

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL**  
**CAMPUS CERRO LARGO**  
**CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA**

**LUCAS BOHNENBERGER**

**DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA PRESENTE EM ÁGUAS PELO PROCESSO  
OXIDATIVO AVANÇADO DE ELETRO-FOTO-OZONIZAÇÃO**

**CERRO LARGO**

**2022**

**LUCAS BOHNENBERGER**

**DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA PRESENTE EM ÁGUAS PELO PROCESSO  
OXIDATIVO AVANÇADO DE ELETRO-FOTO-OZONIZAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Manuela Gomes Cardoso

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

**CERRO LARGO**

**2022**

**Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS**

Bohnenberger, Lucas

DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA PRESENTE EM ÁGUAS PELO  
PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO DE ELETRO-FOTO-OZONIZAÇÃO /  
Lucas Bohnenberger. -- 2022.

64 f.:il.

Orientadora: Doutora Manuela Gomes Cardoso

Co-orientador: Doutor Fernando Henrique Borba

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -  
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de  
Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária, Cerro  
Largo, RS, 2022.

1. pesticidas. 2. tratamento avançado. 3. oxidação.  
4. compostos orgânicos. I. , Manuela Gomes Cardoso,  
orient. II. Borba, Fernando Henrique, co-orient. III.  
Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

**LUCAS BOHNENBERGER**

**DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA PRESENTE EM ÁGUAS PELO PROCESSO  
OXIDATIVO AVANÇADO DE ELETRO-FOTO-OZONIZAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Este trabalho foi defendido e aprovado pela banca em 01/04/2022.

**BANCA EXAMINADORA**



---

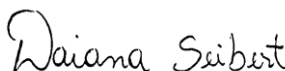
Prof.ª Dr.ª Manuela Gomes Cardoso – UFFS  
Orientadora



Documento assinado digitalmente  
Leandro Pellenz  
Data: 11/04/2022 10:34:08-0300  
CPF: [REDACTED]  
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

---

Ms.º Leandro Pellenz – UFSC  
Avaliador



---

Ms.ª Daiana Seibert – UEM  
Avaliadora

Dedico este trabalho aos meus pais, Dileni e Jorge, que não pouparam esforços para que eu pudesse concluir meus estudos.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família, por serem meu alicerce, pelo incondicional amor e todo apoio recebido durante esses anos, foram fundamentais para a passagem dessa fase da vida.

Aos meus amigos que universidade me deu, em especial ao Gabriel, Timóteo, Eduardo, Maurício, Kananda e Júlia por todos os momentos de companheirismo, alegria, e conhecimentos compartilhados.

A minha amiga Cristina, por toda a paciência e atenção nesses quase 20 anos de amizade.

A minha Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Manuela Gomes Cardoso, por todos os anos de orientação ensinamentos, paciência e por todo o apoio recebido.

Ao meu coorientador Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>o</sup> Fernando Henrique Borba por toda ajuda e disponibilidade.

A Universidade Federal da Fronteira Sul pela qualidade de ensino e infraestrutura disponibilizada.

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Liziara por toda atenção e disponibilidade, bem como aos técnicos dos laboratórios.

Aos colegas Jonas, Gustavo, Renata e quaisquer outros que estiveram diretamente ou indiretamente envolvido na realização deste trabalho, meu muito obrigado.

À Deus, pela vida.

## RESUMO

No Brasil, o aumento de uso de agrotóxicos se inicia na década de 1960. Desde então, toneladas de ingredientes ativos são vendidos anualmente para o controle de pragas e obtenção de lavouras altamente produtivas, sendo motivo de grande preocupação. Parte dessa preocupação se deve ao fato que parte dos agrotóxicos utilizados é considerado prejudicial à saúde humana e acaba atingindo as fontes de águas para o consumo humano. Este é o caso da atrazina, a qual é o quinto ingrediente ativo mais vendido no Brasil, é considerada pela USEPA como desreguladora endócrina e possui alta persistência em corpos hídricos e nos solos. Com isso, uma série de tratamentos vem sendo estudados para sua degradação. Dentre esses, os processos oxidativos avançados se mostram como uma alternativa atrativa, visto que se fundamentam na utilização do radical hidroxila, um forte agente oxidante, para efetuar a degradação dos poluentes orgânicos. O objetivo deste trabalho foi investigar como a concentração de  $O_3$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ), a intensidade de corrente elétrica (A) e o pH influenciam na degradação da atrazina presente em águas. O método escolhido foi o Eletro-Foto-Ozonização (EFO). Testes preliminares foram realizados utilizando valores aleatórios dos parâmetros, permitindo a escolha de um ponto central e posterior aplicação de um delineamento experimental do tipo DCCR e uma Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) para obter as condições ótimas de operação. Os experimentos foram feitos com efluente sintético de atrazina numa concentração de  $10 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ , valor próximo às concentrações comumente encontradas em águas residuárias de lavagem de embalagens e fábricas de agrotóxicos. As concentrações avaliadas de  $O_3$  foram entre 11,36 a  $78,64 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ , intensidade de corrente entre 0,32 e 3,68 (A), pH entre 2,5 e 7,5 e tempos de 15, 30 e 45 minutos. A máxima degradação foi identificada em 45 min de tratamento, com uma concentração de  $O_3$  de  $65 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ , intensidade de Corrente de 1A e pH 5. Aplicando a MSR para a degradação em 15 min, foi identificado que a relação linear de  $O_3$  e as interações lineares entre  $O_3$  e intensidade de corrente foram os parâmetros que mais influenciaram na degradação da ATZ. Como condição ótima foi encontrado  $45 \text{ mg} \cdot L^{-1}$  de  $O_3$ , 2 A e pH 5, com reprodutibilidade de 78 % e 92,07% de degradação de atrazina. Após o método da EFO, o valor residual de atrazina ficou acima do valor estabelecido nas legislações vigentes e, portanto, sugere-se a aplicação de um tratamento complementar, além de análises de mineralização da atrazina.

Palavras-chave: pesticidas; tratamento avançado; oxidação; compostos orgânicos;

## ABSTRACT

In Brazil, through public policies, the increase in the use of pesticides began in the 1960s. Since then, tons of active ingredients are sold year after year to control pests and obtain highly productive crops, which is a reason for great concern. Part of this concern is due to the fact that most of the pesticides used are considered an endocrine disruptor and end up reaching natural water sources for human consumption. This is the case of atrazine, which is the sixth most sold active ingredient in Brazil. This substance is considered by USEPA as an endocrine disruptor and has high persistence in water bodies and soils. Due to this, a series of treatments have been studied for its degradation and mineralization. Among these, advanced oxidative processes are shown as an alternative, since these processes usually use the hydroxyl radical, a strong oxidizing agent to effectively degraded organic pollutants. The objective of this work is to investigate how the parameters of  $O_3$  concentration ( $mg \cdot L^{-1}$ ), electric current intensity (A) and pH influence the degradation of atrazine present in water by Electro-Photo-Ozonation. Preliminary tests were performed using random values of the parameters, allowing the choice of a central point and subsequent application of an experimental design of the DCCR type and a Response Surface Methodology (MSR) to obtain the optimal operating conditions. The experiments were carried out with synthetic atrazine effluent at a concentration of  $10 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ , the value adopted, as it is commonly found in wastewater from washing packaging and pesticide factories, with  $O_3$  concentrations ranging from 11.36 to 78, 64  $mg \cdot L^{-1}$ , current intensity between 0.32 and 3.68 (A) and pH between 2.5 and 7.5. From the DCCR design, the degradation rate was obtained in 15 min (3.88 to 92.07%), 30 min (27.61 to 98.43%) and in 45 min (51.7 to 99.62%). For the maximum degradation identified in 45 min with an  $O_3$  concentration of 65  $mg \cdot L^{-1}$ , Current Intensity of 1A and pH 5, and a residual concentration of 38 ppb. In the MSR, for the degradation in 15 min, it was identified that the linear interactions of  $O_3$  and the linear interactions between  $O_3$  and current intensity were the parameters that most influenced the degradation of ATZ. As an optimal condition, 45  $O_3 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ , 2 A and pH 5 were found with a reproducibility of 78% to obtain 92.07% of atrazine degradation. The residual concentration of atrazine is above what is established in federal and international legislation, thus, the application of a post-treatment such as nanofiltration and mineralization analysis of ATZ is suggested.

Keywords: pesticides; advanced treatment; oxidation; organic compounds.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Estrutura química da ATZ.....                                                                                                                                                                                                    | 25 |
| Figura 2 – Destino ambiental da ATZ e seus metabólitos.....                                                                                                                                                                                 | 26 |
| Figura 3 – Classificação dos POAS.....                                                                                                                                                                                                      | 30 |
| Figura 4 – HPLC.....                                                                                                                                                                                                                        | 39 |
| Figura 5 – (A) Representação gráfica do reator EFO; (B) CE utilizada nos experimentos pra a<br>degradação da ATZ. ....                                                                                                                      | 39 |
| Figura 6 – (A) Bancada de Experimentos; (B) Interior da Caixa de contenção; (C) Ozonizador<br>e Fonte de alimentação elétrica; (D) Dutos e fios de O <sub>3</sub> e eletricidade para o reator,<br>respectivamente. ....                    | 40 |
| Figura 7 – Procedimento de (A) Coleta de amostras e (B) Armazenamento em tubos Falcons.<br>.....                                                                                                                                            | 41 |
| Figura 8 – Aparência dos experimentos (A) EXP1; (B) EXP2; (C) EXP5 e (D) EXP6. ....                                                                                                                                                         | 44 |
| Figura 9 – Superfície ajustada para (A) Concentração de O <sub>3</sub> (mg·L <sup>-1</sup> ) vs. pH; (B) Intensidade<br>de corrente (A) vs. pH e (C) Intensidade de corrente (A) vs Concentração de O <sub>3</sub> mg·L <sup>-1</sup> ..... | 48 |
| Figura 10 – Perfis para valores previstos e desejabilidade.....                                                                                                                                                                             | 50 |
| Figura 11 – Gráfico de Pareto dos efeitos lineares (L) e quadráticos (Q) da concentração de O <sub>3</sub><br>(mg·L <sup>-1</sup> )(x1), Intensidade de Corrente (A)(x2) e pH(x3). ....                                                     | 52 |
| Figura 12 – Representação gráfica de (A) Valores Experimentais vs. Previstos; (B) Valores<br>Experimentais vs. Resíduos e (C) Experimentos vs. Resíduos. ....                                                                               | 53 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 – Categorias e efeitos agudos estabelecidos na GHS .....                                                                                        | 20 |
| Tabela 2 – Comparação entre VMP dos agrotóxicos listados na legislação brasileira com legislações internacionais e da Organização Mundial da Saúde ..... | 22 |
| Tabela 3 – VMP ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) de ATZ estabelecidos para os diversos tipos de água em território brasileiro. ....                    | 24 |
| Tabela 4 – Definição dos níveis e condições para cada parâmetro. ....                                                                                    | 42 |
| Tabela 5 – Definição dos tratamentos através dos pontos experimentais. ....                                                                              | 43 |
| Tabela 6 – Variação de temperatura e pH nos experimentos realizados com PEOA – EFO. ..                                                                   | 45 |
| Tabela 7 – Degradação em porcentagem da ATZ de cada experimento. ....                                                                                    | 46 |
| Tabela 8 – Resultados da análise de variância (ANOVA) do modelo previsto para a degradação de ATZ. ....                                                  | 50 |
| Tabela 9 – Coeficientes de regressão codificados. ....                                                                                                   | 51 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                  |                                                                       |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| ANVISA           | Agência Nacional de Vigilância Sanitária                              |
| ATZ              | Atrazina                                                              |
| CE               | Célula Eletrolítica                                                   |
| DDT              | Dicloro - Difeniltricloroetano                                        |
| DL <sub>50</sub> | Dose letal para 50% da população grupo de teste                       |
| EFO              | Eletro-Foto-Ozonização                                                |
| ETAs             | Estações de Tratamento de Água                                        |
| ETEs             | Estações de Tratamento de Efluentes                                   |
| GHS              | Sistema Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos |
| PEOAs            | Processos Eletro Oxidativos Avançados                                 |
| POAs             | Processos Oxidativos Avançados                                        |
| USEPA            | Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos                      |
| VMP              | Valor Máximo Permitido                                                |
| WHO              | <i>World Health Organization</i>                                      |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|           |                 |
|-----------|-----------------|
| $\Sigma$  | Somatório       |
| $\%$      | Porcentagem     |
| $\Delta$  | Variação        |
| $\approx$ | Aproximadamente |

## SUMÁRIO

|          |                                                                                       |           |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                                               | <b>15</b> |
| 1.1      | OBJETIVOS.....                                                                        | 16        |
| 1.1.1    | <b>Objetivo geral .....</b>                                                           | <b>17</b> |
| 1.1.2    | <b>Objetivos específicos .....</b>                                                    | <b>17</b> |
| <b>2</b> | <b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>                                                      | <b>18</b> |
| 2.1      | AGROTÓXICOS E SEUS EFEITOS NO MEIO AMBIENTE E NA SAÚDE HUMANA.....                    | 18        |
| 2.2      | PADRÕES DE LANÇAMENTO E DE POTABILIDADE DOS AGROTÓXICOS .....                         | 21        |
| 2.3      | ATRAZINA, COMPORTAMENTO AMBIENTAL E PROVÁVEIS EFEITOS A SAÚDE E AO MEIO AMBIENTE..... | 25        |
| 2.4      | TRATAMENTO DE ÁGUAS PARA REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS.....                                  | 28        |
| 2.5      | PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....                                                   | 29        |
| 2.5.1    | <b>Processo do tipo Eletro-Foto-Ozonização .....</b>                                  | <b>31</b> |
| 2.5.1.1  | <i>Trabalhos que abordam a degradação da Atrazina por POA.....</i>                    | <i>32</i> |
| 2.5.2    | <b>Fatores que interferem nas reações Fenton e foto-Fenton .....</b>                  | <b>34</b> |
| 2.5.2.1  | <i>Influência do pH inicial.....</i>                                                  | <i>34</i> |
| 2.5.2.2  | <i>Concentração de íons ferrosos.....</i>                                             | <i>35</i> |
| 2.5.2.3  | <i>Intensidade de Corrente .....</i>                                                  | <i>36</i> |
| 2.5.2.4  | <i>Passivação dos eletrodos .....</i>                                                 | <i>36</i> |
| 2.5.2.5  | <i>Temperatura .....</i>                                                              | <i>36</i> |
| 2.5.2.6  | <i>Radiação ultravioleta e a matéria orgânica .....</i>                               | <i>37</i> |
| <b>3</b> | <b>METODOLOGIA .....</b>                                                              | <b>38</b> |
| 3.1      | REAGENTES, SOLVENTES E DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS.....                                  | 38        |
| 3.2      | REATOR ELETRO-FOTO-OZONIZAÇÃO .....                                                   | 39        |
| 3.3      | EXPERIMENTOS DE DEGRADAÇÃO DA ATZ.....                                                | 41        |
| 3.4      | METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA .....                                           | 42        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS.....</b>                                                                | <b>44</b> |
| 4.1      | DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA.....                                                           | 44        |
| 4.2      | ANÁLISES ESTATÍSTICAS .....                                                           | 48        |
| <b>5</b> | <b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>                                                     | <b>54</b> |

|                  |    |
|------------------|----|
| REFERÊNCIAS..... | 55 |
|------------------|----|

## SUMÁRIO

## 1 INTRODUÇÃO

A Revolução Verde é um modelo de produção que iniciou nos EUA nos anos 50, baseado no intenso uso de agrotóxicos e fertilizantes. Refere-se a um conjunto de transformações tecnológicas, almejando uma maior produtividade por meio de pesquisas em ativos e maquinários agrícolas. No Brasil essa revolução iniciou-se na década de 1960, com forte incentivo do Estado (DE SIQUEIRA *et al.*, 2013). No ano de 2019, estima-se que foram comercializadas no Brasil mais de 560 mil toneladas de ingredientes ativos de agrotóxicos (IBAMA, 2021).

O uso de agrotóxicos auxilia a elevar os níveis de produtividade, promovendo o crescimento e fortalecimento das plantas. Porém, estes compostos apresentam moléculas recalcitrantes que podem ser acumuladas no meio ambiente (ALLETTO *et al.*, 2010; TEIXEIRA *et al.*, 2005).

Após a aplicação dos agrotóxicos, sabe-se que somente uma parcela é absorvida pelo solo e plantas, e o restante rapidamente se dispersa no meio, contaminando os mais diversos ecossistemas (PEITER *et al.*, 2017). Além da aplicação, o manejo incorreto durante os processos de lavagem das embalagens e equipamentos de aplicação, pode ocasionar contaminação do meio (ABUBAKAR *et al.*, 2020).

Estes compostos estão contaminando os mananciais de água, subterrâneos ou superficiais (PARIENTE *et al.*, 2013), os quais servem como fonte para o abastecimento. Como consequência, os agrotóxicos têm a possibilidade de chegar nas estações de tratamento de água (ETAs), as quais em sua maioria, não apresentam a tecnologia necessária para o tratamento dessas substâncias, já que a maioria dos agrotóxicos não são sedimentáveis nem biodegradáveis (INTICHER *et al.*, 2021; AAL *et al.*, 2001).

A atrazina (ATZ) é um dos agroquímicos mais usados em todo o planeta, devido principalmente à sua alta eficiência, baixo custo relativo e a flexibilidade de aplicação. Sendo aplicados, em mais de 100 países, cerca de 90.000 toneladas por ano (UDIKOVIĆ-KOLIĆ *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2020), nas mais variadas culturas agrícolas, tais como milho, sorgo e cana-de-açúcar, entre outras, com o objetivo de eliminar ervas daninhas e outras gramíneas (WHO, 2011).

