moléculas resistentes e persistentes em água que não

conseguem ser degradados através de tratamentos convencionais. Quando o processo de degradação via peróxido de hidrogênio é combinado com o ultravioleta, a eficiência torna-se muito maior do que quando usados separadamente, pois a geração de radicais hidroxilas é substancialmente maior [38,44].

Dentre as vantagens para a utilização do H_2O_2 destacam-se: estabilidade térmica, solubilidade elevada em água, fácil armazenamento, disponibilidade comercial, baixo capital de investimento e a não geração de subprodutos como halogenados ou íons bromatos. Além disso, o H_2O_2 apresenta forte poder oxidante, com potenciais 1,8 V e 0,8 V vs EPH, para os pH 0 e 14, respectivamente [44].

A clivagem da molécula de H_2O_2 (Reação 7) ocorre pela fotólise no UV, sendo dependente do pH que se encontra a solução. O tempo de vida curto dos radicais hidroxila associados ao alto potencial de oxidação torna possível a oxidação de compostos orgânicos (Reação 8), gerando mais radicais. Os radicais orgânicos podem formar novamente $\cdot\text{OH}$ (Reação 9) ou prosseguir as reações, podendo ser mineralizados a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos [41,44,48].

Os processos via $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ utilizam geralmente lâmpadas de mercúrio de baixa e média pressão como fonte de irradiação, apresentando emissão principalmente no comprimento de onda próximo a 254 nm. Quando H_2O_2 é irradiado com comprimentos de onda inferiores a 365 nm ocorre a quebra homolítica da molécula (Reação 7), podendo gerar posteriormente outros radicais com poder oxidante menor ou ainda recombinação destes durante o processo (Reações 11, 12 e 13) [48].

Fatores internos como pH, temperatura e concentração de H_2O_2 são determinantes para que as reações descritas anteriormente não sejam interferentes, evitando a retardação da cinética de degradação. Temperaturas elevadas e pH muito básicos, por exemplo, podem acabar degradando o peróxido de hidrogênio (Reação 14). Dessa maneira, torna-se importante investigar os fatores que afetam diretamente a velocidade de degradação, garantindo eficiência e economia de reagentes [48].

A eficiência do processo pode ser melhorada realizando, por exemplo, a filtração da solução, o que evitaria a inibição da fotocatalise devido a presença de sólidos suspensos. A concentração de H_2O_2 também pode ser estudada, nesse caso deve-se utiliza-la em quantidades adequadas, para que não se torne residual, representando gastos desnecessários [44].

1.2.4 Degradação via Fenton - $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe (II)}$

Nas reações via Fenton a produção de radicais hidroxila se dá pela catálise do íon Fe (II), clivando a molécula de H_2O_2 . Como a reação necessita de prótons para ser iniciada, o processo ocorre em meio ácido (Reação 15) [38,42].

As reações radicalares geradas podem propagar as demais reações em cadeia (Reações 16 e 17), ou reagir com íon Fe (II), encerrando-as (Reação 18) [38,46].

O íon Fe (III) pode ainda reagir com H_2O_2 formando o íon Fe-OOH^{2+} (Reação 19), o qual se decompõe formando o radical $\text{HO}_2\cdot$ e o íon Fe (II) (Reação 20). Posteriormente os

radicais hidroperoxil podem continuar o ciclo das reações, reagindo com íons Fe (II) e Fe (III) (Reações 21 e 22) [38,41,54,55].

Os radicais orgânicos R formados na Reação 16 podem ser oxidados pelo íon Fe (III), reduzidos pelo íon Fe (II) ou ainda dimerizados (Reações 23 - 25) [41,46].

Nessa etapa ocorre a regeneração do íon Fe (II) (Reação 23), onde se encerra o ciclo catalítico do processo Fenton. Posteriormente os íons Fe (II) podem ser hidratados, reagindo com íons hidróxido para formar complexos de Fe (III), precipitando em pH de 3 a 7 (Reações 26 - 30) [55].

Essas reações são responsáveis pela coagulação dos reagentes de ferro. Dessa maneira, sólidos suspensos podem ser capturados e precipitados com os complexos de Fe (III), deixando íons Fe (III) indisponíveis para reações posteriores. Com isso, deve-se controlar o pH do meio, evitando que ocorra precipitação de compostos indesejáveis [38,40,46,55].

Cabe ressaltar que, os processos envolvendo Fenton, dependendo da concentração de ferro utilizada, necessitam de procedimento adicional, o qual é a remoção dos íons ferro e sais gerados, para que o efluente ou água possa ser utilizada [40].

1.2.5 Degradação via Foto-Fenton - $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe (II)}/\text{UV}$

A taxa de degradação de compostos orgânicos via Fenton pode ser acelerada pela irradiação UV-Vis, sendo denominada de foto-Fenton. Nesse caso a fotólise do H_2O_2 contribui para a produção de $\cdot\text{OH}$. Uma das reações que ocorre é a fotólise do complexo $[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]$ (Reação 31), gerando radical hidroxila e íon Fe (II) [54].

O complexo possui absorbância máxima na região do UV, essa reação facilita posteriormente a degradação dos compostos orgânicos. Pois, além da regeneração do íon Fe (II) há a formação dos radicais hidroxila, etapa fundamental na degradação [38,41,54].

Outra forma de geração de radicais hidroxila ocorre através da decomposição do H_2O_2 em meio ácido, oxidando o íon Fe (II) (Reação 32). Posteriormente os íons Fe (III) podem ser reduzidos formando novamente íons Fe (II) (Reações 33 e 34), provenientes de complexos com a água (Reações 35 - 37).

Sendo:

A partir dos complexos formados com a água, pode ocorrer posteriormente a fotólise dos íons Fe (III), gerando íons Fe (II) e radicais hidroxila, (Reações 38 e 39). Este ciclo

catalítico Fe(II)/Fe(III) também pode acabar oxidando os compostos orgânicos através dos $\cdot\text{OH}$ gerados (Reação 40) [55].

Outras vantagens no processo foto-Fenton, com a utilização de irradiação ultravioleta, são a fotólise direta dos compostos orgânicos e a geração de radicais hidroxila, provenientes da decomposição do peróxido de hidrogênio [54,56].

1.2.6 Degradações de Agrotóxicos Empregando POA

Vários Autores têm descrito a eficiência na degradação de agrotóxicos através de POA. Em muitos casos o objetivo é a mineralização completa ou parcial, a remoção de composto e/ou subprodutos, diminuição da toxicidade, dentre outros.

No trabalho de Jirkovsky et al [57], foi investigado a fotólise do diuron em meio aquoso em comprimentos de onda entre 254 e 300 nm. Pode-se observar que o composto, apesar de ser degradado, gerou diversos subprodutos ao final do processo, dependendo das condições e parâmetros estipulados no experimento.

No trabalho de Malato et al [53], realizou-se fotodegradação do herbicida diuron (30 mg L⁻¹) através da irradiação solar, chegando a 100% de eficiência na remoção do composto em 45 minutos de tratamento. Entretanto, somente após 3 horas de degradação pode-se garantir a mineralização.

Para Hincapié et al [49], os estudos via POA focaram a mineralização de vários agrotóxicos através da degradação via foto-Fenton, para tanto, a concentração de H₂O₂ foi mantida constante e a concentração de ferro foi variada (2 a 55 mg L⁻¹). Com essas condições, garantiu-se a completa mineralização dos compostos, gerando a desintoxicação do meio.

Em estudos via Fenton realizados por Cabrera et al [58], determinou-se as melhores condições de pH, ferro e H₂O₂ na degradação do herbicida diuron. A solução preparada do composto (10 mg L⁻¹) chegou a valores não detectáveis em apenas 10 minutos, mostrando a

eficiência e rapidez do sistema. Nesse caso o herbicida foi estudado isoladamente, não havendo interação com outros compostos, o que facilitou a degradação.

Em estudo comparativo de alguns POA, Oturan et al [56] demonstraram que processos Fenton aplicados em degradação de herbicidas apresentam maior eficiência quando utilizados em conjunto com outras etapas, como UV (foto-Fenton) e eletroquímica (eletro-Fenton). A rápida cinética de reação gerou a completa remoção do composto em apenas 15 minutos. Neste caso o objetivo foi mineralização do composto diuron.

Para Salvestrini et al [59], o objetivo do estudo de POA foi a redução da concentração de diuron (30 mg L^{-1}) em solução. Para tanto, procurou-se aperfeiçoar parâmetros envolvidos no experimento, estudando condições de temperatura, pH e concentração. Como resultado, a determinação das melhores condições de degradação gerou maior eficiência.

No tocante a hexazinona, poucos trabalhos até o presente momento abordaram degradações através de POA, e uma quantidade menos significativa ainda envolvendo a degradação da hexazinona e diuron combinados. No entanto, essa última condição é considerada relevante, visto o grande relato de detecções simultâneas no ambiente.

Quanto aos POA relatados anteriormente, é notável a variabilidade de parâmetros que podem ser avaliados a fim de melhorar a eficiência do processo. Esses parâmetros estão diretamente relacionados ao tipo de sistema empregado (fluxo contínuo ou batelada, por exemplo), tamanho do sistema, concentração dos agrotóxicos, dentre outros, ou seja, está envolvido com os procedimentos adotados no estudo.

Um dos objetivos deste trabalho é estudar alguns parâmetros pertinentes ao sistema de degradação, buscando a otimização dos experimentos. Dessa maneira, espera-se encontrar condições específicas como, concentração de reagentes, potencial hidrogeniônico, dentre outros, que sejam consideradas ideais para a degradação. Com esta finalidade, uma estratégia muito comum utilizada em química é o estudo individual de cada variável. Entretanto, esse tipo de estudo pode apresentar algumas limitações, pois em muitos casos há interdependência das variáveis envolvidas no sistema, e que não é levado em consideração, ocasionando à “falsa otimização” do sistema [60].

Nesse sentido, um instrumento alternativo que vem sendo utilizado na área da química é o planejamento experimental aliado a quimiometria. Estas ferramentas podem permitir a variação simultânea das variáveis nos métodos sequenciais, a avaliação dos seus efeitos e prováveis interações que afetem a resposta do sistema em otimização [60].

1.3 Quimiometria e Planejamento Experimental

A quimiometria é considerada uma disciplina da química e utiliza ferramentas de trabalho provenientes principalmente da matemática [60,61]. A definição formal da quimiometria diz o seguinte “...uma disciplina química que emprega métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou selecionar experimentos de forma otimizada e para oferecer o máximo de informação química com análises dos dados obtidos...” [62].

Em muitos sistemas experimentais estudados em química ocorre a influência de diversas variáveis na resposta desejada, tornando necessário realizar a escolha das mesmas. Para isso, deve-se haver inicialmente um processo de triagem, determinando assim as variáveis experimentais e as interações entre as variáveis que tenham influência significativa sobre as respostas de interesse [63].

Feito a identificação das variáveis mais significativas, deve-se posteriormente escolher qual o tipo de planejamento a ser utilizado para estimar o efeito das diferentes variáveis no resultado. Essa etapa é de extrema importância para compreensão do comportamento do sistema [61,63].

Os planejamentos estudados em quimiometria são do tipo fatorial, onde é investigado o efeito de interação na resposta ou respostas e a influência de todas as variáveis experimentais de interesse. Para cada variável são escolhidos os níveis a que se pretende trabalhar. Por exemplo, para variáveis quantitativas (concentrações de analitos, variações no pH, por exemplo) são atribuídos sinais positivos “+” para os níveis mais altos e sinais negativos “-” para os níveis mais baixos. Já para as variáveis qualitativas (tipos de reagentes, tipos de inibidores, por exemplo) não há valores altos ou baixos, dessa forma cabe ao experimentalista atribuir a cada variável níveis positivos ou negativos. Vale ressaltar que, apesar da atribuição dada, o que importará é a relação feita entre os sinais para cada variável [63,64].

O número de experimentos a serem realizados dependerá da quantidade de variáveis que estarão sendo trabalhadas; a investigação de k variáveis no planejamento acabará resultando em 2^k experimentos. As interações de 2ª ordem ou ordens superiores são obtidas a partir de todas as combinações possíveis das variáveis do sistema, já os níveis (positivos ou negativos) dessas interações são conseguidos através dos produtos dos sinais originais de cada variável. A Figura 1.1 exemplifica os valores das variáveis e suas respectivas interações [64].

Tabela 1.1. Matriz de coeficientes de contraste para um planejamento

Variáveis				Interações			
Média	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁₂	X ₁₃	X ₂₃	X ₁₂₃
+	–	–	–	+	+	+	–
+	+	–	–	–	–	+	+
+	–	+	–	–	+	–	+
+	+	+	–	+	–	–	–
+	–	–	+	+	–	–	+
+	+	–	+	–	+	–	–
+	–	+	+	–	–	+	–
+	+	+	+	+	+	+	+

Esse planejamento mostrado anteriormente é dito Planejamento Fatorial Completo, em que são estudadas todas as variáveis e todas as suas relações em níveis positivos e negativos [63,64].

O Planejamento Fatorial Completo apresenta apenas dois níveis, máximo e mínimo, o que pode acarretar na falta de ajuste do sistema. Isso pode ocorrer dependendo do tamanho do intervalo escolhido entre os níveis, podendo ocasionar a perda da relação linear entre eles. Para minimizar esses problemas normalmente são incluídos experimentos no centro do planejamento. São chamados de ponto central ou nível zero, em que é utilizado como valor médio dos níveis de todas as variáveis. Este planejamento é chamado de Planejamento Fatorial com Ponto Central, podendo avaliar se o modelo é razoável e se há falta de ajuste. Logicamente, o estudo de planejamentos fatoriais com ponto central pode ser aplicado somente para variáveis quantitativas, pois não há como considerar os pontos centrais para variáveis qualitativas [61,63,64].

1.3.1 Planejamento Composto Central

O planejamento composto central, ou planejamento estrela, apresenta como vantagem sobre outros planejamentos o número reduzido de ensaios, mesmo trabalhando-se com um planejamento fatorial completo. Além disso, esta técnica estuda uma região ampliada no planejamento, o que pode possibilitar um modelamento estatístico mais adequado,

podendo desta forma descrever melhor as respostas. A diferença para um planejamento simples é adição de experimentos em um nível rotacionado 45 graus em relação a orientação de partida, como observado na Figura 1.3 [60,65].

Este tipo de planejamento apresenta experimentos nos níveis positivo e negativo, no ponto central (nível zero) e ainda em pontos axiais. A quantidade de experimentos a serem realizados será dada por $2^k + 2k + 1$, onde k é o número de variáveis. Dessa maneira, o número de experimentos dependerá de quais variáveis serão trabalhadas e ainda a quantidade de experimentos realizados no ponto central. As réplicas efetuadas no ponto central são feitas para a determinação da variância da resposta prevista e ainda para fornecer o valor do erro puro. O planejamento fatorial mais simples a ser estudado é com duas variáveis e com triplicata experimental no ponto central, totalizando assim 11 experimentos. A Figura 1.3 apresenta os pontos experimentais do Planejamento Composto Central [64].

Figura 1.3: Planejamento Composto Central com duas variáveis, sendo (●) planejamento fatorial, (★) pontos axiais e (○) ponto central.

Os níveis das variáveis estudadas são codificados, dessa forma é utilizada a Equação 1 para que estes sejam decodificados aos valores experimentais. Na Equação 1, x_i é o valor codificado do planejamento, Z_i o valor experimental do nível, $\bar{Z}$ o valor médio entre os níveis positivo e negativo (sendo o valor do nível zero) e ΔZ é a diferença entre os níveis positivo e negativo [63,64].

$$x_i = \frac{Z_i - \bar{Z}}{\frac{\Delta Z}{2}} \quad \text{Equação (1)}$$

Os níveis codificados têm como finalidade gerar a padronização dos valores estudados experimentalmente. Havendo assim uma normalização dos valores para o posterior tratamento estatístico dos dados [63 - 65].

1.3.2 Superfície de Resposta

A partir dos experimentos realizados no planejamento fatorial é possível criar um modelo polinomial linear ou quadrático que possa descrever os resultados obtidos. Feito isso é possível otimizar o sistema, determinando as condições consideradas ideais através da metodologia de análise de superfície de respostas. Dessa forma, é possível encontrar a região da superfície considerada ótima para uma degradação, por exemplo [63 - 65] .

A construção da superfície de resposta seguindo o Planejamento Composto Central é regida pelo ajuste do modelo quadrático da Equação 2. De modo que $b_0, b_1...b_{12}$ são os coeficientes, x_1 e x_2 são as variáveis e y é a resposta da equação [63,64].

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad \text{Equação (2)}$$

Estes coeficientes, conhecidos também como coeficientes de contraste, por sua vez são estimados utilizando-se as matrizes X e Y, que apresentam os coeficientes de contraste das variáveis independentes codificadas (matriz X) e os valores das variáveis dependentes, ou seja, a resposta obtida no sistema (matriz Y) [61,63,64].

$$X = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -\sqrt{2} & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -\sqrt{2} & 0 & 2 & 0 \\ 1 & \sqrt{2} & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 2 & 0 \end{bmatrix} \quad Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \\ y_5 \\ y_6 \\ y_7 \\ y_8 \\ y_9 \\ y_{10} \\ y_{11} \end{bmatrix}$$

A Equação quadrática 2 pode ser representada matricialmente através da Equação 3, em que $\hat{Y}$ indica o vetor das respostas estimadas e b o vetor de regressão. Aplicando-se o

método dos quadrados mínimos, exemplificado na Equação 4, é possível determinar o vetor de regressão b . O valor X^t significa transposta de X e $(X^t X)^{-1}$ é a matriz inversa do produto da matriz transposta X pela matriz X [61,63,64].

$$\hat{Y} = Xb \quad \text{Equação (3)}$$

$$b = (X^t X)^{-1} X^t Y \quad \text{Equação (4)}$$

Segundo Teófilo R. A. et al [63], o planejamento experimental que fornecerá a superfície de resposta através do modelo matemático deverá reunir alguns critérios desejáveis, dentre eles: exigir poucos experimentos, fornecer boas estimativas para todos os coeficientes, além de proporcionar condições para a avaliação dos coeficientes e também do modelo, ou seja, a regressão e a falta de ajuste.

1.3.3 Estimativa de Erros

Com a inclusão de réplicas no ponto central do planejamento é possível estimar a variância das replicatas (σ). A partir dos valores de variância σ , pode-se estimar a variância dos elementos de b , $V(b)$ através da Equação 5. Com isso, é possível estimar a significância estatística, sendo avaliada através dos erros padrões (S_{bi}) de cada parâmetro a partir da Equação 6 [63,64].

$$V(b) = (X^t X)^{-1} \sigma^2 \quad \text{Equação (5)}$$

$$S_{bi} = \pm \sqrt{V(b)} \quad \text{Equação (6)}$$

1.3.4 ANOVA

Para verificar o ajuste do modelo aos dados experimentais é empregada a análise de variância, também chamada de ANOVA. Nesta, pode-se determinar a soma quadrática de dois componentes como, por exemplo, a soma quadrática da regressão (SQ_{reg}), mostrado na Equação 7, em que $\hat{y}$ é o valor estimado pelo modelo e $\bar{y}$ é a média de y . A soma quadrática dos resíduos (SQ_{res}), mostrada na Equação 8, é o quadrado da diferença entre o valor de cada

observação (y_i) e o valor estimado ($\hat{y}_i$). Com isso pode determinar a soma quadrática da variação total, a qual é a soma da SQ_{reg} e da SQ_{res} , Equação 9. Outra soma quadrática obtida é do erro puro - SQ_{ep} , Equação 11, que está relacionada exclusivamente com os erros aleatórios das replicatas. E por fim tem-se a soma quadrática da falta de ajuste - SQ_{faj} , Equação 12, a qual é a medida da discrepância entre a resposta do modelo de previsão e a média das replicatas dentro de um conjunto experimental [63,64].

$$SQ_{reg} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{r_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad \text{Equação (7)}$$

$$SQ_{res} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{r_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 \quad \text{Equação (8)}$$

$$SQ_{total} = SQ_{reg} + SQ_{res} \quad \text{Equação (9)}$$

$$SQ_{res} = SQ_{ep} + SQ_{faj} \quad \text{Equação (10)}$$

$$SQ_{ep} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{r_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad \text{Equação (11)}$$

$$SQ_{faj} = \sum_{i=1}^m (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2 \quad \text{Equação (12)}$$

A partir das somas quadráticas é possível obter a média quadrática (MQ) de cada variação (regressão, resíduos, erro puro, erro total e falta de ajuste). Para tanto, é preciso saber os graus de liberdade de cada variação, sendo então a MQ a razão entre a soma quadrática e o número de graus de liberdade, exemplificada na Tabela 1.2 [63,64].

Tabela 1.2: Análise de Variância

Fonte de Variação	SQ	Nº de graus de liberdade*	MQ	F
Regressão	SQ_{reg}	$p - 1$	MQ_{reg}	MQ_{reg}/MQ_{res}
Resíduos	SQ_{res}	$n - p$	MQ_{res}	
Falta de Ajuste	SQ_{faj}	$m - p$	MQ_{faj}	MQ_{faj}/MQ_{ep}
Erro Puro	SQ_{ep}	$n - m$	MQ_{ep}	
Total	SQ_{total}	$n - 1$		

*em que p é o nº de parâmetros, n é o nº total de ensaios e m é o número de níveis do planejamento.

A partir da MQ é possível obter o teste F (*distribuição de Fischer*), que é na verdade a razão entre MQ_{reg} e a MQ_{res} , chamado também de teste F_1 . O teste F_2 é obtido a partir da razão entre a MQ_{faj} e MQ_{ep} . Ambos os testes F são utilizados como comparação de tais fontes de variação [63,64].

Por fim, outro parâmetro muito importante utilizado para analisar o ajuste do modelo é o valor de coeficiente de variação R^2 , mostrado na Equação 13. Quanto mais próximo o R^2 for de 1 indica que o modelo esta mais bem ajustado com as respostas observadas [63,64].

$$R^2 = \frac{SQ_{reg}}{SQ_{total}} \quad \text{Equação (13)}$$

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a degradação dos herbicidas hexazinona e diuron através dos processos oxidativos avançados H_2O_2/UV e foto-Fenton, e determinar as melhores condições para o tratamento utilizando planejamento experimental.

Dentro desse objetivo, os objetivos específicos foram:

- Realizar planejamento experimental do tipo composto central na degradação de ambos os herbicidas.
- Obter a máxima mineralização através do planejamento experimental utilizando como variável-resposta a remoção de carbono orgânico total – COT.
- Avaliar a influência das variáveis H_2O_2 e pH na degradação via H_2O_2/UV e H_2O_2 e Fe(II) na degradação via foto-Fenton.
- Determinar a eficiência de degradação através das técnicas: Espectrometria UV-Vis, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - HPLC/UV, Carbono Orgânico Total - COT e Cromatografia de Íons – CI,

3. METODOLOGIA

3.1 Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados neste trabalho apresentam grau analítico. Os solventes metanol e acetonitrila foram obtidos da Mallinckrodt (Ecatepec, Mexico). Peróxido de hidrogênio 30% (m:v) e hidróxido de sódio têm como procedência Ecibra (São Paulo, Brasil) e Nuclear (Diadema, Brasil), respectivamente. Ácido nítrico 65% e sulfato ferroso heptahidratado foram obtidos da Labsynth (Diadema, Brasil) e ácido sulfúrico 97% obtido da Hexis Científica S. A (São Paulo, Brasil).

Os reagentes bissulfito de sódio e metavanadato de amônio foram adquiridos da Sigma–Aldrich (Saint Louis, USA), bem como os herbicidas diuron e hexazinona, com pureza 99,5 % e 99,9 %, respectivamente (constando como número do produto 330-54-1 para o diuron e 51235-04-2 para a hexazinona). A formulação comercial (JUMP; Milênia Agrociências S. A., Londrina, Brasil) contendo 53,3% (m:m) de diuron e 6,7% (m:m) de hexazinona foi comprada em loja agrícola local. Todas as soluções foram preparadas com água purificada (18.2 MΩ cm, 0,039 mg L⁻¹ de C) obtida por um sistema de purificação Millipore Milli-Q water (Eschborn, Alemanha).

Como protocolo de limpeza adotado para este trabalho foi realizada lavagem prévia das vidrarias com detergente comercial, seguida de imersão das mesmas em solução oxidante de HNO₃ 10%, por aproximadamente 24 horas. Posteriormente as vidrarias foram lavadas com água purifica Milli-Q water em abundância. Este procedimento foi repetido antes e após todos os experimentos, garantindo a eliminação de compostos orgânicos e outros interferentes.

3.2 Reator Químico

Para a degradação fotoquímica foi construído um reator de bancada, conforme a Figura 3.1. A célula feita de vidro consiste de um único compartimento (200 mL) no qual é feito o controle de temperatura utilizando um banho termostático. A tampa de PTFE (politetrafluoretileno) contem duas entradas, uma para a coleta de amostras e outra para encaixe de tubo de quartzo (2,5 cm de diâmetro por 8 cm de comprimento) onde é acoplada a

lâmpada para as degradações fotoquímicas. Utilizou-se duas lâmpadas, sendo uma de vapor de mercúrio com potência de 125 W, sem bulbo externo (Philips), e outra de luz negra com potência de 9 W (Energy Saver SCT). Todos os procedimentos foram realizados sob agitação constante com o auxílio de um agitador magnético.

Figura 3.1: Reator fotoquímico utilizado para as degradações

3.3 Procedimento Experimental

3.3.1 Procedimentos Comuns

3.3.1.1. *Preparo da solução contendo os herbicidas hexazinona e diuron*

As dispersões preparadas contendo os herbicidas foram preparadas em laboratório, a partir do formulado comercial de concentração declarada: 53,3% de diuron e 6,7% de hexazinona. A concentração dos mesmos foi constante em todos os processos, 100 mg L⁻¹ do composto formulado. Antes de iniciar os experimentos de degradação as soluções foram filtradas, utilizando filtro de porosidade 0,45 µm (Sartoruin Stedim Biotech - Goettingen, Alemanha).

3.3.1.2. Adição de peróxido de hidrogênio e controle de temperatura

Durante as análises das degradações a temperatura do sistema foi mantida constante a 25 °C com auxílio de um banho termostático (Ethiktechnology, modelo 521TD). Nas degradações que utilizaram peróxido de hidrogênio, utilizou-se a solução estoque H₂O₂ 30% (m:v) e micropipetas (Micropette, modelo TediaPet).

3.3.1.3. Ajuste do pH

O ajuste do pH foi realizado utilizando pH-metro (Metrohm modelo 781 pH/Ion Meter) com o auxílio das soluções de ácido sulfúrico (H₂SO₄ – 0,5 mol L⁻¹) e hidróxido de sódio (NaOH – 0,5 mol L⁻¹), feito no início dos procedimentos.

3.3.1.4. Curvas analíticas

Foram construídas curvas analíticas com 10 pontos, referentes à calibração do equipamento de COT, concentrações de hexazinona e diuron no HPLC/UV, íons NO₃⁻, NO₂⁻ e Cl⁻ no cromatógrafo de íons e H₂O₂ e Fe²⁺ no espectrômetro. A equação da reta foi obtida a partir da regressão linear (método dos mínimos quadrados) da curva analítica (Equação 14). Os parâmetros *a* e *b* e o coeficiente de correlação linear foram calculados de acordo com as Equações 14 a 17.

$$y = a \cdot x + b \quad \text{Equação (14)}$$

$$a = \frac{n \cdot \sum (x_i \cdot y_i) - (\sum x_i \cdot \sum y_i)}{n \sum (x_i^2) - (\sum x_i)^2} \quad \text{Equação (15)}$$

$$b = \frac{\sum (x_i^2) \cdot \sum y_i - \sum (x_i \cdot y_i) \sum x_i}{n \sum (x_i^2) - (\sum x_i)^2} \quad \text{Equação (16)}$$

$$R^2 = \frac{[\sum (x_i - M_x) \cdot (y_i - M_y)]^2}{\sum (x_i - M_x)^2 \cdot \sum (y_i - M_y)^2} \quad \text{Equação (17)}$$

Onde: y ou y_i a resposta medida
 a o coeficiente angular, inclinação da curva analítica
 x ou x_i a concentração analisada
 b o coeficiente linear, interseção da reta com o eixo y
 n o número de pontos da curva analítica
 R^2 o coeficiente de correlação da reta
 M_x e M_y as médias de x e y

3.3.1.5. *Caracterização das Lâmpadas*

As lâmpadas utilizadas foram caracterizadas medindo-se a irradiância espectral recebida no sistema através de um espectroradiômetro (Luzchem Research, modelo SPR-01). Este equipamento permite medir a energia de fótons que irão chegar efetivamente ao sistema reacional, o aparelho abrange uma faixa de 250 a 800 nm. Durante as análises são registrados os espectro da potência e a intensidade de irradiação da luz.

3.3.1.6. *Adição de NaHSO₃*

A fim de consumir o peróxido de hidrogênio remanescente após as degradações e garantir o término das reações, adicionou-se solução saturada de bissulfito de sódio – NaHSO₃ – imediatamente após a coleta de cada amostra. Este procedimento foi feito para as análises nos equipamentos de TOC, HPLC/UV e IC, minimizando reações que possam ocorrer após as degradações.

3.3.1.7. *Planejamento Experimental*

As degradações H₂O₂/UV e foto-Fenton foram avaliadas através de um planejamento experimental composto central. O qual é um planejamento 2² ampliado, do tipo estrela, consistindo de 9 experimentos com tréplica para o ponto central, totalizando 11 experimentos.

Este planejamento apresenta duas variáveis independentes, as quais são estudadas variando-as dentro do domínio experimental ($\sqrt{2}$ à $-\sqrt{2}$ em valores codificados).

A equação que relaciona o teor de carbono orgânico total removido com os parâmetros do processo é obtida através de regressão linear múltipla entre os parâmetros experimentais e as respostas obtidas. Os cálculos para ajuste da superfície de resposta foram feitos com auxílio do software Matlab 2011a (Mathworks, Natick, MA, USA).

Após obter as equações, as superfícies de resposta foram construídas a fim de observar as melhores respostas para o processo. O modelo matemático foi avaliado através da análise de variância (ANOVA) a 95% de nível de confiança.