A ATZ dissolvida na água, pode ser prejudicial à saúde humana. De modo, a ser considerada como uma substância desreguladora do sistema endócrino e causadora de desequilíbrios no meio ambiente (WHO, 2011). Estudos comprovam que a ATZ, está

relacionada com o hermafroditismo em rãs (HAYES *et al.*, 2003) e redução da qualidade do esperma em camundongos (COOK *et al.*, 2019). Em seres humanos, estudos correlacionam a presença de ATZ aos casos de parto prematuro (STAYNER *et al.*, 2017), malformações dos genitais masculinos (AGOPIAN *et al.*, 2013; ZHU *et al.*, 2021), e ainda alterações em moléculas do MicroRNA capazes de induzir a doença de Parkinson (LI *et al.*, 2019).

A ATZ tem sido encontrada em concentrações preocupantes no meio ambiente. Em estudos realizados pode-se identificá-la em corpos hídricos com concentrações, estimadas em  $0,01 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $100 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (LORO *et al.*, 2015; MACHADO *et al.*, 2016; MOREIRA *et al.*, 2012b; VIEIRA *et al.*, 2017; EHRSAM *et al.*, 2016). Para sua degradação, como citado anteriormente, são necessários processos avançados, como por exemplo o uso de irradiação gama (KHAN *et al.*, 2015), processos de separação por membrana (MUKHERJEE *et al.*, 2019), ozonização (CRUZ-ALCALDE *et al.*, 2017), adsorção (VIEIRA *et al.*, 2021) e processos oxidativos avançados (POAs) (INTICHER *et al.*, 2021).

Os POAs são processos que apresentam taxas rápidas de reação e menor produção de lodo, quando comparados com os métodos citados anteriormente. Porém possuem um alto custo operacional e de manutenção (SALEH *et al.*, 2020; MARICAN; DURÁN-LARA, 2018). Os POAs baseiam-se em métodos químicos, fotoquímicos ou eletroquímicos que geralmente compartilham a característica de produção *in-situ* do agente oxidante conhecido como radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) (CRITTENDEN *et al.*, 2012). Este radical possui capacidade de degradar, podendo mineralizar compostos tóxicos e recalcitrantes, convertendo-os em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos (KHAN *et al.*, 2017; CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Diante do exposto, levando em consideração os benefícios dos POAs no tratamento avançado e das possíveis problemáticas causadas pela ATZ, o proposto trabalho promove uma investigação da influência de parâmetros, tais como o tempo de exposição a lâmpada UV, intensidade de corrente (A), vazão de  $\text{O}_3$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e pH na degradação da ATZ, em águas por um POA do tipo Eletro-Foto-Ozonização (EFO).

## 1.1 OBJETIVOS

A presente seção aborda os objetivos a serem atingidos pelo trabalho, sendo estes subdivididos em objetivo geral e objetivos específicos.

### **1.1.1 Objetivo geral**

Investigar o processo de degradação da atrazina, presente em água, por meio de processo oxidativo avançado do tipo eletro-foto-ozonização.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

- I. Realizar experimentos utilizando a tecnologia de Eletro-Foto-Ozonização para avaliar os parâmetros operacionais do processo, tais como: intensidade de corrente (A), vazão de  $O_3$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ) e pH na degradação da ATZ em efluente sintético.
- II. Identificar a condição de maior degradação de ATZ.
- III. Investigar como os parâmetros do processo influenciam a degradação da ATZ.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção do trabalho é abordada uma revisão bibliográfica. Contém um breve histórico sobre o uso dos agrotóxicos e como eles afetam os seres humanos e a biota, bem como a legislação pertinente à potabilidade e qualidade da água. Além disso, é discorrido sobre as características, comportamento e efeitos da atrazina, bem como sobre os possíveis tratamentos. Dentre os possíveis tratamentos, será tratado sobre os Processos Oxidativos avançados (POA).

### 2.1 AGROTÓXICOS E SEUS EFEITOS NO MEIO AMBIENTE E NA SAÚDE HUMANA

A IUPAC (2014) define os agrotóxicos como substâncias, ou mistura de substâncias, as quais são empregadas no controle, prevenção e eliminação de pragas. Os agrotóxicos compreendem os inseticidas, herbicidas, fungicidas, acaricidas, rodenticidas, dentre outros. (BCPC, 2012 *apud* SANTANA; CAVALCANTE, 2016). A história moderna destas substâncias inicia-se no final da década de 1930, com a síntese do organoclorado dicloro-difeniltricloroetano (DDT) por Paul Muller, na Suíça. Todavia, a partir dos anos de 1960, seus impactos negativos no meio ambiente foram publicados e amplamente divulgados à sociedade, especialmente por meio do trabalho “Primavera Silenciosa” realizado por Rachel Carson (KÖHLER; TRIEBSKORN, 2013), dentre outras publicações.

Na década seguinte, alguns organoclorados, como o DDT, Aldrin, Heptacloro e Clordano, foram proibidos nos EUA, e posteriormente na Europa. Esse banimento está atrelado principalmente às suas características de alta toxicidade, bioacumulação e persistência ambiental (TSIPI *et al.*, 2015). Já o Brasil, seguindo o exemplo internacional, em 1985 bane a comercialização agropecuária, o uso e a distribuição de alguns organoclorados<sup>1</sup> (BRASIL, 1985). E, mesmo tantos anos depois da sua proibição, ainda são encontrados altos teores desses compostos no meio em todo o mundo, continuando a representar ameaças a qualidade de vida humana, fauna e flora (TSIPI *et al.*, 2015).

Nos dias atuais, na produção de alimentos são utilizados cerca de 1600 agrotóxicos com mais de 100 diferentes classes químicas, sendo que são mais de 1700 ingredientes ativos e mais

---

<sup>1</sup> Aldrim, BHC, Canfeno Clorado (Toxafeno), DDT, Dodeclacloro, Endrim, Meptacloro, Lindane, Endosulfan, Metoxicloro, Nonacloro, Pentaclorofenol, Dicofol e Clorobenzilato.

e 350 derivados de ésteres e sais, utilizados nas formulações dos agrotóxicos (BCPC, 2012 *apud* SANTANA; CAVALCANTE, 2016).

Os meios de contaminação do meio ambiente e da exposição dos seres humanos dependem de uma série de fatores. Dentre os diversos fatores que contribuem para a contaminação e persistência dos agrotóxicos no meio, pode-se citar as suas propriedades físico-químicas, que determinam seu potencial de lixiviação, sorção, volatilização, fotodegradação, degradação microbiana ou química. As condições ambientais no local de aplicação, tais como as características atmosféricas e do solo, também influenciam de maneira direta no comportamento dos agrotóxicos, onde estes posteriores a sua aplicação, podem ser levados à corpos hídricos através da precipitação, por processos erosivos, escoamento superficial e vapores (DEMIR *et al.*, 2019; LEWIS *et al.*, 2016).

O destino e a exposição dos agrotóxicos também são influenciados por decisões tomadas por parte dos aplicadores de agrotóxicos, como por exemplo, aplicar os agrotóxicos em condições atmosféricas desfavoráveis nos locais de aplicação (lavouras ou locais de recreação, etc.), bem como o método de aplicação, a dosagem e a composição dos agrotóxicos a serem utilizados. Assim como o uso de roupas e equipamentos de proteção podem interferir na exposição aos agrotóxicos (LEWIS *et al.*, 2016). Além disso, os processos de descarte, limpeza das embalagens e a manutenção dos equipamentos utilizados podem interferir no destino e exposição dos agrotóxicos (ABUBAKAR *et al.*, 2020).

Em longo prazo, o uso inadequado dos agrotóxicos pode levar a diminuição da fertilidade do solo, dado que, há a possibilidade de provocar mudanças na comunidade microbiana presente, a qual é responsável por processos de decomposição, mineralização e ciclagem de nutrientes (PERUCCI *et al.*, 2000; SINGH *et al.*, 2018; HUANG *et al.*, 2020). Em estudo realizado por GARCÍA-DELGADO *et al.*, (2019) mostrou que o uso de altas concentrações de agrotóxicos pode levar a uma diminuição significativa na contagem de microrganismos em amostras de solo.

Além disso, os efeitos adversos dos agrotóxicos a fauna incluem implicações de desregulação endócrina, tais como mal funcionamento e desenvolvimento da tireoide em pássaros e peixes; diminuição da fertilidade em peixes, aves e mamíferos; hermafroditismo em peixes, aves, reptéis e mamíferos; baixas taxas de sobrevivência ao nascer em aves e reptéis; bem como alterações imunológicas, hormonais e comportamentais em aves e mamíferos (KÖHLER; TRIEBSKORN, 2013; ABUBAKAR *et al.*, 2020; TSIPI *et al.*, 2015; HAYES *et al.*, 2003; EEA, 2012; WHO; UNEP, 2013).

Os efeitos da intoxicação por agrotóxicos nos humanos podem ocorrer de forma aguda (efeito surge até 24 horas pós exposição), sub aguda (efeito manifesta-se dias ou semanas pós exposição) ou de forma crônica (meses ou anos pós exposição). As implicações dependem de uma série de fatores, tais como o tempo de exposição, padrão de contato, dose absorvida pelo organismo, propriedades do agrotóxico bem como o estado de saúde do organismo (SESAPR, 2018).

Os agrotóxicos podem ser classificados em função da dose letal para 50% da população grupo de teste ( $DL_{50}$ ), a qual é de suma importância, já que indica a toxicidade do produto em relação ao efeito agudo (PÁDUA, 2009). Onde o Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (GHS) define a mortalidade como efeito do critério agudo, através da intoxicação por meio das vias inalatória, oral ou dérmica. Sendo as categorias e efeitos estabelecidos na GHS, e adotados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), por meio da Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 296/2019 (ANVISA, 2019), estão discriminados na Tabela 1.

Tabela 1 – Categorias e efeitos agudos estabelecidos na GHS.

| <b>Categoria Agrotóxico</b>         | <b>Efeito</b>                                                                                         |
|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 – Extremamente Tóxico             | Fatal se ingerido; fatal se em contato com a pele; fatal se inalado.                                  |
| 2 – Altamente Tóxico                | Fatal se ingerido; fatal se em contato com a pele; fatal se inalado.                                  |
| 3 – Moderadamente tóxico            | Tóxico se ingerido; tóxico se em contato com a pele; tóxico se inalado.                               |
| 4 – Pouco Tóxico                    | Nocivo se ingerido; nocivo se em contato com a pele; nocivo se inalado.                               |
| 5 – Improvável de causar dano agudo | Pode ser nocivo se ingerido; pode ser nocivo se inalado; pode ser nocivo se se em contato com a pele. |
| 6 – Não classificados               | —                                                                                                     |

Fonte: elaborado pelo autor (2022), baseado em ANVISA, (2019).

A ANVISA categorizava a ATZ como mediantemente tóxico (classificação toxicológica III – faixa azul). Porém, atualmente, de acordo com a RDC nº 296/2019, a classificação toxicológica é encarregada ao fabricante da formulação comercial, sendo necessário a manifestação de um laudo toxicológico para avaliação da ANVISA (ANVISA, 2021). Por exemplo, o agrotóxico ACLAMADOBR®, onde 50% (m/v) é de ATZ ( $500 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) é considerado de Categoria 4 (Pouco Tóxico) (ACLAMADOBR, 2017).

Os agrotóxicos podem vir a causar uma série de efeitos adversos a saúde, náuseas e dores de cabeça são exemplos de efeitos de curto prazo. Já uma exposição crônica aos agrotóxicos, ou seja, ao longo de vários meses ou anos, pode levar a mutações, ocasionando neurotoxicidade, danos citogenéticos, infertilidade, desregulação endócrina e carcinogênese (STAYNER *et al.*, 2017; LOZOWICKA, 2015; BAFANA *et al.*, 2020).

Portanto, a introdução contínua dessas substâncias no meio ambiente pode vir a causar redução da qualidade do meio ambiente e dos recursos naturais e como consequência, a deterioração da qualidade de vida de todos os seres vivos. Deste modo, é necessário que os órgãos responsáveis determinem valores máximos permitidos (VMP) para águas destinadas ao fornecimento público, bem como para a emissão de efluentes ao meio. Isso é importante, já que o controle da poluição está diretamente ligado com a proteção da saúde, garantindo um meio ambiente ecologicamente equilibrado bem com a melhoria na qualidade de vida.

## 2.2 PADRÕES DE LANÇAMENTO E DE POTABILIDADE DOS AGROTÓXICOS

A Lei Federal Nº 7.802/1989, conhecida como a Lei dos Agrotóxicos, diz que estas substâncias só poderão ser fabricadas e negociadas, caso estejam apropriadamente registrados nos órgãos federais responsáveis. Para tal aprovação, os pesticidas devem passar por uma série de experimentos, para se ter a ciência de seus riscos, propondo dessa maneira, as condutas de segurança em caso de acidentes. A mesma lei aborda, que após o registro, os agrotóxicos só podem ser comercializados por meio de um receituário agrônomo realizado por um profissional habilitado legalmente (BRASIL, 1989).

No que diz respeito às embalagens, a Lei Federal Nº 9.974/2000 traz noções sobre como proceder com as embalagens vazias, conforme descrito no segundo parágrafo:

Os usuários de agrotóxicos, seus componentes e afins deverão efetuar a devolução das embalagens vazias dos produtos aos estabelecimentos comerciais em que foram adquiridos, de acordo com as instruções previstas nas respectivas bulas, no prazo de até um ano, contado da data de compra, ou prazo superior, se autorizado pelo órgão registrante, podendo a devolução ser intermediada por postos ou centros de recolhimento, desde que autorizados e fiscalizados pelo órgão competente.

A Lei Federal Nº 9.974/2000 também aborda sobre a logística reversa destas embalagens, alterando alguns pontos da Lei Federal Nº 7.802/1989 (BRASIL, 2000). Quanto à classificação toxicológica dos compostos, a ANVISA, em 2019, por meio de sua diretoria

colegiada, define um novo marco regulatório para se adequar aos padrões internacionais do GHS (ANVISA, 2019).

Em relação a contaminação das águas, os resíduos de agrotóxicos têm sido analisados e consequentemente identificados numa maior frequência em águas destinadas ao abastecimento público (MACHADO *et al.*, 2016; MOREIRA *et al.*, 2012b) podendo ocasionar uma série de problemas (BAFANA *et al.*, 2020). Visando a potabilidade da água, a PRC N° 888/2021 aborda sobre os padrões de potabilidade de diversas substâncias químicas que apresentam riscos à saúde humana, incluindo os agrotóxicos (BRASIL, 2021). Tais valores máximos permitidos (VMP), bem como valores de algumas instituições internacionais, para efeito de comparação, estão discriminados na Tabela 2.

Tabela 2 – Comparação entre VMP dos agrotóxicos listados na legislação brasileira com legislações internacionais e da Organização Mundial da Saúde.

(continua)

| Agrotóxico                                               | Valor Máximo Permitido em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ |                    |                   |                   |                    |                     |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------------|---------------------|
|                                                          | BR <sup>(1)</sup>                                         | EUA <sup>(2)</sup> | AU <sup>(3)</sup> | CA <sup>(4)</sup> | WHO <sup>(5)</sup> | UE <sup>(6)**</sup> |
| 2,4 D                                                    | 30                                                        | 70                 | 30                | 100               | 30                 | 0,1                 |
| Alacloro                                                 | 20                                                        | 2                  |                   | —                 | 20                 |                     |
| Aldicarbe +<br>Aldicarbessulfona<br>+Aldicarbessulfóxido | 10                                                        | —                  | 4                 | —                 | —                  |                     |
| Aldrin + Dieldrin                                        | 0,03                                                      | —                  | 0,3               | —                 | 0,03               |                     |
| Ametrina                                                 | 60                                                        | —                  | 70                | —                 | —                  |                     |
| Atrazina +<br>Subprodutos (Dea, Dia<br>e Dact)*          | 2                                                         | 3                  | 20                | 5                 | 100                |                     |
| Carbendazim                                              | 120                                                       | —                  | 90                | —                 | —                  |                     |
| Carbofurano                                              | 7                                                         | 40                 | 10                | 90                | 7                  |                     |
| Ciproconazol                                             | 30                                                        | —                  | —                 | —                 | —                  |                     |
| Clordano                                                 | 0,2                                                       | 2                  | 2                 | —                 | 0,2                |                     |
| Clorotalonil                                             | 45                                                        | —                  | 50                | —                 | —                  |                     |
| Clorpirifós +<br>clorpirifós-oxon                        | 30                                                        | —                  | 10                | 90                | —                  |                     |
| DDT+DDD+DDE                                              | 1                                                         | —                  | 9                 | —                 | 1                  |                     |
| Difenoconazol                                            | 30                                                        | —                  | —                 | —                 | —                  |                     |
| Dimetoato + ometoato                                     | 1,2                                                       | —                  | 7                 | 20                | 6                  |                     |
| Diuron                                                   | 20                                                        | —                  | 20                | 150               | —                  |                     |
| Epoxiconazol                                             | 60                                                        | —                  | —                 | —                 | —                  |                     |

(continuação)

| Agrotóxico                         | Valor Máximo Permitido em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ |                    |                   |                   |                    | UE <sup>(6)**</sup> |
|------------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------------|---------------------|
|                                    | BR <sup>(19)</sup>                                        | EUA <sup>(2)</sup> | AU <sup>(3)</sup> | CA <sup>(4)</sup> | WHO <sup>(5)</sup> |                     |
| Fipronil                           | 1,2                                                       | —                  | 0,7               | —                 | —                  |                     |
| Flutriafol                         | 30                                                        | —                  | —                 | —                 | —                  |                     |
| Glifosato + AMPA                   | 500                                                       | 700                | 1000              | 280               | 900                |                     |
| Hidroxi-Atrazina                   | 120                                                       | —                  | —                 | —                 | 200                |                     |
| Lindano (gama HCH)                 | 2                                                         | 0,02               | 10                | —                 | 2                  |                     |
| Malationa                          | 60                                                        | —                  | 70                | 190               | —                  |                     |
| Mancozebe + ETU                    | 8                                                         | —                  | 9                 | —                 | —                  |                     |
| Metamidofós + Acefato              | 7                                                         | —                  | —                 | —                 | —                  |                     |
| Metolaclo                          | 10                                                        | —                  | 300               | 50                | —                  |                     |
| Metribuzim                         | 25                                                        | —                  | 70                | 80                | —                  |                     |
| Molinato                           | 6                                                         | —                  | 4                 | —                 | 6                  |                     |
| Paraquate                          | 13                                                        | —                  | 20                | 10                | —                  |                     |
| Picloram                           | 60                                                        | —                  | 300               | 190               | —                  |                     |
| Profenofós                         | 0,3                                                       | —                  | 0,3               | —                 | —                  |                     |
| Propargito                         | 30                                                        | —                  | 7                 | —                 | —                  |                     |
| Protioconazol + ProticonazolDestio | 3                                                         | —                  | —                 | —                 | —                  |                     |
| Simazina                           | 2                                                         | 4                  | 20                | 10                | 2                  |                     |
| Tebuconazol                        | 18                                                        | —                  | —                 | —                 | —                  |                     |
| Terbufós                           | 1,2                                                       | —                  | 0,9               | 1                 | —                  |                     |
| Tiametoxam                         | 36                                                        | —                  | —                 | —                 | —                  |                     |
| Tiodicarbe                         | 90                                                        | —                  | —                 | —                 | —                  |                     |
| Tiram                              | 6                                                         | —                  | 7                 | —                 | —                  |                     |
| Trifluralina                       | 20                                                        | —                  | 90                | 45                | 20                 |                     |

Fonte: elaborado pelo autor, baseado em: (1) BRASIL, (2021); (2) USEPA, (2009); (3) AUSTRALIA, (2011); (4) CANADA, (2017) ; (5) WHO, (2017) e (6) UE, (2020).

\* Deetil-Atrazina – Dea; Deisopropil-Atrazina – Dia; Diaminoclorotriazina -Dact.

\*\* um único agrotóxico + subprodutos; combinação de agrotóxicos e seus subprodutos, o VMP máximo somado é  $0,50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Na União Europeia (EU), conforme a Tabela 2, apresenta-se uma situação bem diferente que o resto do mundo e do Brasil. Os limites mínimos para qualidade da água destinada ao consumo humano na UE , estão estabelecidos na DIRETIVA (UE) 2020/2184. Nela está definido que os VMP de cada pesticida, permitidos em solo da comissão europeia, junto aos subprodutos, é de  $0,10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , e que a soma de todos os pesticidas detectados não seja superior a  $0,50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (UE, 2020). Importante ressaltar, que a ATZ é proibida desde 2004 em solo europeu (UE, 2004). Já a Organização mundial da Saúde, estabeleceu seus limites para ATZ

(100  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) com base na média da população que tem acesso a água contaminada com ATZ (WHO, 2011).

Os limites estabelecidos para a potabilidade no Brasil para ATZ mais subprodutos (S-Clorotriazinas), na Portaria de consolidação nº 888 - PRC Nº 888/2021, é de 2  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (BRASIL, 2021). Já na Resolução CONAMA Nº 357/2005, que estabelece os padrões de qualidade de corpos hídricos superficiais, definiu limites de VMP de vários contaminantes, sendo que para ATZ é definido um valor de 2  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  para todas as classes, sem considerar os subprodutos (BRASIL, 2005), assim como a CONAMA Nº 430/2011 estabelece esse mesmo limite nas condições e padrões para lançamento de efluentes (BRASIL, 2011). Para águas subterrâneas, a CONAMA Nº 396/2008, que considera VMP para diversos usos, estabelece limites de ATZ para o consumo humano de 2  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , a dessedentação de animais de 5  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  e a irrigação de 10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , sem considerar subprodutos nas respectivas atividades (BRASIL, 2008). Na Tabela 3 estão discriminados os VMP de ATZ definidos para os diversos tipos de águas no Brasil.

Tabela 3 – VMP ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) de ATZ estabelecidos para os diversos tipos de água em território brasileiro.

| <b>Legislação</b>                                | <b>Tipo</b>                | <b>VMP (<math>\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b> |
|--------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------|
| PRC Nº 888/2021<br>(considera os subprodutos)*   | Potável                    | 2                                                       |
| CONAMA Nº 357/2005<br>(classes de corpo hídrico) | I, II, III, IV, e especial | 2                                                       |
| CONAMA Nº 430/2011<br>(descarte)                 | Efluentes                  | 2                                                       |
| CONAMA Nº 396/2008                               | Consumo Humano             | 2                                                       |
|                                                  | Dessedentação de animais   | 5                                                       |
|                                                  | Irrigação                  | 10                                                      |

Fonte: elaborado pelo autor, (2022).

\*consultar Tabela 1.

Em relação a legislação do Estado do Rio Grande do Sul, a Portaria RS/SES Nº 320/2014, define os padrões de potabilidade para substâncias químicas, controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano para alguns agrotóxicos, no entanto a mesma não estabelece VMP para ATZ (RS, 2014).

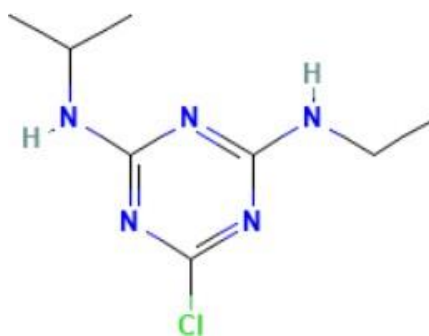
Contudo é importante ressaltar que os limites estabelecidos em normas estaduais, federais e internacionais são baseados em testes toxicológicos, que consideram apenas os efeitos agudos, sem abranger os possíveis efeitos crônicos, isto é, sem considerar as implicações

de uma exposição a baixas concentrações desses contaminantes ao longo de vários meses e anos (MACHADO *et al.*, 2016).

### 2.3 ATRAZINA, COMPORTAMENTO AMBIENTAL E PROVÁVEIS EFEITOS A SAÚDE E AO MEIO AMBIENTE

A ATZ (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) (figura 1) é um agrotóxico do tipo herbicida, pertencendo ao grupo químico da triazinas de caráter seletivo e sistêmico, ou seja, atua no interior das folhas e polpas, penetrando nelas. É um dos pesticidas mais usados no planeta, sendo as principais culturas que recebem sua aplicação o milho, sorgo e cana-de-açúcar (ANVISA, 2021). É aplicada, principalmente devido a sua eficácia no controle seletivo de gramíneas de folha larga, sem trazer prejuízos significativos a plantações (BRODEUR *et al.*, 2013; SINGH *et al.*, 2018; WHO, 2011). No Brasil é o quinto defensivo agrícola mais comercializado, sendo negociados cerca de 27 mil toneladas de ingrediente ativo, no ano de 2017 (IBAMA, 2021).

Figura 1 – Estrutura química da ATZ.



Fonte: NCBI, (2021).

Para sua aplicação no combate de plantas daninhas há duas possibilidades, podendo ser realizada tanto pré-emergência ou pós-emergência do surgimento de plantas invasoras, atuando no sistema de fotossíntese das mesmas, de modo a atuar no bloqueio da dinâmica do transporte de elétrons na fase luminosa, no fotossistema II, ocasionando a morte da espécie invasora da cultura agrícola (MARIN-MORALES *et al.*, 2013).

A ATZ é uma substância polar, com peso molecular de 215,69 g·mol<sup>-1</sup>. Tendo solubilidade em diferentes solventes orgânicos, como acetato de etila, acetona, benzeno, clorofórmio, etanol e éter, todavia sua solubilidade em água é considerada moderada (33,0

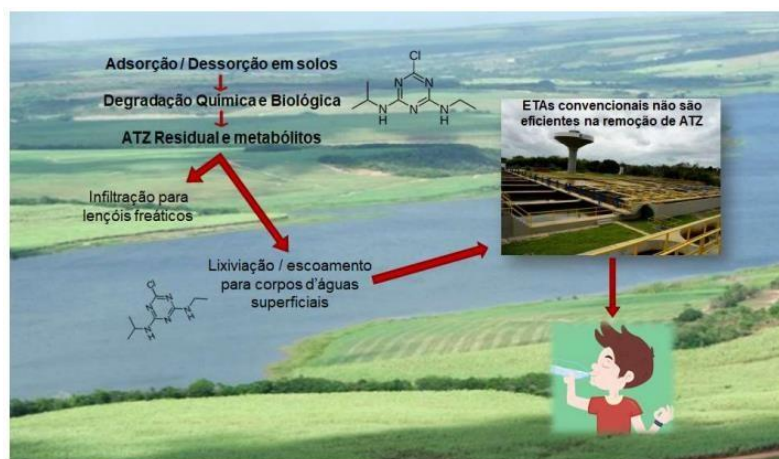
mg·L<sup>-1</sup>). Essas características, facilitam a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, já que a ATZ é suscetível à lixiviação e ao escoamento superficial (FAN; SONG, 2014).

A dificuldade de degradação é atribuída à presença de um heterocíclico, um anel que apresenta ao menos um átomo diferente (heteroátomo) do carbono, o qual no caso da ATZ é o nitrogênio. Estes heterocíclicos são considerados como estáveis e apolares (CARBONERAS et al., 2017). A estabilidade da ATZ também é atrelada pela eletronegatividade do átomo do cloro ligado ao heterocíclico (NGUYEN *et al.*, 2014), conforme a Figura 1. Além da sua alta persistência, em razão principalmente das suas características químicas e físicas, e devido a sua baixa solubilidade em água e elevada lipofilicidade, é facilmente bioacumulada nos humanos e animais (GHISELLI; JARDIM, 2007)

A degradação da ATZ nos solos e nas águas superficiais se dá por processos de hidrólise e fotólise, todavia, comumente não se tem a total mineralização do composto. Geralmente a degradação é realizada por microrganismos, sendo subprodutos os compostos hidroxilados, como a Hidroxi-Atrazina a qual não é considerada um disruptor endócrino, e compostos clorados, as S-Clorotriazinas como a Deetil-Atrazina, Deisopropil-Atrazina e a Diaminoclorotriazina. Estes subprodutos são considerados como menos tóxicos, mas com índices significantes de toxicidade (WHO, 2011).

Realizado o processo de aplicação no solo e da consequente exposição os processos químicos, biológicos e físicos presentes no meio, a ATZ e seus metabólitos podem vir a sofrer processos de infiltração e contaminar lençóis freáticos, bem como lixiviar ou escoar a corpos hídricos superficiais, como demonstrado na Figura 2. Os processos citados podem ser acentuados pelo incorreto manejo das áreas de plantio que se estendem até as margens dos corpos d'água e pelo desrespeito à conservação das matas ciliares (NICODEMO, 2021).

Figura 2 – Destino ambiental da ATZ e seus metabólitos.



Fonte: NICODEMO, (2021).

De fato, há contaminação dos corpos hídricos superficiais e subterrâneos, e que muitas vezes estão acima dos limites estabelecidos em legislações. No trabalho de Moreira *et al.* (2012b), realizado em dois municípios do estado do Mato Grosso, foi identificado a ATZ e alguns metabólicos em águas superficiais, incluindo as de consumo humano, poços artesianos e na água de chuva, foram detectadas concentrações de 9,33, 18,96 e 75,21  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de ATZ. Ressalta-se que a detecção do pesticida em águas pluviais evidencia a contaminação caracterizada pela volatilização dos agrotóxicos. Já em trabalho realizado por Fareed *et al.* (2021), foi identificada contaminação de águas subterrâneas com concentrações de 0,60 - 1,52  $\mu\text{g}_{\text{ATZ}}\cdot\text{L}^{-1}$  (FAREED *et al.*, 2021).

Em outro estudo, realizado em 22 capitais do Brasil, foi identificado a ATZ em 16 das 22 cidades, com concentrações detectadas de 2,0 a 6,0  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  em águas de consumo humano e de até 15  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  em águas superficiais (MACHADO *et al.*, 2016). Na pesquisa realizada por Vieira *et al.* (2017) foi detectada ATZ nas águas (0,13 a 0,31  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) de um córrego próximo a zonas agrícolas, localizado na região norte do Paraná. Durante a estação do verão e inverno, Loro *et al.* (2015) analisaram a presença de ATZ no rio Uruguai e nos reservatórios que atendem à demanda de água de campos de arroz na cidade de Uruguaiana. No rio foram detectadas concentrações de 4,15  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (verão) e de 2,6  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (inverno) e nos reservatórios foram de 5,4  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (verão) e 3,9  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (inverno) (LORO *et al.*, 2015). Em riachos dos EUA, o agrotóxico em questão foi encontrado várias vezes em concentrações superiores a 100  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (EHRSAM *et al.*, 2016).

Além de amostras ambientais a ATZ é identificada comumente em águas residuárias de locais de produção de ATZ ou na lavagem de embalagens. Por exemplo Jing *et al.*, (2017) coletaram efluentes de uma indústria de agrotóxicos e identificaram concentrações de ATZ estimadas em 5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Já Moreira *et al.* (2012a) identificaram resíduos de ATZ, da lavagem de embalagens, em águas que foram tratadas por processo biológico, onde que as concentrações das amostras antes dos tratamentos era de 5,3, 12,24, e 13,96  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e posterior ao tratamento a concentração era de 4,43, 9,20 e 11,94  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivamente.

A ATZ e seus metabolitos são identificados em diferentes corpos hídricos. Este fato e mais alguns estudos sobre problemas endócrinos, fez com que a UE proibisse o uso da ATZ em seus solos (EU, 2004). No entanto, quase vinte anos depois da proibição do uso, resíduos de ATZ e metabolitos ainda foram encontrados em águas superficiais e subterrâneas na França (GUILLON *et al.*, 2018).

Na Alemanha, a ATZ é proibida desde 1991, isto se deve principalmente ao fato de que, na época, foram detectadas concentrações muito acima dos VMPs estabelecidos naquele tempo,

tanto em águas subterrâneas e de abastecimento público. E mesmo assim depois de mais de 20 anos ainda são encontrados resíduos de ATZ e seus metabolitos em aquíferos em regiões agrícolas do país (VONBERG *et al.*, 2014).

Ao se considerar os mecanismos de ação da ATZ, em organismos que fazem fotossíntese, como por exemplo algas e plantas aquáticas, estes têm a possibilidade de ser diretamente comprometidos (BAI *et al.*, 2015). Também foram reportados danos e efeitos nocivos em invertebrados aquáticos (SINGH *et al.*, 2018). Em pesquisas realizadas com peixes foi possível detectar efeitos genotóxicos com concentrações 6 vezes menores ao VMP estabelecido nas legislações brasileira (VIEIRA *et al.*, 2016). Hayes *et al.* (2006) também detectaram alterações endócrinas em anfíbios, neste trabalho a ATZ em concentrações próximas a  $0,25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  interferia na feminização de rãs africanas. Já Cook *et al.* (2019), observaram em ratos um aumento de peso, uma redução da qualidade do esperma e danos genéticos após um certo tempo de exposição com a ATZ.

Nos seres humanos, a ATZ pode ter relação com partos prematuros, conforme estudo publicado por Stayner *et al.* (2017), onde identificaram uma correlação positiva da água potável contaminada com ATZ em concentrações médias de  $0,42 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  com o nascimento precoce. Numa pesquisa feita por Agopian *et al.* (2013) avaliou-se a relação entre a exposição maternal à ATZ com as falhas nos genitais masculinos em recém nascidos, indicando a possibilidade de a substância estar relacionada à má formação nos genitais. Em estudos recentes, há um alerta sobre a possibilidade de a ATZ modificar moléculas de MicroRNA, que são capazes de induzir a doença de Parkinson (LI *et al.*, 2019), bem como a expressão epigenética de enzimas que regulam a metilação (processo de iniciação de inativação de genes) (SÁNCHEZ *et al.*, 2020).

Devido a essa série de prováveis problemas, os estudos para o tratamento e remoção da ATZ do meio, são considerados de fundamental importância. Os tratamentos são baseados em condições de processo que aumentam a eficiência de degradação da ATZ e seus metabolitos, realizando a completa mineralização destes compostos.

## 2.4 TRATAMENTO DE ÁGUAS PARA REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS

O tratamento de água para o abastecimento público deve assegurar uma qualidade de água mínima para o consumo humano, reduzindo os mais variados parâmetros a níveis estabelecidos em legislações de potabilidade (CRITTENDEN *et al.*, 2012; LIBÂNIO, 2010). Assim como no tratamento de águas residuárias para descarte, deve-se garantir que o efluente

tratado tenha VMP de contaminantes que não cause danos à saúde pública (METCALF; EDDY, 2016). Atualmente grande parte das ETAs, apresentam um tratamento convencional, tendo como processos principais a coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção (METCALF; EDDY, 2016, CRITTENDEN *et al.*, 2012; VON SPERLING, 2005).

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), e Crittenden *et al.* (2012) os sistemas convencionais de tratamento frequentemente não apresentam boa eficiência na remoção de alguns contaminantes, tais como os agrotóxicos. Isto se deve ao fato de que a qualidade da água almejada, geralmente está atrelada a remoção de nutrientes, poluentes microbianos, metais pesados e poluentes prioritários (VON SPERLING, 2005). Para remoção de pesticidas seria necessário um tratamento avançado, e a escolha deste dependerá de uma série de fatores, como por exemplo a natureza físico-química, concentração e a toxicidade do poluente e também o volume a ser tratado (PÁDUA, 2009).