3.3.2 Degradações dos Herbicidas Hexazinona e Diuron

3.3.2.1. Degradação via H_2O_2 /UV

Foi feita a degradação via fotólise direta e H_2O_2 /UV a partir das soluções comerciais contendo os herbicidas. Para tanto, variou-se a concentração de peróxido de hidrogênio e o valor do pH inicial. A degradação foi feita em um período de 30 minutos, sendo monitoradas a partir de alíquotas (0,5 - 10 mL) retiradas nos tempos: 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20 e 30 minutos. Utilizou-se a lâmpada de Hg com potência 125 W sem bulbo externo. A concentração de peróxido de hidrogênio e o pH no ponto central, representadas pelo valor codificado 0, foram 7 mmol L^{-1} e 7 respectivamente. Na Tabela 3.1 encontram-se os valores adotados para cada variável.

Tabela 3.1: Valores adotados no planejamento experimental para a degradação via H_2O_2 /UV

Valores Codificados	Valores decodificados	
	Variável x_1 [H_2O_2] mmol L^{-1}	Variável x_2 pH
-1,41	0,655	2,77
-1	2,5	4
0	7	7
1	11,5	10
1,41	13,345	11,23

3.3.2.2. Degradação via foto-Fenton

Na degradação via foto-Fenton utilizando Fe (II) foram feitos planejamentos composto central onde as variáveis estudadas foram Fe^{+2} e H_2O_2 . O Fe^{+2} foi adicionado a partir do reagente $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e o pH foi mantido constante (2,8), utilizou-se lâmpada de luz-negra com potência 9 W. O início da reação ocorreu a partir da adição de peróxido de hidrogênio, sob agitação constante, seguido do acionamento da lâmpada. Foram retiradas sucessivas alíquotas (0,5 - 10 mL), as amostras foram coletadas nos tempos: 0, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos. Na Tabela 3.2 encontra-se os valores adotados para cada variável.

Tabela 3.2: Valores adotados no planejamento experimental para a degradação via Foto-Fenton

Valores Codificados	Valores descodificados (mmol L ⁻¹)	
	Variável x ₁ H₂O₂	Variável x ₂ Fe²⁺
-1,41	0,09	0,009
-1	0,5	0,05
0	1,5	0,15
1	2,5	0,25
1,41	2,91	0,291

3.3.3 Monitoramento

As degradações foram monitoradas em intervalos de tempos pré-estabelecidos. A seguir tem-se o detalhamento de cada técnica realizada.

3.3.3.1. Cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC/UV

Os herbicidas hexazinona e diuron foram quantificados cromatograficamente via HPLC-UV. Utilizou-se um cromatógrafo da marca Shimadzu, modelo Prominence LC 20 AT

(Kyoto, Japão) e uma coluna Supelcosil C-18 (250 x 4,6 mm i.d.; 5µm), acoplada a uma pré-coluna Supelcosil C-18 (20 x 4,6 mm i.d.; 5 µm). A temperatura do forno foi de 40 °C, fluxo de 0,8 mL min⁻¹, volume de injeção de 20 µL e detecção no UV a 254 nm. Todos os procedimentos tiveram seus parâmetros otimizados (temperatura, fluxo da fase móvel, pH da fase móvel, analito). As determinações cromatográficas foram feitas nas seguintes etapas:

- (i) Curva analítica: foi construída utilizando-se os herbicidas hexazinona e diuron com pureza analítica, dissolvidos em água ultrapura;
- (ii) Purga: o sistema foi purgado com metanol e água ultrapura de acordo com os parâmetros pré-configurados do cromatógrafo;
- (iii) Estabilização do sistema e condicionamento da coluna cromatográfica: inicialmente a coluna foi condicionada com metanol e água ultrapura (70:30) a um fluxo de 0,2 mL min⁻¹ elevando gradualmente em unidades de 0,2 mL min⁻¹ até o fluxo de 0,8 mL min⁻¹. O tempo de cada determinação cromatográfica foi de 10 minutos e a composição da fase móvel foi mantida.
- (iv) Injeção da amostra: injetou-se 20 µL da amostra no cromatógrafo utilizando-se um injetor automático devidamente calibrado.
- (v) Limpeza da coluna: após cada batelada de determinações cromatográficas fez a limpeza da coluna, injetando-se somente a fase móvel a fim de evitar o saturamento do leito cromatográfico. Ao término das análises injetou-se metanol e água ultrapura (70:30) a fluxo de 1,0 mL min⁻¹ durante 20 minutos.

3.3.3.2. Cromatografia de íons - IC

Os herbicidas estudados apresentam heteroátomos em sua estrutura (nitrogênio e cloro), podendo ser convertidos em outros compostos através da oxidação. Sendo assim, foram quantificados e determinados os íons inorgânicos nitrato, nitrito e cloreto em solução aquosa. As determinações foram feitas no início e no final da degradação.

Para tal, utilizou-se cromatógrafo de íons (CI) modelo Pro 850 Metrohm, com coluna A Supp 5 e injetor automático acoplado, o fluxo utilizado foi de 0,7 mL min⁻¹ e detector de condutividade. Como fase móvel foram preparadas três soluções, a primeira contendo uma mistura de Na₂CO₃ (3,2x10⁻³ mol L⁻¹) e NaHCO₃ (1,0x10⁻³ mol L⁻¹), a segunda solução diluída de H₂SO₄ (5%) e a terceira somente água purificada. Para construção da curva analítica

utilizou-se solução padrão de nitrato, nitrito e cloreto provenientes da Quimlab (Jacareí, São Paulo).

3.3.3.3. *Carbono Orgânico Total – COT*

A remoção da matéria orgânica foi determinada utilizando-se analisador de carbono orgânico total (COT), modelo TOC-VCPN Shimadzu. As amostras tiveram pHs iniciais ajustados próximos a 2. Durante o procedimento foram injetados 50 µL da amostra a partir de um injetor automático, este segue para uma câmara de reação a 680 °C a qual apresenta catalisador de oxidação. Posteriormente a amostra é vaporizada e o carbono (orgânico e inorgânico) é convertido a CO₂, sendo assim, é determinado o carbono total (CT). A determinação de carbono inorgânico (CI) é feita em condições ácidas, onde a amostra (800 µL) segue para outra câmara de reação, contendo ácido fosfórico, convertendo o CI em CO₂. Por diferença entre o CT e o CI é determinado o COT.

A calibração do equipamento foi realizada a partir da construção de duas curvas analíticas, uma para a determinação de carbono orgânico e a outra para carbono inorgânico. A primeira foi feita com solução padrão de hidrogenoftalato de potássio e a segunda com padrão misto de bicarbonato de sódio e carbonato de sódio. A determinação de CO₂ é feita por espectroscopia com detector na região do infravermelho. Para cada análise realizada são feitas 3 determinações de COT, sendo o resultado final a média simples entre estas. Caso exista uma diferença maior que 10% entre as determinações o programa descartará o resultado considerado discrepante, fazendo então a média simples entre os outros dois resultados.

3.3.3.4. *Espectroscopia na região Ultravioleta-Visível (UV-Vis)*

- Determinação de H₂O₂ remanescente

A quantificação do H₂O₂ residual foi realizada imediatamente após a retirada das amostras. Adicionou-se 0,5 mL da amostra juntamente com 2 mL de solução de metavanadato de amônia em meio ácido, obtendo-se a formação de peroxovanádio (Reação 41) o qual apresenta absorção máxima característica no comprimento de onda de 450 nm. Feito isso,

realizou-se a medição das amostras em um espectrofotômetro da Varian Cary, modelo 50 Scan [66].

A determinação da concentração real do peróxido foi feita a partir da construção de uma curva analítica. Para tanto, titulou-se a solução estoque de H_2O_2 30% com KMnO_4 0,0125 mol L^{-1} , feito isso diluiu-se a solução de H_2O_2 em dez concentrações e adicionou-se metavanadato de amônia para leitura no equipamento UV-Vis, obtendo-se a equação da reta correspondente a curva analítica.

- Determinação de Fe (II) remanescente

Para a quantificação de Fe^{2+} presente em solução utilizou-se o método espectrofotométrico baseado na reação dos íons ferroso com o reagente 1,10 fenantrolina. O composto gerado apresenta absorção característica no comprimento de onda de 510 nm [66].

Durante o procedimento, retirou-se 1 mL da amostra, a qual foi adicionado com 0,5 mL de solução tampão de acetato de sódio (25 %), 2 mL da solução de 1,10-fenantrolina (0,2 %) e completado com água Milli-Q até o volume de 10 mL em um balão volumétrico. Para a completa reação aguardou-se por pelo menos 10 minutos. A partir da curva analítica obteve-se a equação da reta.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação do Método Cromatográfico

As condições cromatográficas escolhidas para a determinação dos herbicidas via HPLC/UV foram feitas com base em dados já publicados na literatura [51,67,68]. O comprimento de onda no qual é possível detectar os dois herbicidas ocorre em 254 nm. Na Figura 4.1 pode-se notar dois picos característicos para o espectro de absorção do composto formulado. Apesar do pico em 210 nm ser mais intenso este não é capaz de detectar os dois compostos simultaneamente.

Figura 4.1: Espectro de absorção do composto comercial contendo os herbicidas hexazinona e diuron, concentração 50 mg L^{-1}

As fases móveis mais utilizadas para determinação desses herbicidas são acetonitrila/água e metanol/água. A fase móvel utilizada neste trabalho foi metanol/água, pois o metanol é menos tóxico e também mais viável economicamente se comparado à acetonitrila.

A proporção da fase móvel metanol:água foi inicialmente testada 50:50 mas neste caso o tempo de retenção foi muito longo, detectando a hexazinona em 12,5 e o diuron em 25 minutos. Aumentou-se então a proporção metanol:água para a proporção 80:20 apresentando desta vez picos bem definidos porém próximos entre si. A proporção utilizada foi 70:30, resultando em boa retenção e tempo de corrida de 10 minutos, detectando a hexazinona em

5,70 e o diuron em 7,46 minutos. Considerando que podem haver produtos intermediários nos processos de degradação, o tempo de corrida possibilita separar possíveis intermediários. O fluxo de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ apresentou boa definição para os picos, com isso não testaram-se fluxos maiores.

Posteriormente os dois herbicidas foram adicionados à mesma solução não mostrando mudanças nos tempos de retenção. O mesmo foi feito para o composto comercial, e apesar de apresentar compostos inertes em sua formulação, os mesmos não interferiram na análise, mantendo boas definições para os picos cromatográficos e conservando o tempo inicial de retenção, sem deslocamento da linha de base. Na Figura 4.2 encontra-se o cromatograma obtido para os dois compostos.

Figura 4.2: Cromatograma do composto comercial contendo os herbicidas hexazinona e diuron obtido no HPLC/UV, fase móvel: metanol/água 70:30, fase estacionária C-18 Supelcosil, temperatura do forno 40°C , fluxo $0,8 \text{ mL min}^{-1}$, e tempo de corrida de 10 minutos

Para construção das curvas analíticas utilizou-se a faixa de concentração entre $0,1$ a 100 mg L^{-1} dos herbicidas, totalizando 10 pontos, para cada concentração foram realizadas três injeções. Na Figura 4.3 e Figura 4.4 é possível observar a boa linearidade obtida para as duas curvas, encontrando bons valores de coeficiente de correlação.

Figura 4.3: Curva de calibração referente a hexazinona no HPLC/UV, realizada com o padrão analítico.

Figura 4.4: Curva de calibração referente ao diuron no HPLC/UV, realizada com o padrão analítico.

4.2 Degradação dos Herbicidas Hexazinona e Diuron

Os experimentos de degradação tiveram duração de 30 minutos e temperatura constante (25° C). A concentração do composto formulado foi fixa (100 mg L⁻¹), porém como se trata de um composto comercial o mesmo apresenta heterogeneidade, possuindo características químicas com relativa variância. Na Tabela 4.1 encontram-se esses limites de variação.

Tabela 4.1: Condição inicial do composto formulado comercial, contendo os herbicidas hexazinona e diuron (solução de 100 mg L⁻¹)

Hexazinona	5 – 7 mg L ⁻¹
Diuron	24 – 33 mg L ⁻¹
pH	5,8 – 6,0
Carbono Orgânico Total (COT)	18 - 22 mg C L ⁻¹

4.2.1 Degradação dos Herbicidas Hexazinona e Diuron via H₂O₂/UV

4.2.1.1. Avaliação das Condições de Degradação

Durante a degradação via H₂O₂/UV utilizou-se como fonte de emissão de irradiação uma lâmpada de Hg (125 W). Na Figura 4.5 tem-se o espectro eletromagnético da lâmpada obtido no equipamento espectroradiômetro e o espectro do composto formulado contendo os dois herbicidas obtido no espectrofotômetro.

Figura 4.5: Espectro da lâmpada de Hg e do composto comercial de concentração 50 mg L^{-1}

Pode-se observar que o espectro do composto formulado não coincide com a região do espectro em que se encontram os picos característicos da lâmpada, indicando que a utilização da lâmpada para degradação não gera reações via fotólise-direta, sob o composto formulado. Porém, cabe ressaltar que o espectro da lâmpada está limitado ao comprimento de onda mínimo de 250 nm, enquanto o espectro do composto apresenta absorção característica abaixo de 250 nm, detectado até 200 nm. Portanto, é possível existir picos característicos da lâmpada abaixo de 250 nm que coincidam com o espectro do composto, ocorrendo assim reações via fotólise-direta.

Para verificar tais suposições, foram feitas degradações no reator sem adição dos reagentes e sem a correção do pH (pH do composto comercial - 5,81). Realizou-se dois procedimentos, um somente com a agitação magnética a fim de observar a degradação via hidrólise e a outra com a utilização da lâmpada para a degradação via fotólise. Como respostas, foram monitoradas a concentração de carbono orgânico total – COT – e a concentração dos herbicidas no início e no final de cada degradação. Na Figura 4.6 e Figura 4.7 encontram-se os valores para cada reação.

Figura 4.6: Concentração de carbono orgânico total nas reações do composto comercial. (a) Utilizando somente agitação magnética – degradação via hidrólise; (b) Com a utilização da lâmpada – degradação via fotólise

Na Figura 4.6 - (a) observa-se que as concentrações de COT mantiveram-se constantes durante a degradação via hidrólise. O mesmo foi observado para as concentrações dos herbicidas via HPLC/UV na Figura 4.7 - (a), onde tanto a hexazinona quanto o diuron permaneceram estáveis quando exposto à hidrólise. Como já mencionado, esses compostos são persistentes em ambientes aquosos, possuindo tempo de meia vida em água relativamente alto, acima de 60 dias para ambos herbicidas, fato esse que explica a concentração constante durante o procedimento [23,36].

A degradação no sistema via fotólise é observado na Figura 4.6 - (b), havendo diminuição das concentrações de COT, reduzindo 17% a concentração inicial. A partir da Figura 4.7- (b) observa-se diminuição na concentração dos herbicidas, não detectando a hexazinona após 20 minutos de degradação e o diuron após 30 minutos. Portanto, através da fotólise é possível corroborar que há uma coincidência dos espectros do potencial da lâmpada e do composto formulado, em comprimentos de onda abaixo de 250 nm.

Figura 4.7: Monitoramento via HPLC/UV da concentração dos herbicidas hexazinona e diuron, (a) Degradação via hidrólise e (b) Degradação via fotólise

O efeito da fotólise no sistema também pode ser confirmado observando os cromatogramas obtidos pelas análises de HPLC/UV (Figura 4.8), onde após 30 minutos de degradação são detectados picos em tempos de retenção diferentes dos herbicidas estudados, com maior polaridade. Fato este que também justifica a baixa remoção de carbono orgânico

total, 17,17 %. Sanches et al [69] também observaram a rápida degradação do diuron através da fotólise.

Figura 4.8: Cromatogramas obtidos através das análises de HPLC/UV durante a fotólise simultânea do composto comercial contendo os herbicidas diuron e hexazinona

Oturan et al [56] obtiveram remoção total do diuron após 90 minutos de reação, em condições estudadas similares a este trabalho (30 mg L^{-1}). Foi considerado que uma expressiva quantidade do herbicida foi transformando em intermediários. No trabalho ressaltou-se que a degradação pode tornar-se mais eficiente com a adição de outros reagentes que auxiliem na degradação, como peróxido de hidrogênio e íons ferro.

Inúmeros trabalhos têm ressaltado que a adição de H_2O_2 , combinada com irradiação externa, pode aumentar consideravelmente o processo de degradação. Este por sua vez está intimamente relacionado com o pH do meio em que se encontra, possibilitando a geração de mais radicais hidroxila, pela quebra das moléculas de H_2O_2 [70 - 72].

No presente estudo, a fim de melhorar a eficiência do sistema e aumentar a taxa de degradação, realizou-se degradações via $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, após a caracterização do sistema reacional. Portanto, são discutidos a seguir os resultados pertinentes à degradação via

H₂O₂/UV na qual a partir de um planejamento experimental estudou-se o efeito da concentração de H₂O₂ e do pH.

4.2.1.2. *Planejamento Composto Central para a Degradação via H₂O₂/UV*

No planejamento realizado, foram definidas as concentrações de H₂O₂ e valores de pH como variáveis no estudo exploratório. A escolha ocorre devido a maior influência que estas apresentam em degradações via H₂O₂/UV. Os valores de H₂O₂ foram baseados na degradação teórica de ambos herbicidas, Reações 42 e 43, onde foi considerada a oxidação completa dos mesmos. A concentração de H₂O₂ (7 mmol L⁻¹) necessária para a degradação total foi definida como ponto central do planejamento. Estipulou-se o pH neutro como ponto central, variando de básico à ácido.

DIURON

HEXAZINONA

Na maioria dos experimentos as concentrações dos herbicidas ficaram abaixo do limite de detecção ao final dos 30 minutos de reação, fato que justifica apenas o uso da porcentagem de remoção do COT como resposta para os modelos. No apêndice, encontram-se as concentrações dos herbicidas via HPLC/UV além da concentração de H₂O₂ remanescente para cada experimento realizado.

Os resultados experimentais foram, primeiramente, analisados para determinar a equação quadrática preditiva a qual descreve a resposta y (% de remoção de COT) como função dos parâmetros do processo x₁ (H₂O₂) e x₂ (pH). Os parâmetros utilizados para as degradações nos 11 experimentos do planejamento podem ser observados na Tabela 4.2, bem como os resultados de remoção de COT.

Tabela 4.2: Degradação do diuron e da hexazinona via H_2O_2 /UV utilizando planejamento composto central, onde o peróxido de hidrogênio (x_1) e o pH (x_2) foram as variáveis independentes e a porcentagem de remoção de carbono orgânico total a variável dependente

Experimentos	Fatores		Valores		Resposta
	Codificados		Descodificados		Observada
	x_1	x_2	H_2O_2 x_1 (mmol L ⁻¹)	pH x_2	Remoção de COT (%)
1	-1	-1	2,5	4	88,39
2	1	-1	11,5	4	84,06
3	-1	1	2,5	10	83,84
4	1	1	11,5	10	87,38
5	0	0	7	7	82,71
5	0	0	7	7	87,88
5	0	0	7	7	88,22
6	-1,41	0	0,66	7	36,71
7	1,41	0	13,4	7	88,86
8	0	-1,41	7	2,8	96,44
9	0	1,41	7	11	81,02
10*	-0,4	-1,41	5,2	2,80	82,71
11*	-0,4	0	5,2	7,00	82,66
12*	-0,4	1,41	5,2	11,23	52,33
13*	0,3	-1,41	8,35	2,80	95,30

*Experimentos extras ao planejamento

Segundo a Tabela 4.2, é possível notar que há um aumento considerável na remoção do COT quando comparado com a reação via-fotólise. Praticamente todos os experimentos apresentaram remoção de COT acima de 81 %, somente o Experimento 6 a remoção foi

inferior (36 %). Nesse caso, observa-se uma considerável influência do H_2O_2 , visto que no Experimento 6 teve como condição o nível mais baixo de H_2O_2 (-1,41/0,66 mmol L⁻¹).

Uma importante característica a ser observada é a proximidade relativa das respostas, e os elevados valores em praticamente todos os experimentos do planejamento (exceto o Experimento 6), o que pode ocasionar a falta de ajuste do modelo.

A equação quadrática, Equação 19, encontram-se os coeficientes com os respectivos erros individuais. Neste caso, praticamente todos os coeficientes obtidos não foram significativos, confirmando a falta de ajuste apresentada pelo modelo. Portanto, não foi possível obter um modelo capaz de indicar regiões dentro do domínio experimental que possam fornecer melhores condições para a degradação.

$$COT = \underset{(\pm 24,26)}{86,67} + \underset{(\pm 14,86)}{10,46} x_1 - \underset{(\pm 14,86)}{1,53} x_2 - \underset{(\pm 17,68)}{7,30} x_1^2 + \underset{(\pm 17,68)}{1,87} x_2^2 + \underset{(\pm 21,01)}{1,96} x_1 x_2$$

(R²=0,53) (R²máx = 0,99) Equação (18)

A Figura 4.9 mostra a superfície de resposta obtida para o modelo, que neste caso é apenas ilustrativa, pois a mesma não é capaz de indicar ou prever regiões que possam ser consideradas ideais para a degradação. No entanto, observa-se que há maior influência da variável H_2O_2 quando comparada a variável pH dentro do domínio experimental.

Figura 4.9: Superfície de resposta correspondente a porcentagem de remoção do COT para as variáveis H_2O_2 e pH na degradação H_2O_2 /UV

A avaliação deste modelo é melhor compreendida através do tratamento e interpretação dos dados da análise de variância – ANOVA, Tabela 4.3. Neste caso observa-se que a % de variação explicada (R^2) encontra-se muito abaixo da % de variação máxima explicável (R^2 max). O modelo consegue explicar pouco mais de 53 % dos 99,2 % da variação teórica explicável, não sendo possível observar tendências dentro do domínio experimental.

Outros dados obtidos da ANOVA são os valores de F1 e F2, onde F1 é proveniente da razão entre as médias quadráticas da regressão e do resíduo (MQreg/MQres), e F2 é proveniente da razão entre a falta de ajuste e o erro puro (MQfaj/MQep). Neste caso, $F1_{\text{calculado}}$ é menor que o $F1_{\text{tabelado}}$, o que indica que os valores experimentais não estão próximos dos valores estimados, ou seja, o modelo apresenta expressiva falta de ajuste. Para os valores de F2, o $F2_{\text{calculado}}$ é maior do que o valor de $F2_{\text{tabelado}}$, o que também corrobora a falta de ajuste.

Tabela 4.3: Análise de variância (ANOVA) em função da resposta observada Y (remoção de carbono orgânico total – COT)

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F1 calculado
Regressão	1311,426	5	262,285	1,144
Resíduos	1146,345	5	229,268	Teste F1 tabelado
Total	2457,77	10	245,777	5,050
Erro Puro	19,054	2	9,527	Teste F2 calculado
Falta de Ajuste	1127,291	3	375,763	39,44
R^2	0,533	R	0,730	Teste F2 tabelado
R^2 máx	0,992	R máx	0,996	19,1643

Com o intuito de melhorar a otimização do sistema, realizou-se uma modelagem de ordem superior, devido à falta de ajuste do modelo quadrático. Optando-se por utilizar um

modelo cúbico que pudesse melhor representar as condições dentro do domínio experimental, Equação 20.

$$\begin{aligned}
 COT = & \frac{87,67}{(4,799)} - \frac{18,83x_1}{(9,294)} - \frac{4,834x_2}{(9,294)} - \frac{9,90x_1^2}{(3,498)} + \frac{3,07x_2^2}{(3,498)} \\
 & + \frac{18,636x_1x_2}{(5,879)} - \frac{5,14x_1^3}{(5,879)} + \frac{1,97x_2^3}{(4,157)}
 \end{aligned}$$

(R²=0,72) Equação (19)

Segundo a superfície de resposta do modelo cúbico, a melhor concentração de H₂O₂ para a degradação seria 5,2 mmol L⁻¹, onde a variação de pH não influenciaria a resposta. Essa perspectiva foi verificada a partir da realização de experimentos extras ao planejamento (Experimentos 10-12, Tabela 4.2), onde foi mantida constante a concentração de H₂O₂ e variou-se o pH. Os resultados indicaram que em condições muito básicas o processo perde eficiência, pois alterando-se o pH de 11,23 para 2,8 nota-se aumento de 30 % na eficiência de degradação, o que está de acordo com o Experimento 8 do planejamento, no qual para um valor de pH igual a 2,8 obtém-se a maior remoção de COT, 96,44 %. Esses resultados encontrados estão em concordância com Catalkaya et al [71], que obtiveram aumento de 87% para 97% na remoção de Diuron ao reduzir o pH de 11 para 3 unidades.

Analisando a Figura 4.10, não são observadas diferenças significativas quanto as bandas de absorção do composto para os diferentes pH utilizados, o que indica que a maior eficiência de degradação, em condições ácidas, não está relacionada a mudança de absorção dos espectros. Dessa forma, foi possível demonstrar a influência do pH no sistema de degradação, comprovando que a condição ácida é a mais eficiente. Segundo Beltrán et al [73], a degradação torna-se menor em condições básicas devido a formação majoritária de hidroperóxido (HO₂⁻), o qual reage com os radicais hidroxila, formando radicais com menor poder oxidante.

Figura 4.10: Espectros de absorção do composto comercial contendo os herbicidas hexazinona e diuron em diferentes valores de pH, concentração 20 mg L^{-1} .

Para verificar a influência na degradação com elevação do H_2O_2 , mantendo as condições ácidas, realizou-se um experimento extra próximo a melhor taxa de degradação encontrada (Experimento 8). O pH inicial foi ajustado em 2,8 e a concentração de H_2O_2 foi elevada, porém não foi observada melhoras significativas na degradação.

Os experimentos extras realizados no planejamento (Tabela 4.2, Experimentos 10-13) não obtiveram resultados satisfatórios para o modelo, observando novamente falta de ajuste. Sendo assim, tanto o modelo matemático quadrático quanto o cúbico não conseguiram prever a superfície complexa das respostas empíricas. A complexidade existente pode ser justificada pelo fato da degradação ser conduzida simultaneamente para ambos herbicidas. Nesses casos, sugere-se que cada herbicida responda diferentemente a uma dada condição experimental, apresentando cinéticas distintas de degradação, o que torna complexa a modelagem do sistema.

A Figura 4.11 apresenta os resultados empíricos em função do pH e da concentração de H_2O_2 . Neste caso é possível observar a existência de vários máximos e mínimos dentro do domínio experimental (indicado pelas setas duplas), justificando a falta de ajuste dos modelos.

Figura 4.11: Resultados empíricos obtidos através do planejamento composto central, onde as variáveis independentes foram H₂O₂ (mmol L⁻¹) e pH, onde - ⊗ - indica a melhor condição.

A alternativa para se obter um modelo matemático que houvesse bom ajuste é a realização de outro planejamento experimental, o que poderia tornar possível a predição de respostas. Porém, uma das variáveis estudadas, pH, teve praticamente todo seu intervalo estudado, variando de ácido (2,8) à básico (11,0). A mudança da variável H₂O₂ para níveis muito elevados também não é interessante, uma vez que foi possível excelente remoção de COT em concentrações de H₂O₂ baixas, o que implica menores custos e gastos de reagente.

Portanto, optou-se pela não realização de um novo planejamento experimental. Através do planejamento já realizado, foi possível encontrar empiricamente uma condição considerada ótima para a degradação (7 mmol L⁻¹ de H₂O₂ e pH 2,8) obtendo-se 96,44 % de remoção de carbono orgânico total. Devido a elevada taxa de degradação encontrada neste experimento (Experimento 8, Tabela 4.2), foram monitorados outros parâmetros com o objetivo de estudar a real eficiência do processo.

4.2.1.3. Avaliação do Experimento Otimizado para Degradação via H_2O_2/UV

A remoção de COT foi monitorada ao longo do experimento, Figura 4.12, comparativamente avaliou-se a remoção de COT via fotólise. É possível observar uma diferença de aproximadamente 80 % ao final do experimento entre as duas degradações. Essa diferença significativa é esperada, uma vez que, no experimento via H_2O_2/UV há uma elevada geração de radicais $\cdot OH$, em consequência da quebra homolítica do H_2O_2 , os quais ocasionam o ataque nucleofílico aos herbicidas [44].

Figura 4.12: Porcentagem de remoção de COT para o experimento com H_2O_2/UV (Experimento 8-Tabela 4.2) e para o experimento via fotólise durante o tempo de experimento (30 minutos).

A quantidade de H_2O_2 consumida durante o experimento também foi avaliada, sendo totalmente consumido em 50 % do tempo total de reação, ou seja, não há excesso de H_2O_2 disponível ao final do experimento (Figura 4.13). Apesar de a concentração diminuir rapidamente, não houve decréscimo abrupto na concentração de H_2O_2 . A diminuição rápida da concentração de H_2O_2 é um indicativo de grande quantidade de radicais $\cdot OH$ formados, os quais poderiam estar recombinando-se para formar radicais menos oxidantes, diminuindo a eficiência na degradação [44].

Figura 4.13: Concentração remanescente de H_2O_2 durante o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Experimento 8-Tabela 1).

Segundo diversos autores [70-74], concentrações excedentes de H_2O_2 podem apresentar baixa eficiência de degradação, pois geram reações competitivas, consumindo o H_2O_2 e formando radicais com potenciais de oxidação mais baixos. No presente trabalho, os experimentos contendo concentrações de H_2O_2 elevadas (Experimento 2, 4 e 7) não obtiveram maior eficiência na degradação, o que está de acordo com a literatura. Evidenciando que altas concentrações de peróxido podem prejudicar a cinética de degradação e que através de planejamento experimental é possível encontrar uma concentração próxima a ideal, minimizando os gastos de reagentes e tornando o processo mais barato e eficiente.

Concomitante à diminuição da concentração de H_2O_2 foi observado rápido decaimento das concentrações de hexazinona e diuron, não sendo detectados após 2 minutos de tratamento pelas análises HPLC/UV (Figura 4.14). Após 15 minutos, não foram detectados intermediários no comprimento de onda estudado, o que é corroborado com a elevada taxa de remoção de COT, comprovando a existência de poucos compostos orgânicos ao final do experimento.