Há uma gama de possibilidades para a degradação dos pesticidas presentes em águas residuárias e de abastecimento, havendo métodos físicos, químicos e biológicos de tratamento, os quais podem ser usados de maneira independente ou ainda associados (PÁDUA, 2009; PADHYE *et al.*, 2014; LOPES *et al.*, 2020). Os sistemas avançados de tratamento podem ser de oxidação química (CRUZ-ALCALDE *et al.*, 2017), processos oxidativos avançados (INTICHER *et al.*, 2021; KHAN *et al.*, 2017), adsorção (VIEIRA *et al.*, 2021; DERYLO-MARCZEWSKA *et al.*, 2019), processos de separação por membranas (LOPES *et al.*, 2020), dentre outros.

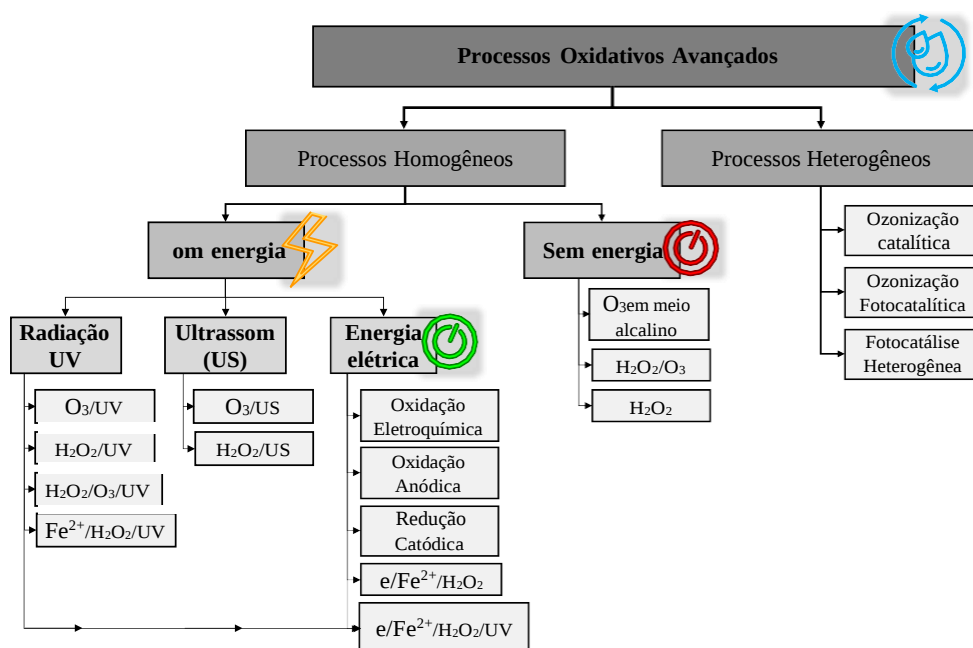
## 2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados são métodos químicos, fotoquímicos e, ou eletroquímicos que podem ser aplicados no tratamento de potabilidade para águas de abastecimento ou no tratamento de águas residuárias. São empregados no controle e remoção da toxicidade, purificação ou remediação, desinfecção e no controle de odor. Os POAs são baseados na oxidação de contaminantes orgânicos convertendo-os em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e ácidos minerais, processo este que envolve a geração de espécies transitórias oxidantes, sendo o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) o mais usual e aplicado no tratamento de águas e efluentes (CRITTENDEN *et al.*, 2012; METCALF; EDDY, 2016; KHAN *et al.*, 2017). No radical hidroxila, está presente um elétron isolado na orbita externa da molécula e devido a isso, esses radicais são atrativos a elétrons e não seletivos, consequentemente reagem rapidamente com quase todos os compostos

orgânicos ricos em elétrons. Já seu poder de oxidação relativo, expresso em potencial de oxidação, é de 2,8 V, sendo apenas inferior ao do flúor (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Os POAs podem ser classificados em homogêneos ou heterogêneos, dependendo da presença de um catalisador semiconductor em sistemas heterogêneos. Nestes dois o  $\bullet\text{OH}$  pode ser gerado com ou sem a presença de irradiação UV-visível, conforme a Figura 3. Os diferentes mecanismos reacionais do  $\bullet\text{OH}$  são influenciados pela estrutura química do contaminante orgânico. Tais mecanismos podem ser a abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrolítica em compostos insaturados e anéis aromáticos, transferência eletrônica ou reações radical-radical (FERREIRA, 2015).

Figura 3 – Classificação dos POAS.



Fonte: elaborado pelo autor (2022), adaptado de CRITTENDEN *et al.*, (2012); METCALF; EDDY (2016).

Os POAs se diferem de outras tecnologias de tratamentos avançados, como adsorção, troca iônica, arraste por ar ou processos de separação por membranas, por que as substâncias orgânicas na água são degradadas e não concentradas numa fase diferente. Ademais, compostos que não são, ou são parcialmente absorvíveis podem ser destruídos pelo radical hidroxila. Por não gerar uma corrente secundária de efluentes, não há custos adicionais para disposição ou regeneração de materiais. Além de não serem seletivos, muitos POAs podem operar a temperatura e pressão ambiente, diferente de outros processos que geram o radical hidroxila, como oxidação catalítica, combustão em fase gasosa, oxidação supercrítica, e processos de oxidação por via húmida (METCALF; EDDY, 2016).

Dentre as principais desvantagens dos POAs, apresenta-se os custos de operação e de manutenção, visto que dependendo do método escolhido há um gasto energético e de reagentes químicos para operar. Ainda, dependendo do tipo de contaminante, deve se escolher um método de POAs que consiga atender as necessidades de geração do radical hidroxila, já que o processo é baseado em concentrações, para atender os níveis de potabilidade e qualidade da água requeridos. Além disso, é necessário dosar corretamente os reagentes, visto que dosagens em quantidades inapropriadas, a adição destes produtos pode aumentar a toxicidade do efluente ou água (CRITTENDEN *et al.*, 2012; KOMTCHOU *et al.*, 2017; SHI *et al.*, 2020).

### 2.5.1 Processo do tipo Eletro-Foto-Ozonização

A Eletro-Foto-Ozonização consiste em combinar um eletrodo, de ferro fundido ou outros materiais, com processos de ozonização e fotólise. Portanto ocorre a formação de um processo de Eletro-Foto-Fenton (EFF). Os processos Fenton são aqueles que envolvem reações entre os íons de ferro e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  tendo como resultado o  $\bullet\text{OH}$ . A radiação entra como um agente de fotólise do  $\text{O}_3$  e de regeneração do íon  $\text{Fe}^{+3}$  (CAI *et al.*, 2021).

Quando o Ozônio ( $\text{O}_3$ ) é associado a radiação UV, se tem um aumento do seu poder oxidante em função da possibilidade de geração dos  $\bullet\text{OH}$ , em pH mais médio alcalino. A radiação, com um comprimento de onda ( $\lambda=254\text{nm}$ ) em uma solução aquosa contendo  $\text{O}_3$ , induz neste a fotólise, produzindo peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (Equação 1), que por sua vez reage com o UV (Equação 2) gerando os radicais hidroxila. Usualmente, estas reações fotoquímicas são favorecidas por soluções alcalinas (PILLAI *et al.*, 2009).



O método  $\text{O}_3/\text{UV}$  envolve os processos de  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo que o processo  $\text{O}_3/\text{UV}$  fornece o maior rendimento de radical hidroxila por oxidante (CHANG *et al.*, 2015). Uma das principais limitações que o processo apresenta é que não deve conter sólidos em suspensão, visto que a transmissão de luz UV é fundamental para a geração de radicais (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Os processos eletro-oxidativos avançados (PEOAs), assim como os outros POAs geram o radical hidroxila *in situ*. Os métodos de PEOAs utilizam a oxidação eletroquímica, onde os

poluentes orgânicos são oxidados na superfície do ânodo (M), bem como são rapidamente atacados pelo radical hidroxila, os quais são formados a partir da oxidação das moléculas de água conforme a Equação 3 (CAI *et al.*, 2021).



A formação dos radicais hidroxila no PEOAs baseados em reações Fenton, é resultado das reações entre os íons de ferro e  $H_2O_2$ , onde a cada mol de  $H_2O_2$  tem a possibilidade de formar um mol do radical, como apresentado na Equação 4. Os íons de  $Fe^{2+}$  são supridos na solução de maneira contínua pelo ânodo de sacrifício (Equação 5), e o  $H_2O_2$  é fornecido pela redução de dois elétrons de oxigênio (Equação 6) (OTURAN *et al.*, 2018).



Como visto, umas das vantagens dos PEOAs é a contínua eletro geração de  $H_2O_2$ , mediante a redução catódica de oxigênio (Equação 6) (ALMEIDA *et al.*, 2012). Outra vantagem é que no processo EF é a possibilidade de regeneração de compostos ferrosos, que devido ao fato da solubilidade do  $Fe^{2+}$  em meio aquoso viabiliza uma maior eficiência em processos Fenton. Na Equação 7 está descrito o processo de regeneração dos compostos ferrosos. Cabe ressaltar que as reações Fenton são favorecidas pelo íon  $Fe^{2+}$  na geração dos radicais hidroxila (BRILLAS *et al.*, 2009; OTURAN *et al.*, 2018).



#### 2.5.1.1 Trabalhos que abordam a degradação da Atrazina por POA

Grčić *et al.* (2008) produziram uma solução sintética de ATZ com concentração de  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , e vazão de alimentação  $O_3$  de  $4.3 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ . Empregaram vários métodos de oxidação, dentre eles a Ozonização e UV/ $O_3$ . O tempo de tratamento diminuiu de 3 pra 2 horas ao introduzir um sistema de irradiação UV. Ao final das duas horas do processo com UV/ $O_3$ , com pH fixado em 9, teve-se que 99,6% da concentração inicial da ATZ foi degradada, e a remoção de TOC identificada foi de 52 %, muito superior ao encontrado com o tratamento utilizando somente a ozonização que foi de aproximadamente removida cerca de 12%.

No estudo realizado por Jing *et al.* (2017), foi determinada a taxa de degradação e a mineralização da ATZ em sistema com escala piloto utilizando um POA baseado em UV/O<sub>3</sub>/ultrassom, com pH  $\approx$  12, onde 5 litros de solução sintética, com concentração de 5 mg·L<sup>-1</sup> era recirculada em seu sistema. A taxa de remoção de ATZ foi de 97,68% e TOC remanescente foi cerca de 5,84%, após 4 horas de tratamento, sinalizando uma ótima mineralização. Estes resultados foram obtidos nas condições de 75 W de potência UV, com uma taxa de fluxo de O<sub>3</sub> de 10,75 g·h<sup>-1</sup> e 142,5 W de potência de ultrassom (JING *et al.*, 2017).

O estudo realizado por Komtchou *et al.* (2017), focou na degradação de ATZ e seus subprodutos utilizando POAs, como o Eletro-Foto-Fenton, Eletro-Fenton e oxidação anódica com formação simultânea de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As melhores condições de operação para a degradação das amostras sintéticas, com uma concentração de 100 µg·L<sup>-1</sup>, foram: uma densidade de corrente de 18,2 mA·cm<sup>-2</sup> (1,62 A de intensidade de corrente), um pH de 3,0 e tempo de tratamento de 45 min. Mais de 99% da oxidação de ATZ foi registrada após 15 minutos de tratamento e as concentrações dos principais subprodutos foram menores do que o limite de detecção após 45 minutos de tratamento. O processo o Eletro-Foto-Fenton também foi testado para águas superficiais reais contaminadas por ATZ. Na metodologia adotada, as amostras foram enriquecidas com ATZ adicionando-se o composto até atingir uma concentração de 10 µg·L<sup>-1</sup>. A redução obtida de TOC foi de 81,3% após 420 min de tratamento. Este resultado indica que uma alta fração de ATZ e outras frações de outras espécies de matéria orgânica refratária foram mineralizadas (KOMTCHOU *et al.*, 2017).

No trabalho realizado por Inticher *et al.* (2021), foi produzida uma solução sintética multicomponentes de ATZ, Difenconazol e Fipronil, onde a concentração de ATZ era de 10 mg·L<sup>-1</sup>. O método de tratamento que foi utilizado foi de o Eletro-Foto-Fenton, com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH fixo em 4 e controlado durante o experimento. Foi avaliada a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mg·L<sup>-1</sup>), taxa de recirculação (L·min<sup>-1</sup>) e intensidade de corrente (A) em 0, 2, 7, 15 e 30 min de tratamento. Foi identificado em 15 min uma taxa de degradação de ATZ de 95,7% nas condições de intensidade de corrente de 0,7 A, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1000 mg·L<sup>-1</sup>, e taxa de fluxo de 0,6 L·min<sup>-1</sup> e uma mineralização de 47,3% da solução.

Em trabalho realizado por Fareed *et al.* (2021), foi avaliado a taxa de degradação por meio de processos Fenton e Foto-Fenton, da ATZ presente em amostras de solo. Nestas amostras foram identificados 1.64-16.87 g<sub>ATZ</sub>·Kg<sub>solo</sub><sup>-1</sup>. Para a realização dos experimentos foi preparado soluções de água, solo, cloreto de ferro (FeCl<sub>3</sub>) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como reagentes do processo fenton. Os processos utilizados foram de fotólise (UV) e combinações de POAS, como a UV/FeCl<sub>3</sub> e UV/FeCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A fotólise resultou em uma diminuição de 42,57% na

concentração de ATZ indicando-a como um processo ineficaz de tratamento. No geral a taxa de degradação da ATZ variou de 79,93% a 97,02% com o FF, onde a taxa máxima de degradação foi atingida em 120 min.

## 2.5.2 Fatores que interferem nas reações Fenton e foto-Fenton

Em processos do tipo Fenton existem variados fatores que influenciam as velocidades e capacidades de degradação dos contaminantes. Os fatores mais usuais são o pH, concentração de íons ferrosos, intensidade de corrente, passivação dos eletrodos, temperatura e a matéria orgânica presente no meio.

### 2.5.2.1 Influência do pH no processo

Em reações do tipo Fenton e Foto-Fenton, o pH da solução influencia fortemente, independente do contaminante do contaminante alvo, sendo que a faixa de pH ótimo é entre 2,0 e 4,0. A atividade da reação sofre uma redução quando o pH é maior que essa faixa, uma vez que o ferro passa a ser precipitado na forma de hidróxidos de ferro. Por consequência, menos radicais são gerados pela falta de  $\text{Fe}^{2+}$ . Nesta mesma situação ocorre também a redução do potencial de oxidação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ainda potencializando a decomposição deste reagente. Já em processos que usam a radiação essa faixa de pH é melhor pois os complexos de ferro,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , são mais solúveis e mais fotoativos. Outra questão que favorece o pH mais ácido, é que se tem a conversão das espécies carbonatos e bicarbonato, sequestrantes radicalares, em ácido carbônico de menor reatividade com o radical (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

De um modo geral em pH superiores a 7 se tem uma diminuição da redução da demanda química de oxigênio. No entanto em meio muito ácidos, em pH inferiores a 3, se observa uma menor eficiência na degradação de compostos, devido a espécies de complexo de ferro  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  que reagem de forma mais lenta com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Com pH mais ácidos, se tem uma concentração maior de cátion hidrogênio ( $\text{H}^+$ ), e este reage com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerando um produto mais estável e menos reativo com o  $\text{Fe}^{2+}$ , e por decorrência há uma menor formação do radical (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Porém em processos de ozonização, em combinação a radiação UV-C, é demonstrado que os melhores resultados em processos oxidativos avançados ocorrem em pH mais médio alcalino, levando a formação de 2 moléculas de  $\bullet\text{OH}$  (PETERNEL *et al.*, 2005; CRITTENDEN *et al.*, 2012), veja Equação 8. Isso é devido que em pH neutro, a molécula de  $\text{O}_3$  é instável, e que em soluções mais básicas leva o  $\text{O}_3$  a decomposição ao invés de favorecer a formação dos  $\bullet\text{OH}$  (PETERNEL *et al.*, 2005).



Os processos envolvendo a ozonização para a formação do  $\bullet\text{OH}$ , ocorre predominantemente em meio alcalino, visto que é o íon hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) que inicia a decomposição do ozônio (ver Equação 9 e 10). Sendo um tipo de reação indireta, já que teoricamente, são os  $\bullet\text{OH}$  que degradam os contaminantes e não diretamente o  $\text{O}_3$  (CRITTENDEN *et al.*, 2012; CAI *et al.*, 2021).



#### 2.5.2.2 Concentração de íons ferrosos

Como citado anteriormente, íons  $\text{Fe}^{2+}$  são de suma importância para a formação do radical hidroxila. No habitual, um aumento na concentração deste íon promove um acréscimo na taxa de degradação. Porém em certa instância, há um patamar em que esse fenômeno não é favorável. Ou seja, um aporte maior de íons ferrosos, faz com que se tenha uma concentração elevada de sais de ferro que não será útil ao tratamento e acaba por ser uma presença indesejável no lodo formado no processo de tratamento (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; OTURAN *et al.*, 2018). Além disso, com o excesso de íons ferrosos existe a possibilidade de formar complexos com a matéria orgânica, impossibilitando a reação com o  $\text{H}_2\text{O}_2^+$ , e consequentemente reduzindo a eficiência ou até mesmo induzindo o fim da reação (DINIZ, 2015).