Figura 4.14: Cromatogramas obtidos através das análises de HPLC/UV durante a degradação simultânea dos herbicidas diuron e da hexazinona pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

A formação de íons inorgânicos é um bom indicativo para mineralização de compostos orgânicos. Nesse caso, o aumento da concentração de íons inorgânicos pode revelar a diminuição de organoclorados e organonitrogenados. Através da cromatografia de íons, ao final do Experimento 8, foram observados $8,13 \text{ mg L}^{-1}$ de cloreto, $6,33 \text{ mg L}^{-1}$ de nitrato e $0,487 \text{ mg L}^{-1}$ de nitrito. A eficiência do processo foi avaliada comparando-se com a degradação teórica completa dos herbicidas, Figura 4.15.

Figura 4.15: Concentração de íons Cl^- e NO_3^- obtida empiricamente ao final do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Experimento 8-Tabela 1) comparada ao valor teórico da oxidação completa dos herbicidas.

É observada maior taxa de formação dos íons Cl^- , quando comparados aos íons NO_3^- , no entanto, é importante ressaltar que o trabalho foi realizado com composto formulado, o qual apresenta em sua composição, uma quantidade considerável de compostos desconhecidos. Sendo assim, não pode-se afirmar que todos os íons remanescentes ao final da degradação sejam provenientes necessariamente dos herbicidas.

Considerando que não houve oxidação completa do composto comercial, ou seja, não houve 100% de remoção de COT, e que existem quantidades significativas de nitrogênio e cloro não oxidadas, é provável que tenham sido formados intermediários contendo heteroátomos. No entanto, deve-se considerar que houve boa eficiência de mineralização do composto comercial, e que desta forma foram formados poucos produtos intermediários ao final do experimento.

A irradiação externa deve ser considerada no processo de degradação, uma vez que implica no custo energético. Neste estudo, a lâmpada utilizada apresenta potência comercial consideravelmente elevada (125 W) se comparada ao outras lâmpadas, em sistemas de degradação de herbicidas com condições semelhantes [56,70,72,75]. Essa característica explica a elevada taxa de degradação dos herbicidas ao utilizar somente a irradiação da lâmpada, no sistema para degradação via fotólise.

Considerando que o sistema atual de irradiação utilizado apresentou resultados satisfatórios (96% de remoção de COT), optou-se por utilizar no sistema de degradação a seguir, uma fonte de irradiação com menor potência, consequentemente menor custo energético. Para tanto, foi utilizada uma lâmpada de luz negra com potência comercial de 9 W, a qual apresenta emissão na região UV-A do espectro, o que traz maior segurança quanto ao manuseio. Dessa forma, espera-se que a cinética de degradação seja mais lenta, podendo ser estudadas a influência das variáveis, além da taxa de degradação dos herbicidas.

4.2.2 Degradação dos Herbicidas Hexazinona e Diuron via Foto-Fenton

4.2.2.1. Avaliação das Condições de Degradação

A fonte de emissão de radiação utilizada no sistema de degradação foto-Fenton, lâmpada de luz negra (9 W), foi caracterizada através de um espectralímetro. Na Figura 4.16 observa-se que os espectros eletromagnéticos da lâmpada e do composto formulado não coincidem no intervalo de comprimento de onda estudado.

Figura 4.16: Espectro da lâmpada de Luz Negra e do composto formulado (concentração 50 mg L⁻¹).

Comparando-se a potência comercial da lâmpada de luz negra (9 W), e a lâmpada de Hg (125 W) utilizada no sistema de degradação anterior (H₂O₂/UV) espera-se que o presente sistema apresente degradação mais branda, uma vez que a potência é menor. Porém, como o consumo energético é menor, uma menor degradação neste caso não significa necessariamente menor eficiência. Além disso, o sistema foto-Fenton apresenta mecanismo de reação e cinética de degradação diferente do sistema H₂O₂/UV [44,55,3].

O experimento de fotólise foi realizado seguindo os mesmos parâmetros utilizados para fotólise com a lâmpada de Hg. Na Tabela 4.4 encontram-se as respostas obtidas no HPLC e COT neste experimento.

Tabela 4.4: Concentração dos herbicidas obtida pelo HPLC e COT no experimento via fotólise.

	Hexazinona (mg L ⁻¹)	Diuron (mg L ⁻¹)	COT (mg C L ⁻¹)
Inicial	6,13	27,41	20,26
Final	6,13	27,38	20,20

As concentrações dos herbicidas via HPLC/UV e COT mantiveram-se constantes, portanto pode-se afirmar que não ocorrem reações via fotólise direta durante o experimento. Logo, os espectros da lâmpada e do composto formulado não coincidem, mesmo abaixo de 250 nm onde o espectro da lâmpada não foi registrado. Segundo Legrini et al [3] os alcanos halogenados e alcenos não apresentam fotólise na faixa do espectro entre 313 e 367 nm, onde encontra-se o maior pico de emissão da lâmpada.

4.2.2.2. *Planejamento Composto Central para a Degradação via foto-Fenton*

Neste estudo não foi feita degradação via Fenton, visto que os processos mediados via foto-Fenton em geral apresentam maior eficiência na degradação. Além das reações que ocorrem via Fenton, no processo via foto-Fenton há a regeneração de íons Fe²⁺ e consequentemente maior geração de radicais hidroxila. Como por exemplo, a fotólise do aquocomplexo de Fe³⁺ em comprimentos de onda acima de 300 nm (Reação 44) [76], emissão esta característica para a lâmpada utilizada na degradação.

Para realizar a degradação via foto-Fenton, o pH inicial do meio foi ajustado para 2,8, uma vez que a literatura reporta este pH como condição considerada ideal para estes sistemas. De acordo com Neyens et al [55] é necessário que o meio esteja ácido para produzir a máxima quantidade de radicais hidroxilas. Para pH acima de 3 pode ocorrer formação de hidróxido de ferro (III), além de outros reagentes coaguláveis, diminuindo a interação do ferro com H₂O₂ [44].

O planejamento experimental do tipo composto central foi realizado utilizando-se como variáveis as concentrações de H₂O₂ e Fe²⁺ (FeSO₄·7H₂O), trabalhou-se em concentrações relativamente baixas de cada da variável. Foram definidas as concentrações de

1,5 mmol L⁻¹ (51 mg L⁻¹) e 0,15 mmol L⁻¹ (8,4 mg L⁻¹) para o H₂O₂ e Fe²⁺ como ponto central, respectivamente.

Inicialmente pretendia-se trabalhar com mais de uma variável dependente como resposta. Uma possibilidade seria a concentração de diuron após 5 minutos de tratamento, entretanto, em alguns experimentos não foi possível detecta-lo nos primeiros minutos, não obtendo bom modelamento. A outra opção seria a concentração de H₂O₂, mas nesse caso em alguns experimentos o H₂O₂ remanescente também não foi detectado. Sendo assim, utilizou-se somente a remoção de COT como variável dependente. As concentrações dos herbicidas via HPLC-UV e a quantidade de H₂O₂ remanescente encontram-se no Apêndice. Na Tabela 4.5 apresenta-se o planejamento via foto-Fenton, bem como as respostas experimentais obtidas.

Tabela 4.5: Planejamento Composto Central 1: Degradação do diuron e da hexazinona via foto-Fenton, onde o H₂O₂ (x_1) e o Fe²⁺ (x_2) são as variáveis independentes e a porcentagem de remoção de carbono orgânico total é a resposta observada.

Exp.	Valores Codificados		Valores Descodificados (mmol L ⁻¹)		Resposta Observada 1	Resposta Observada 2
	x_1	x_2	H ₂ O ₂ x_1	Fe ²⁺ x_2	Remoção de COT (%)	Concentração de Diuron* (5 min)
1	-1	-1	0,5	0,05	8,19	0,64
2	1	-1	2,5	0,05	10,89	0,54
3	-1	1	0,5	0,25	15,11	0,03
4	1	1	2,5	0,25	63,60	0
5	0	0	1,5	0,15	34,55	0,12
5	0	0	1,5	0,15	44,92	0,15
5	0	0	1,5	0,15	38,56	0,19
6	-1,41	0	0,09	0,15	5,91	0,59
7	1,41	0	2,91	0,15	46,30	0,15
8	0	-1,41	1,5	0,009	1,55	0,85
9	0	1,41	1,5	0,291	49,80	0

*concentração normalizada

Dentro do domínio experimental, é observado que as duas variáveis apresentam influência irregular e que os níveis negativos apresentam condições menos eficientes para a degradação. A partir dos resultados experimentais, pode-se determinar a equação quadrática preditiva, a superfície de resposta e a análise de variância.

Na Tabela 4.6 encontra-se a ANOVA, observa-se que a % de variação explicada (R^2) encontra-se consideravelmente abaixo da % de variação máxima explicável (R^2 máx). O valor de R^2 0,814 mostra que o modelo consegue explicar 81,4% dos 98,8% da variação teórica explicável. Como o valor da variável explicada está acima de 80%, é possível observar tendências dentro do domínio experimental. Uma opção para melhorar o ajuste seria a realização de modelagem de ordem superior, porém o mesmo não foi feito considerando que houvesse superajuste.

Tabela 4.6: Análise de variância, ANOVA, em função da resposta observada Y (remoção de carbono orgânico total – COT).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F1 calculado
Regressão	3701,52	5	740,30	4,386
Resíduos	843,80	5	168,76	Teste F1 tabelado
Total	4545,33	10	454,53	5,05033
Erro Puro	54,64	2	27,32	Teste F2 calculado
Falta de Ajuste	789,16	3	263,05	9,627
R^2	0,814	R	0,902	Teste F2 tabelado
R^2 máx	0,988	R máx	0,993	19,1643

Com relação aos valores de F, $F1_{\text{calculado}}$ é menor do que $F1_{\text{tabelado}}$, o que indica que, os valores experimentais não estão tão próximos dos valores estimados, ou seja, o modelo apresenta relativa falta de ajuste. Quanto aos valores de F2, para que o modelo se ajuste bem aos dados, $F2_{\text{calculado}}$ deve ser menor do que $F2_{\text{tabelado}}$. Condição esta encontrada no sistema, onde $F2_{\text{calculado}}$ é 2 vezes menor. Sendo assim, como os valores de F1 não indicam bom ajuste

e os valores de F2 não apresentam grandes diferenças, o modelo não é capaz de realizar predições, porém, pode indicar tendências com relação às variáveis estudadas.

A equação quadrática obtida, Equação 21, apresenta 6 parâmetros e os respectivos erros individuais. Nesse caso, observa-se que os erros são consideráveis se comparados aos coeficientes para 5 dos 6 parâmetros. Os sinais positivos dos coeficientes b_1 e b_2 indicam que concentrações elevadas de H_2O_2 e Fe^{2+} contribuem para maior remoção de COT.

$$COT = 39,34 + \underset{(\pm 26)}{5,62} x_1 + \underset{(\pm 15,92)}{8,07} x_2 - \underset{(\pm 18,9)}{18,16} x_1^2 + \underset{(\pm 18,9)}{3,99} x_2^2 + \underset{(\pm 22,5)}{11,44} x_1 x_2$$

$$(R^2=0,81)$$

$$(R^2_{\text{máx}} = 0,98)$$

Equação (20)

Construiu-se o gráfico tridimensional da superfície de resposta, obtido a partir da equação quadrática, Figura 4.17. No gráfico, identifica-se uma tendência para a região considerada mais eficiente para a degradação. É observado que, um comportamento ascendente para as duas variáveis ocasiona melhor resposta. Dessa forma, espera-se que os níveis máximos positivos de ambas as variáveis sejam as melhores condições para a degradação.

Figura 4.17: Gráfico correspondente à superfície de resposta da porcentagem de remoção do COT para a degradação foto-Fenton.

A fim de encontrar a melhor taxa de degradação do sistema, realizou-se o experimento na região considerada ideal. Os valores estimados estão na Tabela 4.7, assim como, a resposta real para a porcentagem de remoção de COT, obtida experimentalmente.

Tabela 4.7: Condições experimentais para região considerada ideal para a degradação via foto-Fenton, Planejamento 1.

	Variável x_1 (H_2O_2)	Variável x_2 (Fe^{2+})	Resposta Observada Remoção de COT (%)
Valores codificados	1,41	1,41	76
Valores decodificados	2,91 mmol L ⁻¹	0,291 mmol L ⁻¹	

Obteve-se 76 % de remoção do COT, resposta esta acima dos valores obtidos para os outros experimentos do planejamento. O que mostra que foi possível a otimização da degradação via foto-Fenton, dentro do domínio experimental. Entretanto, é possível que exista, fora do domínio experimental estudado, uma condição inicial de H_2O_2 e Fe^{2+} que possa ser considerada mais eficiente para a degradação do composto comercial. Uma vez que, a superfície obtida pelo planejamento acabou revelando como melhor condição os maiores níveis para ambas variáveis.

Nesse sentido, realizou-se um novo planejamento experimental, tendo como objetivo a confirmação da melhor condição do experimento realizado anteriormente. Neste novo planejamento (Planejamento 2), as concentrações mínimas adotadas para as variáveis estudadas, H_2O_2 e Fe^{2+} , foram definidas como sendo as mesmas concentrações encontradas para o ponto ótimo do Planejamento 1, ou seja, 0,291 mmol L⁻¹ e 2,91 mmol L⁻¹ para Fe^{2+} e H_2O_2 , respectivamente.

De acordo com a Figura 4.18, o domínio experimental escolhido para o Planejamento 2 encontra-se estrategicamente acima do Planejamento 1. Essa escolha foi intencional para que se pudesse observar o comportamento do sistema com condições ascendentes para ambas variáveis. Outra característica foi o intervalo para cada variável, onde estudou-se uma região pequena e próxima à melhor condição encontrada no Planejamento 1. Na Tabela 4.8, encontram-se as concentrações utilizadas para as duas variáveis e a resposta observada experimentalmente (% de remoção de COT).

Figura 4.18: Experimentos realizados para o Planejamento 1 (◆) e para o Planejamento 2 (◆) via foto-Fenton.

Tabela 4.8: Planejamento Composto Central 2 *via* foto-Fenton, onde o H₂O₂ (x_1) e o Fe²⁺ (x_2) foram as variáveis independentes e a porcentagem de remoção de carbono orgânico total foi a resposta observada.

Exp.	Valores Codificados		Valores Descodificados (mmol L ⁻¹)		Resposta observada
	x_1	x_2	H ₂ O ₂ x_1	Fe ²⁺ x_2	Remoção de COT (%) Y
1	-1	-1	3,32	0,331	67,15
2	1	-1	5,32	0,331	66,73
3	-1	1	3,32	0,532	73,24
4	1	1	5,32	0,532	64,36
5	0	0	4,32	0,432	75,00
5	0	0	4,32	0,432	69,77
5	0	0	4,32	0,432	72,20
6	-1,41	0	2,91	0,432	71,77
7	1,41	0	5,73	0,432	73,32
8	0	-1,41	4,32	0,291	63,41
9	0	1,41	4,32	0,573	76,30

De acordo com a Tabela 4.8, as respostas encontradas ficaram muito próximas entre si, sendo que a variação entre o maior e o menor valor empírico encontra-se abaixo de 17 %. Essa proximidade também é observada para a média das respostas, onde o ponto central encontra-se em 72,32 % para remoção de COT, enquanto que a média para os 11 experimentos encontra-se em 70,30 %. Com relação ao desvio padrão, os valores também ficaram próximos, obtendo-se 2,61 para o ponto central e 4,34 para os 11 experimentos. Diferentemente do que ocorre para o Planejamento 1, onde o desvio padrão dos 11 experimentos ficou em 21,32. Cabe ressaltar que, o desvio padrão nos fornece a análise da dispersão dos valores, ou seja, indica uma distância entre os valores medidos e a média [64].