### 2.5.2.3 Intensidade de Corrente

Como visto, em PEOAs a corrente elétrica estimula a oxidação anódica nos eletrodos, com autogeração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a redução catódica do íon  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ . Nos PEOAs, usualmente, com a intensificação da corrente elétrica há um acréscimo na taxa de degradação do contaminante, visto que, durante o processo aumenta a formação de espécies oxidantes no meio. Entretanto, isso é benéfico até certo momento, uma vez que pode ocorrer um aumento na ocorrência de reações intermediárias, diminuindo a eficiência do tratamento (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2014).

No dimensionamento de reatores reais de PEOAs na escolha da intensidade de corrente também é preciso considerar a viabilidade econômica do gasto energético na operação de reatores contendo as células eletroquímicas em escala real (MOREIRA *et al.*, 2017).

### 2.5.2.4 Passivação dos eletrodos

A ocorrência de passivação dos eletrodos se dá quando a região próxima ao cátodo possui um excesso de hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ), o que provoca um ataque de ânions na superfície do catodo, acarretando na formação de um filme passivo (MOLLAH *et al.*, 2001). A formação deste filme passivo compromete a eficiência do tratamento, visto que aumentará a resistividade dos eletrodos. Para tal não ocorrer, é comum realizar a inversão da polaridade, transformando o cátodo em ânodo e vice-versa. Ao fazer isso, força-se o desprendimento do filme formado e, conseqüentemente, aumenta-se a vida útil do eletrodo, já que poderá liberar mais íons à solução (MOLLAH *et al.*, 2001).

### 2.5.2.5 Temperatura

A temperatura pode ser utilizada para garantir uma boa eficácia no tratamento. Em temperaturas mais altas, deve ser investigada a possibilidade de aumentar a taxa de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em água e oxigênio, além de aumentar os custos da operação (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014). Em temperaturas maiores que a faixa de 35 a 40 °C é relatado um

declínio na eficiência do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pois ocorre uma aceleração na taxa de decomposição desse reagente (AGLADZE *et al.*, 2005).

#### 2.5.2.6 Radiação ultravioleta e a matéria orgânica

Nos processos que envolvem a radiação UV com EFF, se tem maiores vantagens quando comparados a outros POAS, como o fenton, já que envolve uma maior taxa de mineralização e degradação de poluentes, bem com uma menor geração de lodo químico. Porém, em afluentes de elevada carga de matéria orgânica, a radiação UV acaba por ser absorvida pelas moléculas orgânicas impossibilitando que a radiação reaja com  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , de modo a ser necessário um tratamento prévio desses efluentes, como por exemplo um tratamento biológico (CRITTENDEN *et al.*, 2012; METCALF; EDDY, 2016)

### 3 METODOLOGIA

Esse estudo buscou avaliar a eficiência do tratamento de águas contendo ATZ utilizando o processo oxidativo avançado do tipo eletro-foto-ozonização em escala laboratorial. Foi preparada uma solução sintética de ATZ, a qual foi analisada antes e após o tratamento, definido as melhores condições de degradação da ATZ. Para realização dos experimentos e análises, foram utilizadas as infraestruturas do bloco 3, nos Laboratórios da Universidade Federal da Fronteira Sul – *Campus Cerro Largo*, Rio Grande do Sul.

#### 3.1 REAGENTES, SOLVENTES E DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

Equipamentos e materiais de laboratório, como espátulas, balanças semi-analíticas, béqueres, balões volumétricos, pipetas e provetas graduadas foram utilizados para constituição deste trabalho.

A solução sintética de ATZ com concentração de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$ ; número CAS-1912–24–9) foi produzida a partir de um agrotóxico comercial (ACLAMADOBR®, concentração de ATZ de  $500 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), usando água destilada. O valor adotado é identificado em concentrações próximas de ATZ em águas residuárias e de pós tratamento biológico (JING *et al.*, 2017; MOREIRA *et al.*, 2012a). Foram preparados 16 L de solução e armazenado em um galão de 20 L, em temperatura ambiente ( $20^\circ\text{C}$ ). Ainda, para aumentar a condutividade da solução de ATZ, foi adicionado cloreto de sódio numa concentração de  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Para ajuste de pH da solução foram aplicados ácido sulfúrico (Vetec, 1,5 M) e hidróxido de sódio (ALPHATEC, 6 M). As determinações de pH e temperatura das amostras foram analisadas no equipamento pHmetro (MS-Tecnopon, mPA-210).

As análises para determinação da concentração de ATZ foram efetuadas antes e após o tratamento por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) - LC-ESI-MS (LC MS 2020 Shimadzu®, Japão) seguindo a metodologia adotada por Serafini *et al.*, (2022). No HPLC, as amostras eram injetadas duas vezes e de modo automático pelo equipamento, sendo injetado um volume de  $10 \mu\text{L}$  da amostra. A fase móvel era constituída de metanol e água ultrapura. É importante ressaltar que as amostras dos experimentos, de injeção no equipamento, eram diluídas em água ultrapura na relação 1:1 para evitar a saturação do equipamento.

Figura 4 – HPLC.

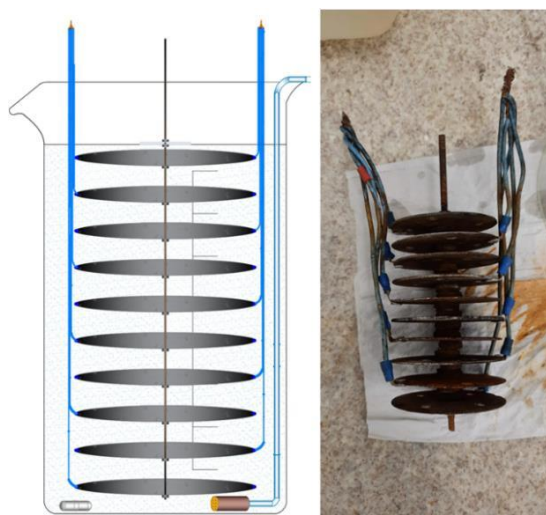


Fonte: Elaborado pelo autor, (2022).

### 3.2 REATOR ELETRO-FOTO-OZONIZAÇÃO

Para a realização dos experimentos, foi construído um reator de EFO em escala laboratorial, adaptado aos que foram desenvolvidos por Inticher *et al.* (2021) e Pellenz *et al.* (2020), conforme esquema demonstrado na Figura 5 (A). O reator montado é constituído por um béquer de boro silicato de 800 ml, um agitador magnético (Cienlab, CE-1540 / QA-18) afim de manter a homogeneidade da solução e uma célula eletrolítica (CE). A Figura 5 (B) mostra as 10 placas circulares de ferro fundido ( $\approx 7$  cm de diâmetro) com espaçamento de 1 cm entre o ânodo e o cátodo, uma haste ferro de suporte no centro das placas e uma haste de acrílico na ponta superior da haste de ferro em contato com o béquer (para suporte).

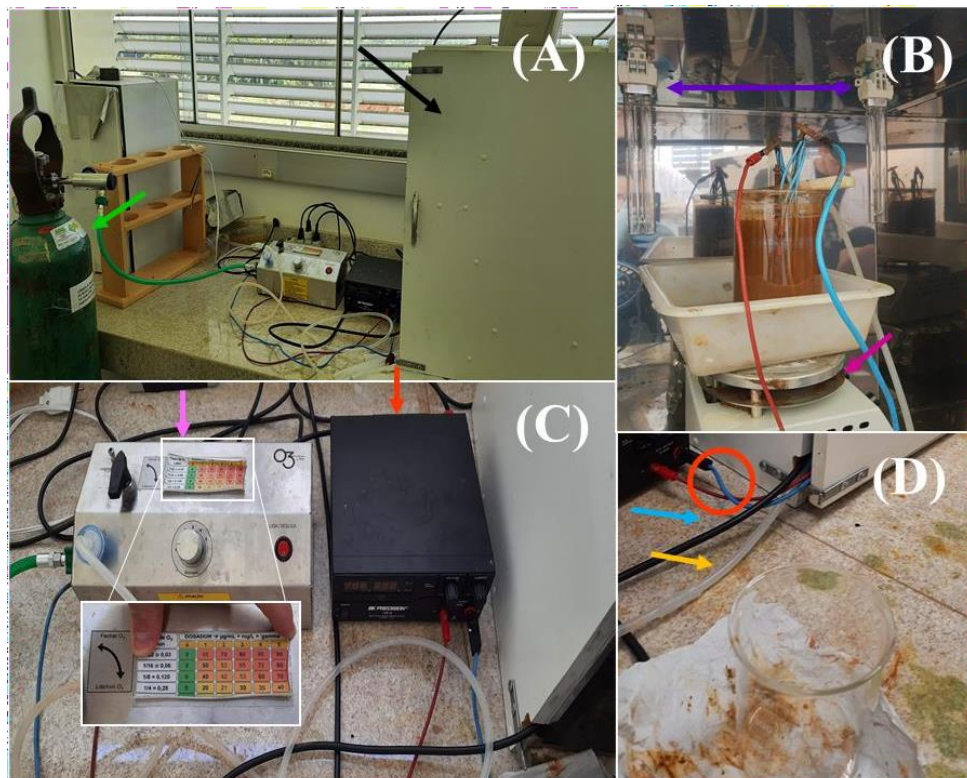
Figura 5 – (A) Representação gráfica do reator EFO; (B) CE utilizada nos experimentos pra a degradação da ATZ.



Fonte: elaborado pelo autor, (2022).

A célula eletrolítica foi posicionada no sentido vertical e os eletrodos foram conectados a uma fonte de alimentação elétrica (BK Precision - 1685 B) com controle de intensidade (Figura 6 (A e C)). A radiação UVC foi fornecida por duas lâmpadas UV-C (13 W, Philips TUV PL-S) tendo 254 nm de comprimento de onda e intensidade integrada de  $0,3 \text{ Wm}^{-2}$  (Figura 6 (B)), objetivando uma maior eficiência do tratamento (PELLENZ *et al.*, 2020; INTICHER *et al.*, 2021). Junto a isso, havia um cilindro de oxigênio combinado a um ozonizador (O3 Line® - Titanium-INX), fornecendo o  $\text{O}_3$  necessário para os experimentos (Figura 6 (A e C)). O reator, junto ao agitador magnético ficava guarnecido durante os experimentos numa caixa de madeira para evitar danos à visão humana, devido à emissão UV-C. Além da proteção aos operadores, na caixa tem um revestimento interno de aço inoxidável, o qual o reflete a radiação, potencializando o seu aproveitamento, conforme Figura 6 (A e C).

Figura 6 – (A) Bancada de Experimentos; (B) Interior da Caixa de contenção; (C) Ozonizador e Fonte de alimentação elétrica; (D) Dutos e fios de  $\text{O}_3$  e eletricidade para o reator, respectivamente.



Legenda:

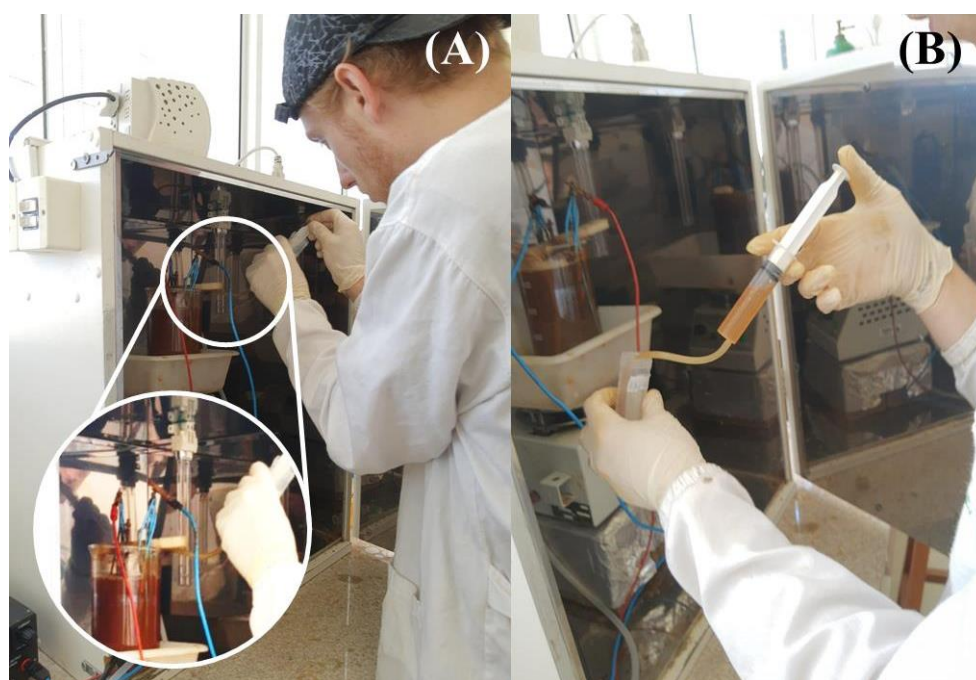
- |                         |                                                      |                                      |
|-------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| → Cilindro $\text{O}_2$ | → Fonte de alimentação elétrica dos eletrodos        | ○ Alimentação elétrica dos eletrodos |
| → Caixa Luz UV-C        | → Duto de alimentação de $\text{O}_3$                |                                      |
| ↔ Lâmpadas UV-C         | → Cabo de alimentação elétrica do agitador magnético |                                      |
| → Ozonizador            | → Agitador magnético                                 |                                      |

Fonte: elaborado pelo autor, (2022).

### 3.3 EXPERIMENTOS DE DEGRADAÇÃO DA ATZ

Os experimentos foram realizados em batelada, com duração de até 45 minutos. A cada 15 minutos retirava-se uma alíquota de 10 mL para análise da concentração da ATZ com auxílio de seringas adaptadas, conforme Figura 7 (A), assim como também era realizada a inversão na polaridade dos eletrodos, evitando a passivação dos mesmos. Após cada coleta, as alíquotas eram armazenadas em tubos Falcon (Figura 7 (B)) e posteriormente resguardadas em geladeira a 4°C. Importante ressaltar que o processo com radiação UV-C era parado neste instante de coleta, e iniciado novamente após o fechamento da caixa.

Figura 7 – Procedimento de (A) Coleta de amostras e (B) Armazenamento em tubos Falcons.



Fonte: elaborado pelo autor, (2022).

Foram feitos testes preliminares variando, de modo aleatório, a vazão de alimentação de  $O_3$ , intensidade de corrente (A) e o pH de um sistema EFO, sendo escolhido uma combinação que apresentava a maior degradação de ATZ. Visando avaliar como esses fatores influenciam na degradação da ATZ, foram adicionados, a partir daquele ponto central, vários níveis de intensidade de corrente (A), vazão de  $O_3$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ) pH. Por meio de delineamento experimental, estes parâmetros foram levados a uma investigação estatística do presente estudo.

A mudança de intensidade de corrente, de vazão de  $O_3$  e pH do meio reacional era feita no início de cada experimento, visto que cada experimento tinha que manter suas condições específicas. A mudança de corrente era feita no equipamento BK Precision - 1685 B, conforme

Figura 6 (B). A vazão de  $O_3$  era alterada por meio do equipamento (Figura 6 (A e B)) alterando vazão de  $O_2$  ( $L \cdot min^{-1}$ ) no cilindro e configurando no ozonizador. Já o pH, como dito anteriormente, era ajustado antes de inserir a célula eletrolítica no béquer e antes de inserir na caixa, ou seja, havia apenas uma mudança no pH inicial. Após os 45 minutos de experimentos, eram medidos o pH final e a temperatura final com o MS-Tecnocon, mPA-210.

### 3.4 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Visando avaliar como os parâmetros operacionais do método EFO influenciam na degradação da ATZ, foi aplicado a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) (PAULI *et al.*, 2018; MÓDENES *et al.*, 2012).

Como parâmetro dependente, isto é, como parâmetro resposta, foi definido a porcentagem de degradação da ATZ (ATZ%). As variáveis independentes,  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ , foram definidas a partir de testes preliminares, sendo estas a vazão de  $O_3$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ), a intensidade de corrente (A) e o pH, respectivamente. Com base nisso, foi definido um planejamento fatorial, com o auxílio do software Statistica, do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), o qual consiste em um grupo de procedimentos, estatísticos e matemáticos, que podem ser aplicados na pesquisa das inter-relações entre uma ou mais variáveis dependentes com as inúmeras variáveis independentes (MONTGOMERY, 2017). Na Tabela 4, está discriminado os níveis e condições das variáveis para a realização dos experimentos. O índice [-1,68] indica o nível mais baixo, [0] o nível central e o [+1,68] o nível mais alto de cada parâmetro.

Tabela 4 – Definição dos níveis e condições para cada parâmetro.

| Variáveis                   | Níveis |     |    |     |       |
|-----------------------------|--------|-----|----|-----|-------|
|                             | -1,68  | -1  | 0  | 1   | 1,68  |
| $O_3$ ( $mg \cdot L^{-1}$ ) | 11,36  | 25  | 45 | 65  | 78,64 |
| I (A)                       | 0,3    | 1   | 2  | 3   | 3,68  |
| pH                          | 2,5    | 3,5 | 5  | 6,5 | 7,52  |

Fonte: elaborado pelo autor, (2022).

Na Tabela 5, apresenta-se o delineamento experimental que foi realizado para este trabalho.