Sendo assim, esse planejamento sugere que, provavelmente, tenha sido encontrada uma área dentro do domínio experimental onde as variações das respostas são muito pequenas e próximas entre si, e que esta possa ser a região considerada mais eficiente para a degradação, dentro das condições experimentais estabelecidas. Além disso, o planejamento também sugere que o modelo apresente acentuada falta de ajuste, pois há pouca variação nos valores de respostas. A Tabela 4.9 apresenta os dados referentes a análise de variância, ANOVA.

Tabela 4.9: Planejamento 2, análise de variância, ANOVA, em função da resposta observada Y (remoção de carbono orgânico total – COT).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F1 calculado
Regressão	151,395	5	30,279	4,089
Resíduos	37,021	5	7,404	Teste F1 tabelado
Total	188,416	10	18,841	5,050
Erro Puro	13,651	2	6,825	Teste F2 calculado
Falta de Ajuste	23,370	3	7,790	1,141
R²	0,803	R	0,896	Teste F2 tabelado
R² máx	0,927	R máx	0,963	19,1643

A variância explicada (R^2) é 80,3 % e a variação máxima explicável (R^2 máx) é 92,7 %, ou seja, a previsão teórica para o modelo é pequena, o que dificulta a observação de tendências dentro do domínio experimental. Com relação aos testes F's, o valor $F1_{\text{calculado}}$ encontra-se abaixo do valor de $F1_{\text{teórico}}$, mostrando que os valores experimentais encontram-se distantes dos valores estimados e o valor de $F2_{\text{calculado}}$ está abaixo do valor $F2_{\text{teórico}}$.

A falta de ajuste torna-se mais clara observando os coeficientes da equação quadrática. Todos os 5 parâmetros relacionados às duas variáveis são estatisticamente não significativos, pois os erros são relevantes se comparados aos coeficientes, Equação 22. A variação entre as respostas é expressivamente pequena e próxima entre si, não sendo possível realizar um bom modelamento do planejamento.

$$COT = 72,33 - 2,64 x_1 + 1,0 x_2 - 3,20 x_1^2 + 0,43 x_2^2 - 2,11 x_1 x_2$$

$(\pm 4,47)$ $(\pm 2,73)$ $(\pm 2,73)$ $(\pm 3,26)$ $(\pm 3,26)$ $(\pm 3,87)$

$(R^2 = 0,80)$ $(R^2 \text{máx} = 0,93)$ Equação (21)

Entretanto, o objetivo nesse planejamento foi observar se haveriam melhoras na eficiência de degradação, e apesar do modelo não apresentar bom ajuste, isto ficou evidente. Os resultados encontrados ficaram muito próximos da melhor condição do Planejamento 1, porém menores. Observa-se que nenhum experimento do Planejamento 2 conseguiu apresentar eficiência de degradação acima da melhor condição do Planejamento 1 (76 %). Somente o Experimento 9 apresentou remoção de COT igual a da melhor condição, porém com concentrações 32,6 % e 49 % acima, para H_2O_2 e Fe^{2+} , respectivamente. A partir da realização destes dois planejamentos pode-se confirmar que a condição encontrada para o Planejamento 1 foi a melhor para a degradação do composto comercial.

Optou-se em realizar um terceiro planejamento, com o objetivo de verificar se haveria outra condição de H_2O_2 e Fe^{2+} , em concentrações consideravelmente elevadas, que fossem mais relevantes para a degradação do composto comercial. Podendo obter melhoras consideráveis na degradação dos herbicidas.

Dessa forma, este planejamento não foi comparado com os já realizados. Uma vez que seu espaço amostral é completamente diferente dos outros. Para tanto, aumentou-se significativamente a abrangência em concentrações elevadas para as variáveis. As concentrações máximas de Fe^{2+} e H_2O_2 foram estipuladas em 0,923 mmol L⁻¹ e 29,1

mmol L⁻¹, respectivamente. Na Tabela 4.10 encontra-se o Planejamento 3 e a resposta observada experimentalmente, COT.

Tabela 4.10: Planejamento Composto Central 3 *via* foto-Fenton, onde o H₂O₂ (x_1) e o Fe²⁺ (x_2) são as variáveis independentes e a porcentagem de remoção de carbono orgânico total é a resposta observada.

Exp.	Valores Codificados		Valores Descodificados (m mol L ⁻¹)		Resposta observada
	x_1	x_2	H ₂ O ₂ X	Fe ²⁺ x_2	Remoção de COT (%)
1	-1	-1	5	0,2	5,52
2	1	-1	25	0,2	36,20
3	-1	1	5	0,8	68,28
4	1	1	25	0,8	65,44
5	0	0	15	0,5	59,88
5	0	0	15	0,5	57,67
5	0	0	15	0,5	59,85
6	-1,41	0	0,9	0,5	14,36
7	1,41	0	29,1	0,5	56,81
8	0	-1,41	15	0,077	3,43
9	0	1,41	15	0,923	60,75

Em todos os experimentos realizados a remoção do COT não revelou melhores condições do que a encontrada para o Planejamento 1. Os experimentos 3 e 4 apresentaram a melhor taxa de degradação, 68,3 % e 65,4 % de remoção de COT, respectivamente.

A equação quadrática obtida, Equação 23, 4 coeficientes dentre os 6 foram estatisticamente significativos. Os erros individuais foram consideravelmente altos se comparados aos coeficientes somente para o b_1^2 e b_{12} . O valor negativo do coeficiente b_1 indica que concentrações elevadas de H₂O₂ não melhoram a degradação, já o valor positivo do coeficiente b_2 mostra que concentrações superiores de Fe²⁺ poderiam aumentar a degradação. Entretanto, cabe ressaltar que o Fe²⁺ atua como catalisador nas reações, ou seja, não há necessidade de se utilizar concentrações superiores.

$$COT = 59,13 - 10,99x_1 + 21,66x_2 - 9,26x_1^2 - 11,01x_2^2 - 8,38x_1x_2$$

$(\pm 13,38)$ $(\pm 8,21)$ $(\pm 8,21)$ $(\pm 9,75)$ $(\pm 9,75)$ $(\pm 11,59)$

$$(R^2=0,94)$$

$$(R^2_{\text{máx}} = 0,99)$$

Equação (22)

Na Tabela 4.11, observa-se que o modelo conseguiu explicar 94,4 % dos 99,9 % de variação teoricamente explicável. Estes valores são relativamente próximos entre si, o que indica que a modelagem está mais adequada.

Com relação aos testes F's, verifica-se que o teste $F1_{\text{calculado}}$ ficou 3,3 vezes maior que o teste $F1_{\text{tabelado}}$, o que indica que os valores experimentais se ajustaram bem aos dados. Porém, o mesmo não ocorre para o teste F2, onde o $F2_{\text{calculado}}$ foi maior do que o teste $F2_{\text{tabelado}}$, não havendo dessa forma bom ajuste.

Tabela 4.11: Planejamento 3, análise de variância, ANOVA, em função da resposta observada Y (remoção de carbono orgânico total – COT).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F1 calculado
Regressão	5899,547	5	1179,909	16,90
Resíduos	348,977	5	69,795	Teste F1 tabelado
Total	6248,525	10	624,852	5,050
Erro Puro	3,209	2	1,604	Teste F2 calculado
Falta de Ajuste	345,768	3	115,256	71,83
R²	0,9414	R	0,971	Teste F2 tabelado
R² máx	0,999	R máx	0,999	19,16

O Planejamento 3 indicou que, em um domínio experimental com elevadas concentrações das variáveis, diferente do que ocorre nos Planejamentos 1 e 2, não foram

encontradas melhoras significativas para a degradação do composto comercial contendo os herbicidas.

Em todos os três planejamentos via foto-Fenton, não foi possível fazer previsões quanto às taxas de remoção de COT, pois os modelos apresentaram falta de ajuste. A soma quadrática do erro puro apresentou valores consideráveis para os Planejamentos 1 e 2, esse termo é relacionado exclusivamente aos erros aleatórios das replicatas. O que indica que podem haver fatores não identificados que afetariam o sistema.

Contudo, os planejamentos realizados somaram-se para indicar a condição ideal para a degradação do composto comercial. A partir do Planejamento 1, foram encontradas as concentrações de H_2O_2 e de Fe^{2+} para a maior eficiência de degradação. O Planejamento 2 sugeriu que, a melhor condição estudada no Planejamento 1 encontra-se na região de maior eficiência na degradação. Portanto, na seção a seguir são discutidos parâmetros pertinentes a degradação do composto comercial na melhor condição estabelecida.

4.2.2.3. *Avaliação do Experimento Otimizado para a Degradação via Foto-Fenton*

A partir das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} pré-estabelecidas ($2,91 \text{ mmol L}^{-1}$ e $0,291 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente) foram estudados outros parâmetros a fim de melhorar a eficiência do sistema, embora o mesmo esteja considerado otimizado.

A eficiência do processo foi avaliada a partir da modificação na dosagem de H_2O_2 do meio reacional. Segundo Yip A. C. et al [77], a adição de doses excessivas de peróxido de hidrogênio pode reduzir rapidamente sua concentração e ocasionar uma degradação ineficiente, o que é observado com adição de 100 % do H_2O_2 no início das reações (T0). Os autores demonstraram melhoras expressivas na remoção de COT em dois casos. Primeiro adicionando-se 100% de H_2O_2 no tempo 0 e mais 20% após metade do tempo de experimento. Segundo, adicionando-se 80% do H_2O_2 no tempo 0 e 20% após 10 minutos de experimento.

No presente trabalho, realizou-se além das duas dosagens sugeridas por Yip A. C. et al [77], uma terceira utilizando um titulador automático, onde o H_2O_2 foi adicionado continuamente ao experimento durante os primeiros 15 minutos de reação. Na Figura 4.19 encontram-se as respostas de remoção de COT obtidas em cada condição.

Figura 4.19: Remoção de COT (%) obtida em diferentes tipos de dosagem de H₂O₂.

Nos Experimentos A e D observa-se a maior diferença entre as respostas, onde a dosagem contínua durante 15 minutos reduziu em 12% a remoção de COT, portanto, essa condição não mostrou-se interessante. Provavelmente há pequena quantidade de H₂O₂ no sistema, ocasionando a diminuição de remoção de COT.

As condições B e C também não revelaram maior eficiência de degradação. No entanto, observa-se que houve H₂O₂ remanescente ao final desses experimentos, restando 14,3 e 7 mg L⁻¹ para o experimento B e C, respectivamente. Provavelmente, aumentando-se o tempo de experimento haveria o completo consumo de H₂O₂ e uma maior remoção de COT. Porém, o objetivo neste caso é conseguir a máxima eficiência dentro do tempo estabelecido para as reações (30 minutos).

Para o experimento A, encontrou-se a menor concentração de H₂O₂ remanescente, obtendo-se a maior taxa de degradação. Na Figura 4.20 observa-se a acentuada diminuição na concentração do H₂O₂ nesse experimento, justificando a elevada cinética de degradação. Ao final do experimento, há aproximadamente 5 mg L⁻¹ de H₂O₂ remanescente, praticamente 95% do H₂O₂ adicionado ao meio foi consumido durante o experimento. É possível observar que este consumo ocorre de maneira gradual, condição esta considerada favorável para geração do radical hidroxila e não formação de radicais com baixo poder oxidante.

Figura 4.20: Concentração remanescente de H_2O_2 durante o experimento otimizado foto-Fenton.

De acordo com a Figura 4.21, a diminuição da concentração de H_2O_2 é acompanhada pela evolução da remoção de COT. Apesar da significativa remoção de COT não ocorreu a completa mineralização do composto comercial, indicando a formação de intermediários incapazes de serem degradados pelos radicais formados.

Figura 4.21: Porcentagem de remoção de COT para o experimento otimizado via foto-Fenton.

Trabalhos de degradação do diuron, em concentrações semelhantes às do presente trabalho, obtiveram-se remoções de COT variáveis. Vicente F. et al [78], reduziram 64 % de COT utilizando persulfato combinado com Fe^{2+} em soluções contendo 20 mg L^{-1} de diuron. Já para Catalkaya et al [71] a redução chegou a 82 % a remoção de COT, após 60 minutos de tratamento, utilizando planejamento Box-Behnken.

A remoção do COT foi acompanhada pelo aumento das concentrações dos íons Cl^- e NO_3^- ao final do experimento, Figura 4.22. Neste caso, observa-se o mesmo comportamento da degradação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, formação de cloreto em maior quantidade que de nitrato. Como a concentração de COT foi significativa ao final do experimento, espera-se que sejam formados intermediários contendo heteroátomos de nitrogênio em maior quantidade que intermediários contendo cloro.

Figura 4.22: Concentração de íons Cl^- e NO_3^- obtida empiricamente ao final do processo foto-Fenton comparada ao valor teórico da oxidação completa dos herbicidas.

A formação dos intermediários pode ser observada através da Figura 4.23, em que são mostrados os cromatogramas obtidos via HPLC/UV. Os dois herbicidas não são mais detectados nos primeiros minutos de degradação, no entanto, há detecção de intermediários próximos ao tempo de retenção de 4 minutos.

A confirmação da estrutura dos mesmos poderia ser feita através de técnicas de cromatografia acoplada a espectrometria de massas, LC-MS ou GC-MS, entretanto estas não foram realizadas. Neste caso, as técnicas são pouco interessantes, pois a interpretação dos

dados torna-se difícil devido a degradação ser conduzida simultaneamente para ambos os herbicidas e pela presença de outros compostos, existentes na formulação.

Figura 4.23: Cromatogramas obtidos através das análises de HPLC/UV durante o experimento otimizado foto-Fenton para os herbicidas diuron e hexazinona.

De acordo com a literatura [50], podem existir diferenças quanto à cinética de degradação ao trabalhar-se com diferentes compostos em um mesmo sistema. No presente trabalho, para os experimentos onde a degradação é considerada mais branda, não observou-se diferença na cinética entre os herbicidas. Provavelmente, isso ocorre devido a rápida remoção dos mesmos e ao fato da concentração da hexazinona ser comparativamente menor a concentração do diuron.

Como o composto comercial apresenta bandas características no espectro UV-Vis, é possível monitorar a remoção dos herbicidas a partir da redução da intensidade dos espectros. Na Figura 4.24, observa-se que há uma banda próxima a 250 nm e outra menos intensa na região de 270 nm, características de transições $n-\pi^*$, atribuídas aos grupos carbonila de ambos herbicidas.

Para os primeiros minutos observa-se o desaparecimento das respectivas bandas. A partir de 2,50 minutos identificou-se uma banda extensa na região entre 280 e 330 nm que diminui gradativamente ao longo do experimento. Devido ao rápido desaparecimento das

bandas de absorção nos primeiros minutos de experimento, não foram realizadas curvas de calibração para as concentrações dos herbicidas no espectrofotômetro UV-Vis.

Figura 4.24: Espectros de absorção do composto formulado durante o experimento otimizado foto-Fenton para os herbicidas diuron e hexazinona.

Determinação de Fe(II) remanescente

Segundo a literatura, a utilização do íon Fe^{2+} aumenta a velocidade de reação se comparado ao íon Fe^{3+} , devido a maior geração de radicais hidroxila, Reação 45. Dessa forma, a rápida diminuição na concentração de Fe^{2+} acarreta no aumento da concentração de Fe^{3+} a qual diminui a velocidade da reação, uma vez que a decomposição do H_2O_2 por Fe^{3+} é consideravelmente mais lenta, Reação 46 [79].

Na Figura 4.25 observa-se a rápida redução na concentração inicial de Fe^{2+} , diminuindo aproximadamente 67% nos primeiros 5 minutos de reação, ao final do experimento há menos de 6% de íons Fe^{2+} remanescentes. Ao comparar o decréscimo da concentração de Fe^{2+} com a remoção de COT (Figura 4.21) não observa-se a mesma

diminuição acentuada nos primeiros minutos. Porém, essa maior redução pode ser observada com relação às concentrações dos herbicidas (Figura 4.25). O que sugere que, os ataques nucleofílicos dos radicais no início da reação, degradam os herbicidas formando compostos intermediários, que não são degradados ao final do experimento.

Figura 4.25: Concentração de Fe^{2+} remanescente durante o experimento otimizado foto-Fenton.

Outra variável que pode influenciar diretamente no processo de degradação é o contra-íon proveniente do sal de ferro (II) utilizado (SO_4^{2-}). Segundo Hwang et al [80], a adição de SO_4^{2-} na solução pode formar complexos de baixa reatividade com o Fe^{3+} . Esses complexos interferem na geração de ferro-peróxido, ou seja, na formação de $\cdot\text{OH}$. No presente trabalho, com o aumento da concentração de Fe^{3+} ao longo do experimento, observou-se que a degradação não foi completa, obtendo-se uma concentração de COT mensurável ao final da reação.

5. CONCLUSÕES

A degradação via $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ apresentou alta remoção de carbono orgânico total para o composto comercial, 96,4 %. As condições ideais para a degradação foram 7 mmol L^{-1} de H_2O_2 e pH de 2,8. Também foi observada significativa remoção de COT para a degradação foto-Fenton, porém menor quando comparada ao $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, obtendo-se uma porcentagem de mineralização próxima a 76 %. No entanto, houve H_2O_2 remanescente ao fim do experimento, o que indica que essa remoção poderia ser mais acentuada caso o tempo de degradação fosse aumentado. As condições de Fe^{2+} e de H_2O_2 para o foto-Fenton foram iguais a 0,291 mmol L^{-1} e 2,91 mmol L^{-1} , respectivamente.

Para ambas as degradações, não foram detectadas concentrações dos herbicidas via HPLC/UV ao final dos experimentos, apresentando elevada cinética de degradação, o que não tornou possível a observação de variações entre a hexazinona e o diuron.

Os processos estudados revelaram-se atraentes para a degradação dos herbicidas em meios aquosos. No entanto, o sistema via $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ sobressaiu-se devido a maior taxa de mineralização. Além disso, no processo foto-Fenton há necessidade de uma etapa adicional, remoção de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

A utilização do planejamento experimental mostrou-se relevante para a degradação dos herbicidas hexazinona e diuron em ambos os experimentos, sendo possível obter as condições consideradas ideais para os sistemas. O estudo da influência das variáveis possibilitou diminuir erros sistemáticos e excessos de reagentes.

A aplicação da irradiação externa com emissões e potência diferentes favoreceu a variação na degradação para os dois procedimentos. O sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ apresentou maior taxa de degradação, no entanto, essa condição seria esperada para o processo foto-Fenton, caso as lâmpadas utilizadas fossem iguais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HAYO, M. G.; WERF, V. Assessing the impact of pesticides on the environment. **Agriculture Ecosystems e Environment**, v. 60, p. 81-96, 1996.
2. FIELD, J. A.; REED, R. L.; SAWYER, T. E.; MARTINEZ, M. Diuron and its metabolites in surface water and ground water by solid phase extraction and in-vail elution. **Journal of Agricultural Food Chemical**, v. 45, p. 3897-3902, 1997.
3. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671-698, 1993.
4. HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potencial future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, p. 361-377, 1993.
5. VENKATADRI, R.; PETERS, R. W. Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis. **Hazardous Waste e Hazardous Materials**, v. 10, n. 2, p. 107-149, 1993.
6. VARELLA, J. Mundo chega a 7 bilhões de pessoas e atinge metade da sua capacidade. **R7 Notícias**, 2011. Disponível em: <<http://noticias.r7.com/internacional/noticias/mundo-chega-a-7-bilhoes-de-pessoas-e-chega-a-metade-da-sua-capacidade-20111031.html>>. Acesso em: 31 out. 2011.
7. AGENCY ENVIRONMENTAL PROTECTION (EPA). **What is a pesticide?**, Washington, 2012. Disponível em: <<http://www.epa.gov/pesticides/about/index.htm>>. Acesso em: 27 mar. 2012.
8. SPADOTTO, C. A. Abordagem interdisciplinar na avaliação ambiental de agrotóxicos. **Núcleo de pesquisa interdisciplinar**, v. 1, p. 1-9, 2006.
9. ACHCAR, T. Brasil: líder mundial em alimentos envenenados. **Yahoo Notícias**, 2012. Disponível em: <<http://br.noticias.yahoo.com/blogs/habitat/brasil-l%C3%ADder-mundial-em-alimentos-envenenados-213343375.html>>. Acesso em: 20 abr. 2012.
10. FREITAS, G. J. Uso eficiente de defensivos. **Agência Nacional de Defesa Vegetal**. Disponível em: <<http://www.ande.com.br/noticias/noticia.asp?cod=351>>. Acesso em: 25 ago. 2011.
11. OLIVEIRA, A. C. Produção de cana-de-açúcar deve ter queda de 5,6% aponta Conab. **Folha de São Paulo**. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/mercado/967484-producao-de-cana-de-acucar-deve-ter-queda-de-56-aponta-conab.shtml>>. Acesso em: 10 set. 2011.
12. BAIRD, C. **Química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2008. 622 p.
13. GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: a review. **Chemosphere**, v. 56, p. 1021-1032, 2004.

14. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Diuron Assessment**, Washington, 2002. Disponível em: <http://www.epa.gov/oppsrrd1/reregistration/REDs/diuron_tred.pdf>. Acesso em: 20 maio 2012.
15. EUROPEAN COMMISSION. HEALTH & CONSUMER PROTECTION DIRECTORATE-GENERAL. **Diuron**, 2008. Disponível em: <http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list_diuron_en.pdf>. Acesso em: 18 maio 2012.
16. BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, 18 de março de 2005. Seção 1.
17. BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. Monografias técnicas do ministério da saúde sobre substâncias com ação tóxica sobre animais ou plantas. Portaria 9 10/85 - SNVS Anexo I. **Diário Oficial da União**, Brasília, de julho de 1987. Seção 1, p. 28.
18. QUEIROZ, S. C. N.; FERRACINI, V. L.; GOMES, M. A. F.; ROSA, M. A. Comportamento do herbicida hexazinone em área de recarga do aquífero guarani cultivada com cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 32, p. 378-381, 2009.
19. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Hexazinone Assessment**, 2002. Disponível em: <http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/hexazinone_tred.pdf>. Acesso em: 15 maio 2012.
20. BOUILLY, K.; BONNARD, M.; GAGNAIRE, B.; RENAULT, T.; LAPÈGUE, S. Impact of diuron on aneuploidy and hemocyte parameters in pacific oyster, *crassostrea gigas*. **Archives of Environmental and Toxicology**, v. 52, p. 58-63, 2007.
21. RAVANELI, M. A. C. **Estudo da ecotoxicidade aguda em Danio Rerio de um herbicida comercial e seus principais componentes diuron e hexazinona**. 2010. 96 f. Dissertação (Mestrado profissionalizante em Tecnologia Ambiental) - Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnológicas, Universidade de Ribeirão Preto, São Paulo.
22. FIELD, J. A.; REED, R. L.; SAWYER, T. E.; GRIFFITH, S. M.; WIGINGTON, P. J. Diuron occurrence and distribution in soil and surface and ground water associated with grass seed production. **Journal of Environmental Quality**, v. 32, p. 171-179, 2003.
23. MONCADA, A. Environmental fate of diuron - environmental monitoring branch. **California Department of Pesticide Regulation**, 2004. Disponível em: <www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/diuron.pdf>. Acesso em: 25 ago. 2011.
24. KENNEDY, G. L. Acute and environmental toxicity studies with hexazinone. **Fundamental and Applied Toxicology**, v. 4, p. 603-611, 1984.
25. TU, M.; HURD, C.; RANDALL, J. M. Weed control methods handbook: Tools and techniques for use in natural areas. **Ael V. S. Government Documents (Utah Regional Depository)**, 2001. Disponível em: <<http://digitalcommons.unl.edu/govdocs/533>>. Acesso em: 23 maio 2012.

26. CERDEIRA, A. L.; DORNELAS DE SOUZA, M.; BOLONHEZI, D.; QUEIROZ, S. C. N.; FERRACINI, V. L.; LIGO, M. A. V.; PESSOA, M. C. P. Y. Effects of sugar cane mechanical harvesting followed by no-tillage crop systems on leaching of triazine herbicides in Brazil. **Environmental Contamination and Toxicology**, v. 75, n. 4, p. 805-812, 2005.
27. MAGNUSSON, M.; HEIMANN, K.; QUAYLE, P.; NEGRI, A. P. Additive toxicity of herbicide mixtures and comparative sensitivity of tropical benthic microalgae. **Marine Pollution Bulletin**, v. 11, p. 1978-1987, 2010.
28. KOOKANA, R. S.; AYLMOORE, L. A. G. Estimating the pollution potential of pesticides to groundwater. **Australian Journal of Soil Research**, p. 1141-1155, 1994.
29. BRASIL. Ministério da Saúde. Sistema de Informação sobre Agrotóxico. ANVISA. Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. **Diário Oficial de União**, Brasília, 8 de janeiro de 2002. Capítulo IV.
30. TAYLOR, A. W.; SPENCER, W. F. Volatilization and vapor transport processes. **Pesticides in the Soil Environment**, p. 213-269, 1990.
31. LOUCHART, X.; VOLTZ, M.; ANDRIEUX, P.; MOUSSA, R. Herbicide transport to surface waters at field and watershed scales. **Journal of Environmental Quality**, v. 30, p. 982-991, 2001.
32. DANTAS, A. D. B.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; BALLEJO, R. R.; BERNARDO, L. D. Pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular para remoção dos herbicidas Diuron e Hexazinona de água subterrânea. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 14, n. 3, p. 373-380, 2009.
33. DANTAS, A. D. B. D.; PASCHOALATO, M. S.; MARTINEZ, M. S.; BALLEJO, R. R.; DI BERNARDO, L. Removal of diuron and hexazinone from Guarany Aquifer groundwater. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 3, p. 415-424, Setembro 2011.
34. WANG, H.; XU, S.; TAN, C.; WANG, X. Anaerobic biodegradation of hexazinone in four sediments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 806-811, 2009.
35. PRICHARD, T.; TROIANO, J.; MARADE, J.; GUO, F.; CANEVARI, M. Movement of diuron and hexazinone in clay soil and infiltrated pond water. **Journal of Environmental Quality**, v. 34, p. 1-13, 2005.
36. GANAPATHY, C. Environmental fate of hexazinone- environmental monitoring branch. **California Department of Pesticide Regulation**, 2007. Disponível em: <<http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/hxzinone.pdf>>. Acesso em: 20 ago. 2011.
37. PANG, L.; CLOSE, M.; FLINTOFT, M. Degradation and sorption of atrazine, hexazinone and procymidone in coastal sand aquifer media. **Pest Management Science**, v. 61, p. 133-143, 2005.
38. JARDIM, W. D. F. **Processos oxidativos avançados, conceitos teóricos**. Campinas: Unicamp, 2004. 83 p.

39. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 1-4, 1999.
40. COMNINELLIS, C.; KAPALKA, A.; MALATO, S.; PARSON, S.; POULIOS, I.; MANTZAVINOS, D. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, p. 769-776, 2008.
41. JARDIM, W. F.; NOGUEIRA, R. F. P. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.
42. SURI, R. P.; LIU, J.; CRITTENDEN, J.; PERRAM, D.; MULLINS, M. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environmental**, v. 65, p. 665-673, 1993.
43. FARRIÉ, M. J.; FRANCH, M. I.; MALATO, S.; AYLLÓN, J. A.; PERAL, J.; DOMÉNECH, X. Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation. **Chemosphere**, v. 58, p. 1127-1133, 2005.
44. IKEHATA, K.; EL-DIN, M. G. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and fenton-type advanced oxidation processes: a review. **Journal of Environmental Engineering**, v. 5, p. 81-135, 2006.
45. MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, p. 188-197, 2009.
46. FOX, M.; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **American Chemical Society**, v. 93, n. 1, p. 341-357, 1993.
47. FABER, M. **Tratamento fotocatalítico de corante ácido usando filmes de vidro/TiO₂ e degradação fotoeletrocatalítica de corante vat sobre eletrodos de filmes finos de Ti/TiO₂**. 117 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2010.
48. POYATOS, J. M.; MUÑO, M. M.; ALMECIJA, M. C.; TORRES, J. C.; HONTORIA, E.; OSORIO, F. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. **Water Air Soil Pollut**, v. 205, p. 187-204, 2010.
49. HINCAPIÉ, M.; MALDONADO, M. I.; GERNJAK, W.; PÉREZ, J. A. S.; BALLESTEROS, M. M.; MATATO, S. Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances. **Catalysis Today**, v. 101, p. 203-210, 2005.
50. BURROWS, H. D.; CANLE L, M.; SANTABALLA, J. A.; STEENKEN, S. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 67, p. 71-108, 2002.
51. MALATO, S.; BLANCO, J.; ALARCON, D.; MALDONADO, M. I.; CÁCERES, J.; GERNJAK, W. Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. **Solar Energy**, v. 75, p. 329-336, 2003.

52. MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, p. 1-15, 2002.
53. MALATO, S.; CÁCERES, J.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; PIEDRA, L.; HERNANDO, M. D.; AGUERA, A.; VIAL, J. Photocatalytic treatment of diuron by solar photocatalysis: evaluation of main intermediates and toxicity. **Environmental Science Technology**, v. 37, p. 2516-2514, 2003.
54. TROVÓ, A. G.; VILLA, R. D.; NOGUEIRA, F. P. Utilização de reações foto-fenton na prevenção de contaminações agrícolas. **Química Nova**, v. 28, p. 847-851, 2005.
55. NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1-3, p. 33-50, 2003.
56. OTURAN, N.; EDELAHI, M. A.; AARON, J. J.; PODVORICA, F. I.; KACEMI, K. E. Comparative study Of degradation of herbicide diuron residues in water by various fenton's reaction-based advanced oxidation processes. **Balwoys**, v. 25, p. 1-11, 2010.
57. JIRKOVSKY, J.; FAURE, V. F.; BOULE, P. Photolysis of diuron. **Pesticide Science**, v. 50, p. 42-52, 1997.
58. CABRERA, L. C.; CALDAS, S. S.; RODRIGUES, S.; BIANCHINI, A.; DUARTE, F. A.; PRIMEL, E. G. Degradation of Herbicide Diuron in Water Employing the Fe⁰/H₂O₂ System. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 2347-2352, 2010.
59. SALVESTRINI, S.; DI CERBO, P.; CAPASSO, S. Kinetics of the chemical degradation of diuron. **Chemosphere**, v. 48, p. 69-73, 2002.
60. EIRAS, S. D. P.; CUELBAS, C. J.; ANDRADE, J. C. D. Um estudo comparativo sobre a eficiência de estratégias quimiométricas de otimização. **Química Nova**, v. 4, n. 17, p. 216-219, 1994.
61. FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v. 5, p. 724-731, 1999.
62. VANDEGINSTE, B. G. M. Chemometrics - general introduction and historical development. **Topics in Current Chemistry**, n. 141, p. 1-42, 1987.
63. TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.
64. NETO, B. D. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 4^a. ed. São Paulo: Bookman, 2010. 413 p.
65. MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum**, v. 223, n. 6, p. 1537-1546, 2001.
66. (APHA), A. P. H. A. **Standart methods for the examination of water e wastewater**. 21. ed. Washington: Centennial Edition, v. 1, 2005. 1200 p.

67. BOUCHARD, D. C.; LAVY, T. L. High-performance liquid-chromatographic determination of hexazinone residues in soil and water. **Journal of Chromatography**, v. 270, p. 396-401, 1983.
68. FARRÉ, M. J.; MALDONATO, M. I.; GERNJAK, W.; OLLER, I.; MALATO, S.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Coupled solar photo-Fenton and biological treatment for the degradation of diuron and linuron herbicides at pilot scale. **Chemosphere**, v. 72, p. 622-629, 2008.
69. SANCHES, S.; CRESPO, M. T. B.; PEREIRA, V. J. Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 44, p. 1809-1818, 2010.
70. CATALKAYA, E. C.; BALI, U.; SENGÜL, F. Photochemical degradation and mineralization of 4-chlorophenol. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 10, p. 113-120, 2003.
71. CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Dehalogenation, degradation and mineralization of diuron by peroxone (peroxide/ozone) treatment. **Journal of Environmental Science and Health Part A**, v. 44, p. 630-638, 2009.
72. GAO, N.-Y.; DENG, Y.; ZHAO, D. Ametryn degradation in the ultraviolet (UV) irradiation/hydrogen peroxide (H₂O₂) treatment. **Journal of Hazardous Materials**, n. 164, p. 640-645, 2009.
73. BELTRÁN, F. J.; OVEJERO, G.; RIVAS, J. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 3. UV radiation combined with hydrogen peroxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, p. 883-890, 1996.
74. GHALY, M. Y.; HÄRTEL, G.; MAYER, R.; HASENEDER, R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. **Waste Management**, v. 21, p. 40-47, 2001.
75. KHATAEE, A. R.; KHATAEE, H. R. Photooxidative removal of the herbicide Acid Blue 9 in the presence of hydrogen peroxide: modeling of the reaction for evaluation of electrical energy per order (Eeo). **Journal of Environmental Science and Health Part B**, v. 43, p. 562-568, 2008.
76. ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.
77. YIP, A. C.-K.; LAM, F. L.-Y.; HU, X. Chemical-vapor-deposited copper on acid-activated bentonite clay as an applicable heterogeneous catalyst for the photo-fenton-like oxidation of textile organic pollutants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 7983-7990, 2005.
78. VICENTE, F.; SANTOS AURORA; ROMERO, A.; RODRIGUEZ, S. Kinetic study of diuron oxidation and mineralization by persulphate: Effects of temperature, oxidant concentration and iron dosage method. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, p. 127-135, 2011.

79. BRILLAS, E.; CASADO, J. Aniline degradation by Electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 47, p. 241-248, 2002.
80. HWANG, S.; HULING, S. G.; KO, S. Fenton-like degradation of MTBE: Effects of iron counter anion and radical scavengers. **Chemosphere**, v. 78, p. 563-568, 2010.

7. APÊNDICE

Figura 7.1: Curva de calibração referente á determinação das concentrações residuais de Fe (II)

Figura 7.2: Curva de calibração referente á determinação das concentrações residuais de H_2O_2

Tabela 7.1: Concentração de COT no Planejamento via H₂O₂/UV

Exp.	COT Inicial (mg C L ⁻¹)	COT Final (mg C L ⁻¹)	Redução %
1	20,88	2,43	88,39
2	18,54	2,96	84,06
3	20,26	3,28	83,84
4	18,40	2,32	87,38
5.1	16,54	2,86	82,71
5.2	21,53	2,61	87,88
5.3	21,02	2,48	88,22
6	21,25	13,45	36,71
7	21,26	2,37	88,86
8	20,39	0,73	96,44
9	21,90	4,16	81,02
Fotólise	18,11	14,93	17,56

Tabela 7.2: Concentração de COT no Planejamento 1 via foto-Fenton.

Exp.	COT Inicial (mg C L ⁻¹)	COT Final (mg C L ⁻¹)	Redução %
1	20,75	19,05	8,19
2	19,56	17,43	10,89
3	17,94	15,23	15,11
4	18,25	6,643	63,60
5.1	17,28	11,31	34,55
5.2	18,88	10,4	44,92
5.3	20,46	12,57	38,56
6	20,97	19,73	5,91
7	19,07	10,24	46,30
8	18,77	18,48	1,55
9	20,22	10,15	49,80
Ponto Ótimo	22,13	5,24	76,33

Tabela 7.3: Concentração de COT no Planejamento 2 via foto-Fenton

Exp.	COT Inicial (mg C L ⁻¹)	COT Final (mg C L ⁻¹)	Redução %
1	18,98	6,24	67,15
2	18,78	6,25	66,73
3	20,34	5,44	73,24
4	19,02	6,78	64,36
5.1	20,34	5,09	75,00
5.2	19,49	5,89	69,77
5.3	19,31	5,37	72,20
6	20,34	5,74	71,77
7	19,02	5,08	73,32
8	18,78	6,87	63,41
9	19,31	4,56	76,39

Tabela 7.4: Concentração de COT no Planejamento 3 via foto-Fenton

Exp.	COT Inicial (mg C L ⁻¹)	COT Final (mg C L ⁻¹)	Redução %
1	18,84	17,8	5,52
2	18,81	12	36,20
3	20,01	6,347	68,28
4	20,09	6,943	65,44
5.1	19,83	7,955	59,88
5.2	17,95	7,598	57,67
5.3	19,46	7,814	59,85
6	20,27	17,36	14,36
7	18,39	7,943	56,81
8	19,27	18,61	3,43
9	19,28	7,567	60,75

Tabela 7.5: Concentrações dos herbicidas hexazinona e diuron em mg L^{-1} para os experimentos do planejamento composto central $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Onde N. D. indica composto não detectado

HEXAZINONA

Tempo (min)	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5 (1)	Exp. 5 (2)	Exp. 5 (3)	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	Exp. 9	Fotólise
0	6,11	5,87	5,96	5,81	5,94	6,09	6,00	5,95	5,97	5,91	6,19	6,08
2	1,81	N. D.	3,84	0,13	3,09	2,33	0,15	3,87	0,27	0,14	2,91	5,53
4	N. D.		N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	1,04	N. D.	N. D.	N. D.	4,04
6								N. D.				2,64
8												1,65
10												1,09
15												0,49
20												0,33
30												0,13

DIURON

Tempo (min)	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5 (1)	Exp. 5 (2)	Exp. 5 (3)	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	Exp. 9	Fotólise
0	32,97	26,35	32,94	26,46	26,23	33,06	32,45	32,55	32,19	32,48	33,28	25,19
2	7,45	0,35	18,37	1,11	12,23	11,10	1,28	14,88	0,27	1,45	13,16	18,27
4	N. D.	N. D.	0,30	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	1,64	N. D.	N. D.	0,48	4,62
6			N. D.					N. D.			0,31	0,77
8											0,03	N. D.
10											N. D.	

Tabela 7.6: Concentrações dos herbicidas hexazinona e diuron em mg L^{-1} para os experimentos do Planejamento 1 composto central *via* foto-Fenton. Onde N. D. indica composto não detectado.

HEXAZINONA

Tempo (min)	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5(1)	Exp. 5 (2)	Exp. 5 (3)	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	Exp. 9	Ponto Ótimo (COT)
0	5,94	5,98	5,93	5,926	5,91	5,88	6,05	6,08	5,766	5,92	6,02	6,04
5	3,75	3,33	N. D.	N. D.	0,66	0,84	1,198	3,43	0,818	4,94	N. D.	N. D.
10	2,97	2,12			N. D.	N. D.	0,136	2,83	N. D.	4,57		
20	1,42	0,41					N. D.	2,15		3,81		
30	0,48	N. D.						1,87		3,13		

DIURON

Tempo (min)	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5(1)	Exp. 5 (2)	Exp. 5 (3)	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	Exp. 9	Ponto Ótimo (COT)
0	26,97	27,16	23,88	23,80	28,35	23,29	26,65	28,56	23,63	25,43	26,61	26,41
5	17,29	14,58	0,66	N. D.	3,35	3,60	5,12	16,92	3,432	21,69	N. D.	N. D.
10	13,01	9,63	N. D.		N. D.	0,33	1,01	14,03	0,145	19,91		
20	6,57	2,29				N. D.	N. D.	10,57	N. D.	14,88		
30	2,50	N. D.						9,13		13,59		

Tabela 7.7: Concentrações dos herbicidas hexazinona e diuron em mg L^{-1} para os experimentos do Planejamento 2 composto central *via* foto-Fenton. Onde N. D. indica composto não detectado.

HEXAZINONA

Tempo (min)	Exp. 1	Exp.2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5 (1)	Exp. 5 (2)	Exp. 5 (3)	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	Exp. 9
0	5,87	6,54	6,02	5,67	5,99	5,65	6,80	6,50	5,97	6,67	5,88
5	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

DIURON

Tempo (min)	Exp. 1	Exp.2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5 (1)	Exp. 5 (2)	Exp. 5 (3)	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	Exp. 9
0	22,77	26,38	25,99	25,55	26,86	25,77	25,98	27,78	25,24	26,03	27,6
5	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

Tabela 7.8: Concentrações dos herbicidas hexazinona e diuron em mg L⁻¹ para os experimentos do Planejamento 3 composto central *via* foto-Fenton. Onde N. D. indica composto não detectado.

HEXAZINONA

Tempo (min)	Exp. 1	Exp.2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5 (1)	Exp. 5 (2)	Exp. 5 (3)	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	Exp. 9
0	5,79	6,63	6,68	6,51	6,70	4,65	6,75	6,75	6,48	6,65	5,79
1,5	N. D.	1,65	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	3,97	N. D.
5		N. D.								2,54	
30										N. D.	

DIURON

Tempo (min)	Exp. 1	Exp.2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5 (1)	Exp. 5 (2)	Exp. 5 (3)	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	Exp. 9
0	20,78	25,34	25,71	24,22	27,31	18,48	25,98	26,07	26,24	27,03	23,6
1,5	0,05	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0,10	N. D.	18,87	N. D.
5	N. D.							N. D.		10,37	
30										N. D.	

Tabela 7.9: Concentração de H_2O_2 em mg L^{-1} remanescente para os experimentos durante o planejamento composto central via $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Onde N. D indica H_2O_2 não detectado.

Tempo (min)	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5 (1)	Exp. 5 (2)	Exp. 5 (3)	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	Exp. 9
2	4,09	12,10	4,22	13,08	8,91	9,88	9,10	1,09	14,63	9,93	10,32
4	2,82	9,35	4,23	10,43	7,16	8,37	6,82	1,07	11,91	6,06	5,27
6	2,15	6,90	2,66	8,08	5,14	6,29	4,53	0,70	8,50	4,16	2,52
8	1,53	4,65	1,87	4,73	3,24	4,87	2,86	0,60	5,33	2,41	1,11
10	1,04	2,68	1,12	3,09	1,88	3,43	1,56	0,48	3,49	1,31	0,48
15	0,24	0,47	0,22	0,74	0,30	1,20	0,27	0,29	0,69	0,18	0,02
20	0,01	0,06	N. D.	0,18	N. D.	0,35	0,02	0,16	0,08	N. D.	N. D.
30	N. D.	N. D.		N. D.		0,02	N. D.	0,06	N. D.		

Tabela 7.10: Concentração de H_2O_2 em mg L^{-1} remanescente para os experimentos durante o Planejamento 1 composto central via foto-Fenton. Onde N. D indica H_2O_2 não detectado.

Tempo (min)	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5.1	Exp. 5.2	Exp. 5.3	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	Exp. 9	Ponto Ótimo (HPLC/UV)	Ponto Ótimo (TOC)
5	0,60	2,96	0,35	2,22	1,74	1,73	1,71	N. D.	3,41	2,13	1,39	1,68	2,53
10	0,58	2,88	0,15	1,42	1,39	1,54	1,56		3,09	1,86	0,51	0,57	1,33
20	0,50	2,74	0,05	0,62	0,48	0,81	0,94		2,27	1,84	0,01	0,11	0,44
30	0,44	2,37	0,05	0,28	0,16	0,30	0,25		1,52	1,79	N. D.	0,04	0,16

Tabela 7.11: Concentração de H_2O_2 em mg L^{-1} remanescente para os experimentos durante o Planejamento 2 composto central via foto-Fenton.

Tempo (min)	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5.1	Exp. 5.2	Exp. 5.3	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	Exp. 9
5	4,00	6,60	3,04	5,38	4,05	4,25	3,09	2,94	5,79	5,77	3,26
10	2,55	4,41	1,14	3,82	2,46	2,64	2,30	1,21	3,67	4,03	2,15
15	1,71	3,38	0,62	2,78	1,61	1,82	1,54	0,67	2,64	3,20	1,36
20	1,25	2,67	0,34	2,12	1,14	1,41	1,07	0,36	1,95	2,57	0,89
30	0,72	1,82	0,13	1,32	0,58	0,79	0,58	0,15	1,13	1,77	0,43

Tabela 7.12: Concentração de H_2O_2 em mg L^{-1} remanescente para os experimentos durante o Planejamento 3 composto central via foto-Fenton.

Tempo (min)	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5.1	Exp. 5.2	Exp. 5.3	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	Exp. 9
2	6,64	21,74	4,93	22,20	13,87	16,20	16,37	0,69	22,20	17,70	13,94
5	5,97	21,78	3,87	20,34	12,45	13,67	14,78	0,56	20,56	16,77	11,63
10	4,00	20,12	3,04	15,68	10,65	9,76	10,88	0,35	19,23	16,89	6,74
20	3,78	20,22	1,40	13,45	7,89	8,99	7,65	0,22	18,76	16,45	4,56
30	2,46	19,66	0,33	10,06	6,09	6,75	6,32	0,01	17,41	15,06	3,31