Tabela 5 – Definição dos tratamentos através dos pontos experimentais.

| EXP | O <sub>3</sub> (mg·L <sup>-1</sup> ) | I (A) | pH    | EXP | O <sub>3</sub> (mg·L <sup>-1</sup> ) | I (A) | pH |
|-----|--------------------------------------|-------|-------|-----|--------------------------------------|-------|----|
| 1   | 0                                    | -1,68 | 0     | 9   | -1                                   | 1     | 1  |
| 2   | 1,68                                 | 0     | 0     | 10  | -1                                   | -1    | 1  |
| 3   | 0                                    | 1,68  | 0     | 11  | -1                                   | -1    | -1 |
| 4   | 0                                    | 0     | -1,68 | 12  | 1,68                                 | 0     | 0  |
| 5   | 1                                    | 1     | -1    | 13  | 1                                    | 1     | -1 |
| 6   | 0                                    | 0     | 0     | 14  | -1                                   | 1     | -1 |
| 7   | 0                                    | 0     | 0     | 15  | 1                                    | -1    | 1  |
| 8   | 0                                    | 0     | 1,68  | 16  | 1                                    | 1     | 1  |

Fonte: elaborado pelo autor, (2022).

No software foi selecionado um modelo quadrático para a descrever a degradação da ATZ (%) (equação 9). Neste modelo quadrático, foi estabelecido uma representação para a variável dependente como funções do tipo linear ( $x_i$ ) e quadrática ( $x_i^2$ ) dos parâmetros independentes, conforme os coeficientes  $\beta_i$  e  $\beta_{jj}$ , como também as prováveis interações de segunda ordem entre os fatores com os coeficientes  $\beta_{ij}$ .

$$ATZ\% = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{jj} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j \neq i}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (9)$$

O modelo matemático ajustado aos dados experimentais foi analisado pelo método estatístico *F-test*, o qual verifica se o modelo ajustado se adequa aos resultados dos experimentos com um nível de significância de 5%. Vale salientar que o modelo ajustado levou em consideração os erros aleatórios e independentes, com distribuição normal, media zero e variância constante. Já os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e  $R^2$  ajustado indicam a qualidade do modelo matemático (MONTGOMERY, 2017.)

Também foi aplicado um modelo estatístico para aferir a significância dos parâmetros, sendo neste caso o *Student's t-test* (MONTGOMERY, 2017). As interações entre as variáveis foram estipuladas pela soma dos quadrados (SS) dos valores gerados pelo teste ANOVA tal como os percentuais de contribuição lineares (L) e quadráticos (Q).

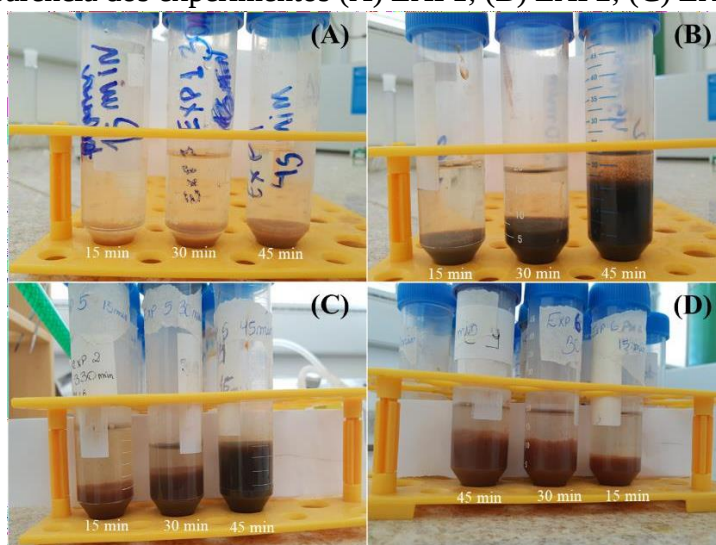
## 4 RESULTADOS

Nesta seção do trabalho são abordados os resultados experimentais e estatísticos obtidos conforme a metodologia adotada, bem como a discussão destes resultados e comparações com outros trabalhos publicados na área.

### 4.1 DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA

A solução sintética preparada de ATZ apresentou um pH entre 5 e 5,5 e condutividade de  $20,14 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Como cada experimento tinha suas especificidades em relação aos parâmetros, os mesmos apresentavam características distintas após sua coleta e armazenagem nos tubos Falcons. A Figura 8 (A e B) apresenta o aspecto de quatro diferentes experimentos, para representar os diferentes aspectos visuais logo após os experimentos. O que se observa na Figura 8, são as diferentes colorações do material depositado do fundo, sinalizando que há diferentes estados oxidativos do íon Fe (CLARO *et al.*, 2010). Também se observa um determinado volume de lodo depositado, indicando a possibilidade do meio reacional liberar íons ferro no meio, visto que a CE era constituída de ferro. Esse efeito de diferentes colorações e de volume de material depositado foi observado de outras maneiras, de forma única e distinta para cada experimento.

Figura 8 – Aparência dos experimentos (A) EXP1; (B) EXP2; (C) EXP5 e (D) EXP6.



Fonte: Elaborado pelo autor, (2022).

Os experimentos foram realizados variando a vazão de alimentação de  $O_3$  (11,36 a 78,64  $mg \cdot L^{-1}$ ), intensidade de corrente (0,32 a 3,68 A) e pH (2,48 a 7,52). A variação no pH e na temperatura observada durante (medidos no início e ao final) os experimentos constam na Tabela 6. Conforme a Tabela 6, o aumento de temperatura variou entre 6°C e 14,7°C, situação já prevista, dado que a intensidade corrente, conforme descrito anteriormente, pode provocar um aumento na temperatura. Já a variação de pH, na maioria dos casos, era mais alcalino ao final do que no início do processo, exceto nos experimentos EXP9, EXP10 e EXP12, onde o meio ficou mais ácido.

Tabela 6 – Variação de temperatura e pH nos experimentos realizados com PEOA – EFO.

| EXP | Parâmetros                  |       | pH   | Temperatura final (°C) | $\Delta T$ (°C) | pH final | $\Delta pH$ |
|-----|-----------------------------|-------|------|------------------------|-----------------|----------|-------------|
|     | $O_3$ ( $mg \cdot L^{-1}$ ) | I (A) |      |                        |                 |          |             |
| 1   | 45                          | 0,32  | 5    | 28                     | 6               | 7,3      | 2,3         |
| 2   | 78,64                       | 2     | 5    | 31,4                   | 9,4             | 9,29     | 4,29        |
| 3   | 45                          | 3,68  | 5    | 36,7                   | 14,7            | 5,6      | 0,6         |
| 4   | 45                          | 2     | 2,48 | 29                     | 7               | 4,71     | 2,23        |
| 5   | 65                          | 3     | 3,5  | 33,07                  | 11,07           | 7,21     | 3,71        |
| 6   | 45                          | 2     | 5    | 29,8                   | 7,8             | 7,32     | 2,32        |
| 7   | 45                          | 2     | 5    | 30                     | 8               | 7,21     | 2,21        |
| 8   | 45                          | 2     | 7,52 | 30,9                   | 8,9             | 8,13     | 0,61        |
| 9   | 25                          | 3     | 6,5  | 35,5                   | 13,5            | 4,6      | -1,9        |
| 10  | 25                          | 1     | 6,5  | 26,5                   | 4,5             | 4,92     | -1,58       |
| 11  | 25                          | 1     | 3,5  | 27                     | 5               | 6,4      | 2,9         |
| 12  | 11,36                       | 2     | 5    | 32,8                   | 10,8            | 4,4      | -0,6        |
| 13  | 65                          | 1     | 3,5  | 27,1                   | 5,1             | 6,09     | 2,59        |
| 14  | 25                          | 3     | 3,5  | 31,4                   | 9,4             | 7,31     | 3,81        |
| 15  | 65                          | 1     | 6,5  | 26,1                   | 4,1             | 6,95     | 0,45        |
| 16  | 65                          | 3     | 6,5  | 31,5                   | 9,5             | 9,62     | 3,12        |

Fonte: elaborado pelo autor, (2022).

Na tabela 7 são apresentados os valores das taxas de degradação de ATZ (%). Dentre os experimentos, o que se destaca é o EXP15, para o qual já em 15 min de processo, observou-se uma degradação de 92,07%.

Tabela 7 – Degradação em porcentagem da ATZ de cada experimento.

| EXP      | Degradação da ATZ (%) |        |        | EXP       | Degradação da ATZ (%) |        |        |
|----------|-----------------------|--------|--------|-----------|-----------------------|--------|--------|
|          | 15 min                | 30 min | 45 min |           | 15 min                | 30 min | 45 min |
| <b>1</b> | 44,89                 | 54,91  | 80,15  | <b>9</b>  | 37,25                 | 44,82  | 56,43  |
| <b>2</b> | 76,66                 | 89,95  | 93,30  | <b>10</b> | 38,64                 | 61,43  | 71,47  |
| <b>3</b> | 60,03                 | 70,87  | 97,36  | <b>11</b> | 3,88                  | 27,61  | 51,70  |
| <b>4</b> | 49,37                 | 60,11  | 67,88  | <b>12</b> | 32,39                 | 52,76  | 69,72  |
| <b>5</b> | 52,72                 | 79,92  | 73,64  | <b>13</b> | 84,41                 | 98,43  | 99,44  |
| <b>6</b> | 80,70                 | 89,29  | 91,29  | <b>14</b> | 76,55                 | 91,22  | 96,61  |
| <b>7</b> | 64,90                 | 86,84  | 94,85  | <b>15</b> | 92,07                 | 98,31  | 99,62  |
| <b>8</b> | 86,76                 | 98,24  | 99,46  | <b>16</b> | 76,81                 | 94,12  | 98,69  |

Fonte: elaborado pelo autor, (2022).

Grčić *et al.* (2008) desenvolveram pesquisas com UV e a combinação de UV/O<sub>3</sub>, nos quais as remoções de ATZ foram de 99,1 e 99,6% respectivamente, onde a solução sintética tinha uma concentração inicial de 30 mg·L<sup>-1</sup>. No entanto, o processo combinado UV/O<sub>3</sub> resultou da aplicação de um tempo de tratamento de 120 min e o processo UV foi de 180 min (Grčić *et al.*, 2008). Quando é feita a comparação com o presente trabalho, as taxas de degradação foram muito próximas (99,62% no EXP15), porém se diferenciam nas condições experimentais, visto que o pH de Grčić *et al.* (2008) foi fixado em 9, ou seja, havia um controle durante os experimentos, sinalizando um gasto maior em reagentes. Outro ponto é potência da lâmpada, visto que Grčić *et al.* (2008) usaram uma lâmpada cerca de dez vezes mais potente, no entanto não houve alimentação contínua de corrente elétrica. Outra questão importante foi o tempo de tratamento, que foi menor no presente trabalho, indicando que se obteve uma melhor otimização de tratamento, visto que já em 15 min se teve mais de 90% de degradação.

Jing *et al.* (2017) também abordaram o método de UV/O<sub>3</sub>, porém, combinado com ultrassom, e seu sistema não era em batelada como o presente trabalho, mas re-circulada por 4 horas em seu sistema piloto, numa concentração de 5 mg·L<sup>-1</sup>, e o pH inicial era próximo a 12, enquanto no presente trabalho era próximo a neutralidade em seu máximo ponto de remoção. Outra diferença é o uso da uma fonte de ultrassom de 142,5 W e fonte de radiação UV-C era cerca 1,63 mais potente que a combinação das duas lâmpadas usadas no trabalho, e a combinação de ultrassom, lâmpada UV-C e tempo de tratamento indica um maior uso de energia elétrica. O tratamento abordado por Jing *et al.* (2017), foi obtido uma redução de 97,68% da concentração de ATZ, menor a que foi determinada pelo EXP15 em 45.

Noutro trabalho foi realizado a degradação de ATZ presente em solução sintética simulando águas subterrâneas, a concentração inicial era de 100 µg·L<sup>-1</sup> (KOMTCHOU *et al.*, 2017). Foi usado um tratamento EFF, com uma lâmpada de vapor de mercúrio 11 W, 254 nm,

e intensidade de luz de  $5,4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , sendo adicionados  $\text{H}_2\text{O}_2$  e Sulfato de ferro II hidratado para que fosse catalisadas as reações tipo Fenton. Com o meio tendo uma condição inicial de pH 3 e uma corrente  $\approx 1,62 \text{ A}$ , foi registrada mais de 99% de degradação da ATZ nos primeiros 15 min, situação similar ao que aconteceu no EXP15, onde nos primeiros 15 min, já se apresentava mais de 92% de degradação, isso desconsiderando que a concentração utilizada por KOMTCHOU *et al.* (2017) era de 100 vezes menor que a do presente trabalho, e que não foi utilizado adicionado reagente de catalise de reação.

Na investigação da degradação de ATZ presente em uma solução de multicomponentes de agrotóxicos, utilizando EFF, a melhor degradação de ATZ a  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  foi com intensidade de corrente de  $0,5 \text{ A}$ , concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , taxa de fluxo  $0,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  e pH controlado entre pH 4 e pH 4,5, sinalizando um maior uso de reagentes e necessidade de controle operacional durante o processo. As lâmpadas utilizadas por Inticher *et al.* (2021), eram do mesmo modelo do presente trabalho. A degradação obtida em 15 minutos foi de 95,7% ligeiramente superior ao encontrado neste trabalho. No entanto, no trabalho citado, os autores fizeram adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o que apesar de resultar em um ligeiro aumento na degradação, implica em custos adicionais com reagentes e consequentemente maior impacto ambiental do processo.

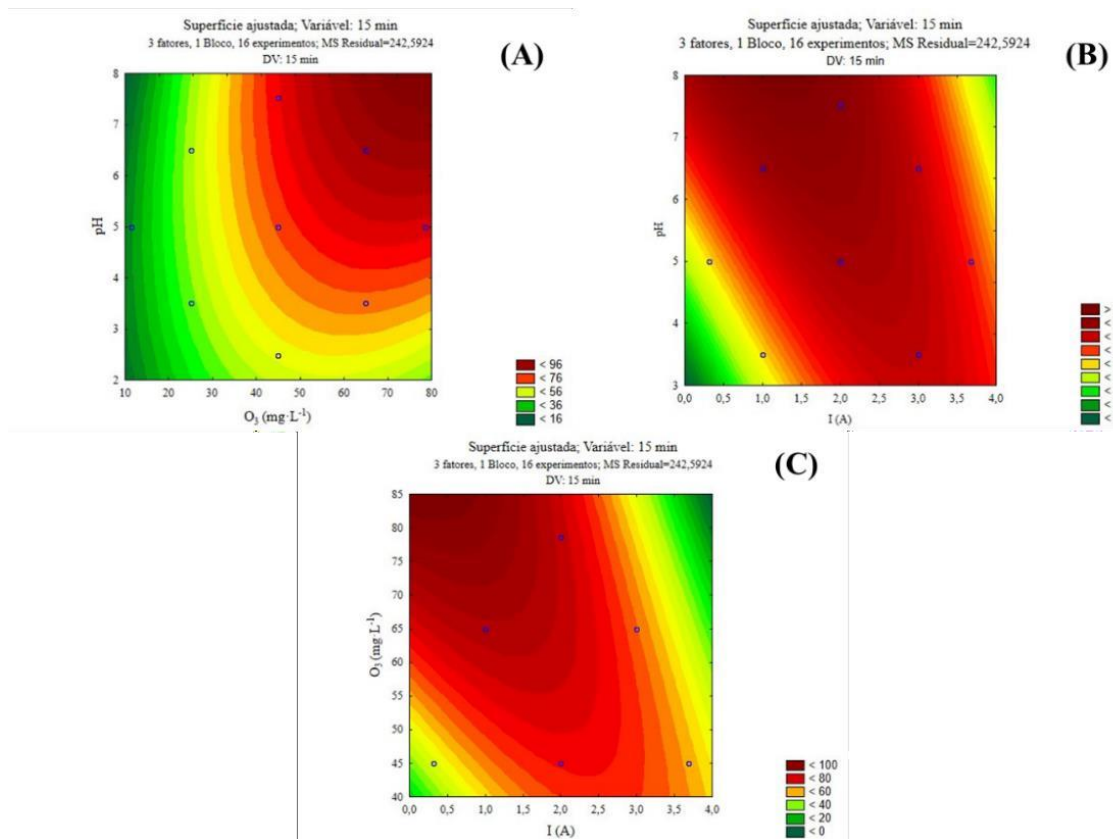
Diferente dos trabalhos realizados por GRČIĆ *et al.* (2008), JING *et al.* (2017), KOMTCHOU *et al.* (2017) e INTICHER *et al.* (2021) o proposto trabalho não realizou a TOC, que é uma quantificação indireta de mineralização do contaminante. No entanto, a taxa de degradação em 15 minutos no EXP15 (92,07%) é um bom indicativo que o processo proposto seja utilizado no tratamento de ATZ de águas contaminadas.

Em relação as legislações apresentadas na Tabela 1, e considerando que o residual de ATZ detectado foi de  $38 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , este tratamento estaria de acordo com as diretrizes de água potável da OMS, onde o valor considerado como aceitável é de  $100 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (WHO, 2017). Em relação à legislação brasileira, esse valor foi cerca de 19 vezes maior que o permitido para potabilidade da água conforme PCR N° 888/2021, considerando os subprodutos (BRASIL, 2021). O valor final obtido também ficou acima dos padrões descritos nas classes dos corpos hídricos descrito na CONAMA N° 357/2005 (sem considerar os subprodutos) (BRASIL, 2005), do padrão para lançamento de efluentes estabelecido na CONAMA N° 430/2011 (sem considerar os subprodutos) e para consumo humano como definido na CONAMA N° 396/2008 (sem considerar os subprodutos) (BRASIL, 2008).

## 4.2 ANALISES ESTATÍSTICAS

Foi explorado a influência dos parâmetros da concentração de  $O_3$ , intensidade de corrente e pH na eficiência de degradação de ATZ pelo tratamento PEOA-EFO. Na MSR foi considerado o tempo de 15 min de tratamento, tendo em vista que foi o tempo para o qual se obteve a maior diferença entre as degradações de cada experimento, variando de 3 até 92% de remoção de ATZ (verificar Tabela 7). Ou seja, esta variação observada indica que 15 minutos é o melhor tempo para entender como os parâmetros influenciam na degradação da ATZ. Na Figura 9, estão as superfícies ajustadas ao modelo, indicado a melhor combinação de parâmetros com um parâmetro fixado.

Figura 9 – Superfície ajustada para (A) Concentração de  $O_3$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ) vs. pH; (B) Intensidade de corrente (A) vs. pH e (C) Intensidade de corrente (A) vs Concentração de  $O_3$   $mg \cdot L^{-1}$ .



Fonte: elaborado pelo autor, (2022).

Na Figura 9 (A) está a superfície ajustada para Concentração de  $O_3$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ) pelo pH, e intensidade de corrente fixada em 2 A. Acreditava-se que o melhor pH estaria nas proximidades de um pH 3, visto que se tratava o método de tratamento como um processo Fenton (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). No entanto, em processos como a

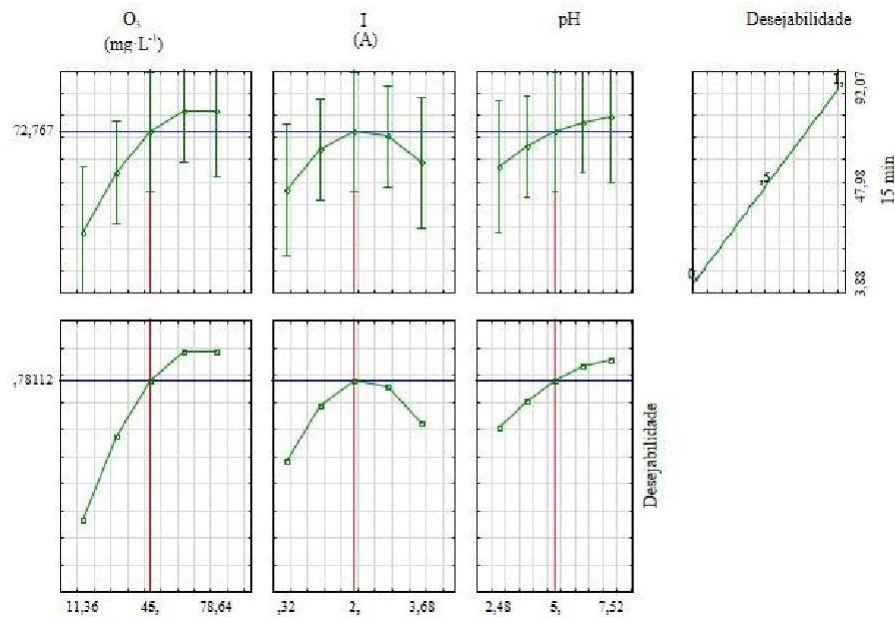
ozonização em combinação com o UV, a geração dos  $\bullet\text{OH}$  é favorecida por pH mais médio alcalinos na faixa de pH 7 e 9 (PETERNEL *et al.*, 2006), sinalizando que a ozonização ocorreu de maneira mais intensa. E de acordo com a Figura 9 (A), com a intensidade de corrente fixa em 2 A, a melhor condição para degradação de ATZ é uma concentração de  $\text{O}_3$  acima de  $65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e pH entre 7 e 8.

Uma situação similar é o que acontece com pH, onde está discriminado, na Figura 9 (B), a superfície ajustada para a Intensidade de Corrente (A) vs. pH, com a vazão fixa de  $\text{O}_3$  em  $45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Aqui também o maior grau de degradação de ATZ acontece entre os pH 7 e 8. Enquanto na intensidade de corrente, o ideal fica entre 0,9 e 1,7 A, indicando que este intervalo de corrente elétrica propiciou a oxidação anódica nos eletrodos, autogeração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a redução catódica do íon  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ , e que acima de 1,7 A pode ter ocorrido um acréscimo na ocorrência de reações intermediárias entre  $\text{O}_3$  e o meio, por exemplo, diminuído desta maneira a eficiência do tratamento (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2014).

Já na Figura 9 (C), está a superfície ajustada para a Intensidade de Corrente (A) vs. Concentração de  $\text{O}_3$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), com pH fixo em 5. O que se verifica é que a melhor condição indicada para degradação de ATZ é com uma intensidade de corrente de 0,0 a 0,9 A e uma vazão de  $\text{O}_3$  com concentração entre 82 e  $85 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . A partir da análise gráfica (Figura 9(C)), se faz a dedução que o  $\text{O}_3$  é o que mais influência na degradação de ATZ, dado que a intensidade de corrente é num intervalo bem baixo.

A Figura 10 demonstra que o software Statistica apresentou que a reprodutibilidade do tratamento EFO, com as condições de  $45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{O}_3$ , 2 (A) e pH 5, seria de 0,7811 (78,11%) e com essas condições poderia ocorrer uma remoção de aproximadamente 92% em 15 min. Indicando dessa maneira que apesar de ter uma boa degradação da ATZ presente em águas, é necessária uma melhor otimização experimental.

Figura 10 – Perfis para valores previstos e desejabilidade.



Fonte: elaborado pelo autor, (2022).

O modelo quadrático ajustado pelo software Statistica, obteve um  $R^2$  de 0,84 e  $R^2$  ajustado de 0,59 para um planejamento fatorial do tipo DCCR com 3 fatores (concentração de  $O_3$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ), Intensidade de Corrente (A) e pH), 16 experimentos e como variável resposta a degradação da ATZ em 15 min. Os valores obtidos de  $R^2$  e  $R^2$  ajustado indicam um bom ajuste de modelo, no entanto, é preciso uma melhor otimização do tratamento. Na Tabela 8, estão discriminados os resultados da análise de variância para o presente trabalho, com a soma dos quadrados (SS), graus de liberdade (df), media dos quadrados (MS), fator de Fischer (F) e valor p (p).

Tabela 8 – Resultados da análise de variância (ANOVA) do modelo previsto para a degradação de ATZ.

| Fator                                    | SS      | df | MS      | F       | p       |
|------------------------------------------|---------|----|---------|---------|---------|
| x <sub>1</sub> (L)                       | 3678,67 | 1  | 3678,67 | 15,164  | 0,00804 |
| x <sub>1</sub> (Q)                       | 377,721 | 1  | 377,721 | 1,55702 | 0,25859 |
| x <sub>2</sub> (L)                       | 181,503 | 1  | 181,503 | 0,74818 | 0,42029 |
| x <sub>2</sub> (Q)                       | 469,351 | 1  | 469,351 | 1,93473 | 0,21363 |
| x <sub>3</sub> (L)                       | 593,965 | 1  | 593,965 | 2,44841 | 0,16868 |
| x <sub>3</sub> (Q)                       | 23,623  | 1  | 23,623  | 0,09738 | 0,76556 |
| x <sub>1</sub> (L) by x <sub>2</sub> (L) | 1747,29 | 1  | 1747,29 | 7,20258 | 0,03635 |
| x <sub>1</sub> (L) by x <sub>3</sub> (L) | 164,621 | 1  | 164,621 | 0,67859 | 0,44158 |
| x <sub>2</sub> (L) by x <sub>3</sub> (L) | 415,152 | 1  | 415,152 | 1,71132 | 0,23869 |
| Erro                                     | 1455,56 | 6  | 242,592 | -       | -       |
| Total SS                                 | 8906,61 | 15 | -       | -       | -       |

Fonte: elaborado pelo autor, (2022).

O modelo apresenta um erro total de 1455,56 com 6 graus de liberdade, e a média de quadrado é de 242,59. Conforme mencionado, as variáveis independentes,  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$ , representam a vazão de  $O_3$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ), a intensidade de corrente (A) e o pH, respectivamente.

Na Tabela 9 estão os coeficientes de regressão codificados para o planejamento fatorial do tipo DCCR com 3 fatores (concentração de  $O_3$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ), Intensidade de Corrente (A) e pH), 16 experimentos e como variável resposta a degradação da ATZ em 15 min.

Tabela 9 – Coeficientes de regressão codificados.

| Fator                  | Coeficiente de regressão | Erro Padrão |
|------------------------|--------------------------|-------------|
| Media/Interseção       | -152,540                 | 97,3867     |
| $x_1$ (L)              | 2,978                    | 1,58557     |
| $x_1$ (Q)              | -0,016                   | 0,01279     |
| $x_2$ (L)              | 89,424                   | 30,4701     |
| $x_2$ (Q)              | -7,128                   | 5,12467     |
| $x_3$ (L)              | 14,306                   | 25,4716     |
| $x_3$ (Q)              | -0,711                   | 2,27763     |
| $x_1$ (L) by $x_2$ (L) | -0,739                   | 0,27534     |
| $x_1$ (L) by $x_3$ (L) | 0,151                    | 0,18356     |
| $x_2$ (L) by $x_3$ (L) | -4,802                   | 3,67115     |

Fonte: elaborado pelo autor, (2022).

A partir dos valores da Tabela 9, pode-se obter a equação codificada de degradação para ATZ em 15 min (Eq. 11).

$$\begin{aligned}
 ATZ\% = & -152,540 + 2,978x_1 - 0,016x_1^2 + 89,424x_2 - 7,128x_2^2 + 14,306x_3 \\
 & - 0,711x_3^2 - 0,739x_1x_2 + 0,151x_1x_3 - 4,802x_2x_3
 \end{aligned} \quad (11)$$

Porém, ao verificar a significância dos parâmetros por meio do Valor p na Tabela 8, verifica-se que apenas interações de  $O_3$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ) linear e as interações entre  $O_3$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ) linear e Intensidade de Corrente (A) linear apresentam significância. Portanto, a Equação 11, ajustada fica da seguinte maneira (Equação 1):

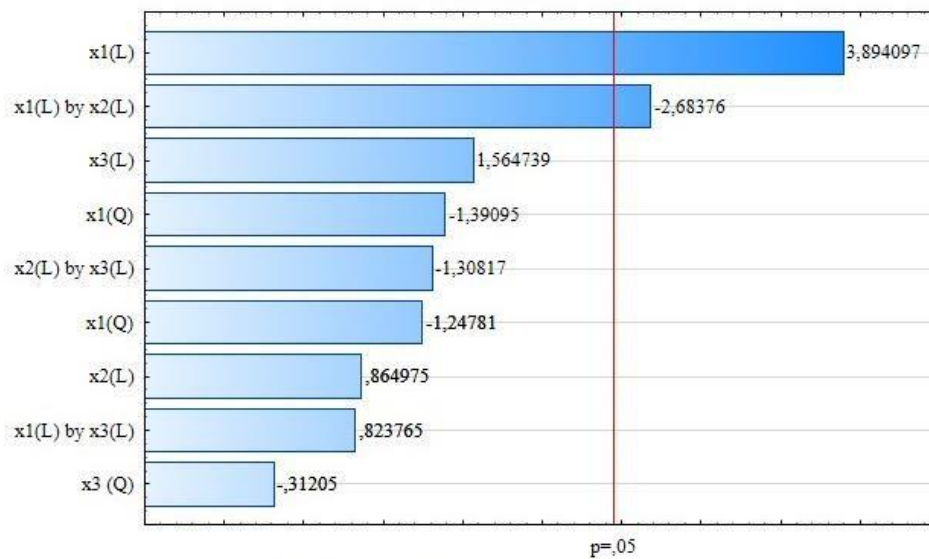
$$ATZ\% = -152,540 + 2,978x_1 - 0,739x_1x_2 \quad (10)$$

Descodificando a Equação 10, pelo método descrito por Rodrigues & Lemma (2014), obtém-se a Equação 11, que descreve a degradação de ATZ.

$$ATZ\% = -162,566 + 0,228X_1 + 1,66275X_2 - 0,03695X_1X_2 \quad (11)$$

O gráfico de Pareto (Figura 10) mostra os efeitos dos coeficientes lineares (L) e quadráticos (Q), bem como as interações lineares das variáveis independentes do tratamento EFO, como a concentração de  $O_3$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ), Intensidade de Corrente (A) e pH para a degradação da ATZ em 15 min, com uma significância de 5%, ou seja, valor  $p < 0,05$ . Foi verificado que os efeitos lineares da concentração de  $O_3$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ) e os efeitos lineares da interação entre concentração de  $O_3$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ) e Intensidade de Corrente (A) foram os que mais influenciaram a degradação da ATZ.

Figura 11 – Gráfico de Pareto dos efeitos lineares (L) e quadráticos (Q) da concentração de  $O_3$  ( $mg \cdot L^{-1}$ )(x1), Intensidade de Corrente (A)(x2) e pH(x3).

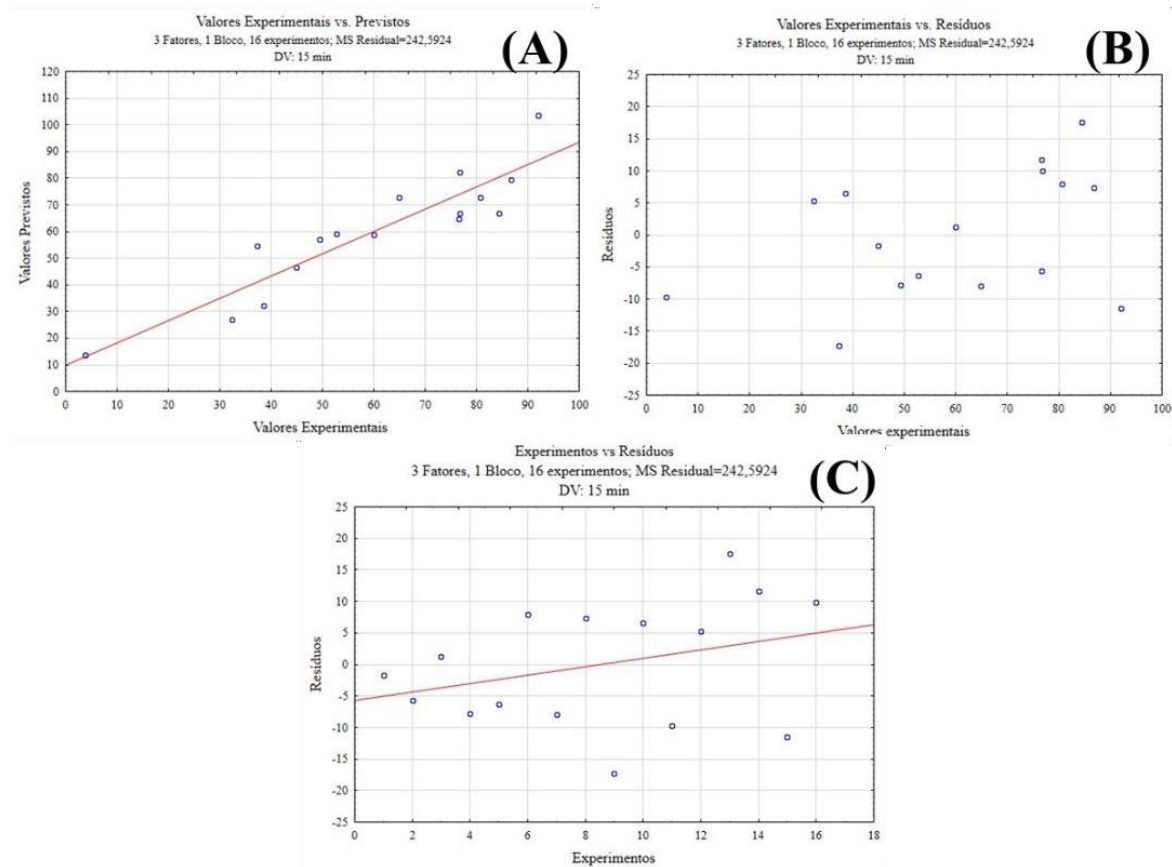


Estimativa de Efeito Padronizado (Valor Absoluto)

Fonte: elaborado pelo autor, (2022).

Na Figura 12 (A), observa-se que há variação aleatória nos valores previstos com os valores experimentais, não podendo-se afirmar que os erros encontrados nos experimentos com degradação superior a 60% são maiores ou menores que os encontrados a níveis inferiores a este grau de degradação. Na Figura 12 (A), se observa a distância dos valores experimentais em relação ao modelo estipulado pelo software Statistica (linha vermelha). Já na Figura 12 (B), verifica-se que os erros se comportam de maneira aleatória, não havendo uma tendência em níveis inferiores a 60% de degradação e nem em níveis superiores.

Figura 12 – Representação gráfica de (A) Valores Experimentais vs. Previstos; (B) Valores Experimentais vs. Resíduos e (C) Experimentos vs. Resíduos.



Fonte: elaborado pelo autor, (2022).

Ademais, a Figura 12 (C) apresenta o comportamento dos erros para cada experimento, e também se observa que os resíduos se comportam de maneira aleatória e sem nenhuma tendência. Importante salientar que durante a realização dos experimentos, houve a troca da coluna de análise do HPLC, esta troca se deu a partir da análise do EXP8, e o que se observa que os erros ainda se comportam de maneira aleatória visto que o erro atrelado ao EXP6 foi maior ao atrelado ao EXP9, ou seja, não houve interferência nos resultados.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho propôs o desenvolvimento de um tratamento do tipo EFO, para a degradação da atrazina (ATZ) presente em águas, uma vez que a ATZ é um agrotóxico de amplo uso em território brasileiro e mundial, e que com frequência, está sendo identificada em águas superficiais e subterrâneas. Apesar de que os efeitos agudos a uma exposição com algumas formulações que contém este agrotóxico são considerados poucos tóxicos, os efeitos crônicos correlacionados a ATZ são de grande preocupação.

A concentração inicial adotada de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de ATZ, em uma solução sintética, foi definida pelo fato de ser um valor próximo ao encontrado em concentrações semelhantes em águas residuárias e de pós tratamento. Foram realizados estudos preliminares com valores aleatórios de concentração de  $\text{O}_3$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), Intensidade de Corrente (A) e pH e, a partir destes, foram definidos os níveis centrais para um delineamento experimental do tipo DCCR, onde pode-se identificar como estes parâmetros influenciam na degradação da ATZ.

A taxa degradação em 15 min variou de 3,88 a 92,07%, 30 min variou de 27,61 a 98,43% e em 45 min variou de 51,7 a 99,62%. Para a máxima degradação identificada em 45 min no trabalho foi usada uma concentração de  $\text{O}_3$   $65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , Intensidade de Corrente de 1A e pH 5. A concentração residual de ATZ, após o tratamento do presente estudo, ficou acima do que é permitido em legislações de potabilidade, emissão de efluente e qualidade de água em território brasileiro e em outras regiões do mundo, ficando em acordo apenas com o que é estabelecido pelo OMS. Desta forma, sugere-se usar este método em complemento a outros tratamentos, como por exemplo tratamento biológico, ou usar um pós tratamento como um sistema de membranas de nano filtração ou outro tipo de tratamento avançado.

Já nas análises estáticas, investigou-se a influência dos parâmetros nos 15 minutos iniciais, visto que é onde apresenta a maior variância entre as remoções. Foi identificado que os parâmetros que mais influenciaram na degradação da ATZ foram o  $\text{O}_3$ , e a interação entre o  $\text{O}_3$  e a Intensidade de Corrente. Nas condições de concentração de  $\text{O}_3$   $65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 2 A e pH 5, obteve-se uma reprodutibilidade de 78% e degradação de aproximadamente 92%.

Para trabalhos futuros, sugere-se a realização de análises de toxicologia das amostras coletadas ao final do tratamento, da existência de subprodutos, bem como uma investigação sobre a taxa de mineralização da ATZ, já que a mesma indicaria se a ATZ está sendo convertida em minerais,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Também se sugere a investigação em concentrações iniciais mais baixas, similares ao que se encontra em amostras ambientais.

## REFERÊNCIAS

- AAL, S. E. A.; DESSOUKI, A.M.; SOKKER, H.H. Degradation of Some Pesticides in Aqueous Solutions by Electron Beam and Gamma-Radiation. **Journal Of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 250, n. 2, p. 329-334, nov. 2001.
- ABUBAKAR, Y.; TIJJANI, H.; EGBUNA, C.O.; ADETUNJI, C. O.; KALA, S.; KRYEZIU, T. L.; IFEMEJE, J. C.; PATRICK-IWUANYANWU, K. C. Pesticides, History, and Classification. In: EGBUNA, Chukwuebuka; SAWICKA, Barbara (ed.). **Natural Remedies for Pest, Disease and Weed Control**. Amsterdam: Academic Press, 2020. Cap. 3. p. 29-42.
- ACLAMADOBR: Suspensão Concentrada. Responsável técnico OURO FINO QUÍMICA S.A. Uberaba-MG; SHANDONG WEIFANG RAINBOW CHEMICAL CO., LTD, 2017. Formulado e importado por OURO FINO QUÍMICA S.A.
- AGLADZE, G. R.; TSURTSUMIA, G.; JUNG, B. I.; KIM, J. S.; GORELISHVILI, G. Comparative study of hydrogen peroxide electro-generation on gas-diffusion electrodes in undivided and membrane cells. **Journal Of Applied Electrochemistry**, v. 37, n. 3, p. 375-383, 2007.
- AGOPIAN, A. J.; LUPO, P. J.; CANFIELD, M. A.; LANGLOIS, P. H. Case-Control Study of Maternal Residential Atrazine Exposure and Male Genital Malformations. **American journal of medical genetics Part A**, v. 161, n. 5, p. 977-982, 2013.
- ALLETTO, L.; COQUET, P.; HEDDADJ, D.; BARRIUSO, E. Tillage management effects on pesticide fate in soils. A review. **Agronomy for sustainable development**, v. 30, n. 2, p. 367-400, 2010.
- ALMEIDA, L. C., GARCIA-SEGURA S., ARIAS C., BOCCHI, N.; BRILLAS E. Electrochemical mineralization of the azo dye Acid Red 29 (Chromotrope 2R) by photoelectro-Fenton process. **Chemosphere**, v. 89, n. 6, p. 751-758, 2012.
- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Monografias autorizadas, A14 – Atrazina. **GOV.BR**. 2021. Disponível em: < <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/a/4141json-file-1> >. Acesso em: 15/09/2021.
- ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 296, de 29 de julho de 2019**. Dispõe sobre as informações toxicológicas para rótulos e bulas de agrotóxicos, afins e preservativos de madeira. Diário Oficial da União. Brasília, 29 jul. 2019.
- AUSTRALIA. National Health and Medical Research Council, National Resource Management Ministerial Council. **Australian Drinking Water Guidelines Paper 6 National Water Quality Management Strategy-Updated March 2021**. Canberra, 2011. 1170 p.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014.

BAFANA, A.; KRISHNAMURTHI, K.; SIVANESAN, S.; NAOGHARE, P. K. Mutagenicity and Genotoxicity Testing in Environmental Pollution Control. In: KUMAR, A.; DOBROVOLSKY, V. N.; DHAWAN, A.; SHANKER, R. (ed.). **Mutagenicity: Assays and Applications**. Cambridge: Academic Press, 2018. Cap. 6. p. 113-132.

BAI, X.; SUN, C.; XIE, J.; SONG, H.; ZHU, Q.; SU, Y.; QIAN, H.; FU, Z. Effects of atrazine on photosynthesis and defense response and the underlying mechanisms in *Phaeodactylum tricornutum*. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 22, p. 17499-17507, 2015.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da União. Brasília, 16 mai. 2011.

BRASIL. Casa civil. Presidência da República. **Lei Nº 7.802, de 11 de julho de 1989**. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial da União. Brasília, 12 jul. 1989.

BRASIL. Casa Civil. Presidência da República. **Lei Nº 9.974, de 6 de junho de 2000**. Altera a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial da União. Brasília, 7 jun. 2000.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União. Brasília, 17 mar. 2005.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução CONAMA Nº 396, de 3 de abril de 2008**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Diário Oficial da União. Brasília, 04 abr. 2008.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Gabinete do Ministro. **Portaria Nº 329, de 02 de setembro de 1985**. Estabelece a proibição em todo o território nacional, a comercialização, o uso e a distribuição dos produtos agrotóxicos organoclorados, à agropecuária dentre outros. Diário Oficial da União. Brasília, 03 set. 1985.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. **Portaria de consolidação nº 888, de 4 de maio de 2021**. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União. Brasília, 05 mai. 2021.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570-6631, 2009.

BRODEUR, J. C.; SASSONE, A.; HERMIDA, G. N.; CODUGNELLO, N. Environmentally-relevant concentrations of atrazine induce non-monotonic acceleration of developmental rate and increased size at metamorphosis in *Rhinella arenarum* tadpoles. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 92, p.10-17, 2013.

CAI, Q. Q.; JOTHINATHAN, L.; DENG, S. H.; ONG, S. L.; NG, H. Y.; HU, J. Y. Fenton- and ozone-based AOP processes for industrial effluent treatment. In: SHAH, M. P. (ed.). **Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants**. Amsterdam: Elsevier, 2021. Cap. 11. p. 199-254.

CANADA. Health Canada. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality—Summary Table**. Ottawa, 2020.

CARBONERAS, B.; VILLASEÑOR, J.; FERNANDEZ-MORALES, F. J. Modelling aerobic biodegradation of atrazine and 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid by mixed cultures. **Bioresource technology**, v. 243, p. 1044-1050, 2017.

CHANG, J.; CHEN, Z-L; WANG, Z.; KANG, J.; CHEN, Q.; YUAN, L.; SHEN, J. Oxidation of microcystin-LR in water by ozone combined with UV radiation: The removal and degradation pathway. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, p. 97–105, 2015.

CLARO, E. M. T.; OTENIO, M. H.; BIDÓIA, E. D.; SILVA, N. M. M. G.; SANTOS, V. Avaliação (em escala laboratorial) da aplicação do processo eletrolítico em efluente de lagoa de estabilização de esgoto urbano. **Química Nova**, v. 33, p. 557-561, 2010.

COELHO, E. R. C.; DI BERNARDO, L. Presença e remoção de atrazina, desetilatraxina, desisopropilatraxina e desetilhidroxiatraxina em instalação piloto de ozonização e filtração lenta. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, p. 789-796, 2017.

COOK, L. E.; FINGER, B. J.; GREEN, M. P.; PASK, A. J. Exposure to atrazine during puberty reduces sperm viability, increases weight gain and alters the expression of key metabolic genes in the liver of male mice. **Reproduction, Fertility and Development**, v. 31, n. 5, p. 920-931, 2019.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLOUS, G. **MWH's Water Treatment: principles and design**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012. 1906 p.

CRUZ-ALCALDE, A.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. Priority pesticides abatement by advanced water technologies: the case of acetamiprid removal by ozonation. **Science of the total Environment**, v. 599, p. 1454-1461, 2017.

DE SIQUEIRA, D. F.; MARINHO, R. DE M.; CARNEIRO, G. E. L.; DE ARAÚJO, A. J.; LOPES, S. C. Análise da exposição de trabalhadores rurais a agrotóxicos. **Revista Brasileira em Promoção da Saúde**, v. 26, n. 2, p. 182-191, 2013.

DEMIR, A. E. A.; DILEK, F. B.; YETIS, U. A new screening index for pesticides leachability to groundwater. **Journal of environmental management**, v. 231, p. 1193-1202, 2019.

DERYLO-MARCZEWSKA, A.; BLACHNIO, M.; MARCZEWSKI, A.W.; SECZKOWSKA, M.; TARASIUK, B. Phenoxycid pesticide adsorption on activated carbon—Equilibrium and kinetics. **Chemosphere**, v. 214, p. 349-360, 2019.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos: Rima, 2005. 792 p.

DINIZ, L. M. **AVALIAÇÃO DO REAGENTE DE FENTON E FOTO- FENTON NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E TOXICIDADE EM UM EFLUENTE HOSPITALAR**. 2015. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

EEA – EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. **The impacts of endocrine disruptors on wildlife, people and their environments**: The Weybridge+15 (1996–2011) report (Technical report N° 2/2012). Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2012. 116 p.

EHRSAM, M.; KNUTIE, S. A.; ROHR, J. R. The herbicide atrazine induces hyperactivity and compromises tadpole detection of predator chemical cues. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 35, n. 9, p. 2239-2244, 2016.

FAN, X.; SONG, F. Bioremediation of atrazine: recent advances and promises. **Journal of soils and sediments**, v. 14, n. 10, p. 1727-1737, 2014.

FAREED, A.; HUSSAIN, A.; NAWAZ, M.; IMRAN, M.; ALI, Z.; HAQ, S. U. The impact of prolonged use and oxidative degradation of Atrazine by Fenton and photo-Fenton processes. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, p. 101840, 2021.

FERREIRA, G. A. **Ozonização catalítica do chorume do aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP utilizando rejeito industrial de borra de fosfato como reagente em processo batelada**. 2015. 250 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) — Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

GARCÍA-DELGADO, C.; BARBA-VICENTE, V.; MARÍN-BENITO, J. M.; IGUAL, J. M.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J.; RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S. Influence of different agricultural management practices on soil microbial community over dissipation time of two herbicides. **Science Of the Total Environment**, [S.L.], v. 646, p. 1478-1488, jan. 2019.

GARCIA-SEGURA, S.; CAVALCANTI, E. B.; BRILLAS, E. Mineralization of the antibiotic chloramphenicol by solar photoelectro-Fenton: From stirred tank reactor to solar pre-pilot plant. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 588-598, 2014.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.

GRČIĆ, I.; KOPRIVANAC, N.; VUJEVIĆ, V.; PAPIĆ, S. Removal of atrazine from simulated groundwater by AOTs. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 11, n. 1, p. 91-96, 2008.

GUILLON, A.; VIDELOUP, C.; LEROUX, C.; BERTIN, H.; PHILIBERT, M.; BAUDIN, I.; BRUCHET, A.; ESPERANZA, M. Occurrence and fate of 27 triazines and metabolites within French drinking water treatment plants. **Water Supply**, v. 19, n. 2, p. 463-471, 2018.

HAYES, T.; HASTON, K.; TSUI, M.; HOANG, A.; HAEFFEL, C.; VONK, A. et al. Atrazine-induced hermaphroditism at 0.1 ppb in American leopard frogs (*Rana pipiens*): laboratory and field evidence. **Environmental health perspectives**, v. 111, n. 4, p. 568-575, 2003.

HAYES, T.B.; STUART, A.A.; MENDOZA, M.; COLLINS, A.; NORIEGA, N.; JOHNSTON, G.; LIU, R.; KPODZO, D. Characterization of Atrazine-Induced Gonadal Malformations in African Clawed Frogs (*Xenopus laevis*) and Comparisons with Effects of an Androgen Antagonist (Cyproterone Acetate) and Exogenous Estrogen (17 $\beta$ -Estradiol): support for the demasculinization/feminization hypothesis. **Environmental Health Perspectives**, v. 114, n. 1, p. 134-141, abr. 2006.

HUANG, H.; ZHANG, C.; RONG, Q.; LI, C.; MAO, J.; LIU, Y.; CHEN, J.; LIU, X. Effect of two organic amendments on atrazine degradation and microorganisms in soil. **Applied Soil Ecology**, v. 152, artigo 103564, 2020.

IBAMA – INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. Ministério do meio Ambiente. Relatórios de comercialização de agrotóxicos. **IBAMA.GOV.BR**. 2021. Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/>>. Acesso em 09/08/2021.

INTICHER, J. J.; CABRERA, L. C.; GUIMARÃES, R. E.; ZORZO, C. F.; PELLEZ, L.; SEIBERT, D.; BORBA, F. H. Advanced treatment of water contaminated with Atrazine, Difenconazole and Fipronil mixture, its by-products and bio-toxicity levels. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 105883, 2021.

IUPAC – INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Compendium of Chemical Terminology**: Gold book. 2. ed., Oxford: Blackwell Science, 2014.

JING, L.; CHEN, B.; WEN, D.; ZHENG, J.; ZHANG, B. Pilot-scale treatment of atrazine production wastewater by UV/O<sub>3</sub>/ultrasound: factor effects and system optimization. **Journal Of Environmental Management**, v. 203, p. 182-190, 2017.

KHAN, J. A.; HE, X.; SHAH, N. S.; SAYED, M.; KHAN, H. M.; DIONYSIOU, D. D. Degradation kinetics and mechanism of desethyl-atrazine and desisopropyl-atrazine in water with OH and SO<sub>4</sub> – based-AOPs. **Chemical Engineering Journal**, v. 325, p. 485-494, 2017.

KHAN, J. A.; SHAH, N. S.; KHAN, H. M. Decomposition of atrazine by ionizing radiation: kinetics, degradation pathways and influence of radical scavengers. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 140-147, 2015.

KÖHLER, H.-R.; TRIEBSKORN, R. Wildlife ecotoxicology of pesticides: can we track effects to the population level and beyond? **Science**, v. 341, n. 6147, p. 759-765, 2013.

KOMTCHOU, S.; DIRANY, A.; DROGUI, P.; ROBERT, D.; LAFRANCE, P. Removal of atrazine and its by-products from water using electrochemical advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 125, p. 91-103, 2017.

LEWIS, K. A.; TZILIVAKIS, J.; WARNER, J.; GREEN, A. An international database for pesticide risk assessments and management. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, v. 22, n. 4, p. 1050-1064, 2016.

LI, B.; JIANG, Y.; XU, Y.; LI, Y.; LI, B. Identification of miRNA-7 as a regulator of brain-derived neurotrophic factor/ $\alpha$ -synuclein axis in atrazine-induced Parkinson's disease by peripheral blood and brain microRNA profiling. **Chemosphere**, v. 233, p. 542-548, 2019.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3. ed. Campinas: Átomo, 2010. 494 p.

LOPES, T. S. de A.; HEßLER, R.; BOHNER, C.; ATHAYDE JUNIOR, G. B.; SENA, R. F. Pesticides removal from industrial wastewater by a membrane bioreactor and post-treatment with either activated carbon, reverse osmosis or ozonation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, p. 104538, 2020.

LORO, V. L.; MURUSSI, C.; MENEZES, C.; LEITEMPERGER, J.; SEVERO, E.; GUERRA, L.; COSTA, M.; PERAZZO, G. X.; ZANELLA, R. Spatial and temporal biomarkers responses of *Astyanax jacuhiensis* (Cope, 1894) (Characiformes: characidae) from the middle Rio Uruguai, Brazil. **Neotropical Ichthyology**, v. 13, n. 3, p. 569-578, 2015.

LOZOWICKA, B. Health risk for children and adults consuming apples with pesticide residue. **Science of the Total Environment**, v. 502, p. 184-198, 2015.

MACHADO, K. C.; GRASSI, M. T.; VIDAL, C.; PESCARA, I. C.; JARDIM, W. F.; FERNANDES, A. N.; SODRÉ, F. F.; ALMEIDA, F. V.; SANTANA, J. S.; CANELA, M. C.; NUNES, R. O.; BICHINHO, K. M.; SEVERO, F. J. R. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science Of the Total Environment**, v. 572, p. 138-146, 2016.

MARICAN, A.; DURÁN-LARA, E. F. A review on pesticide removal through different processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 3, p. 2051-2064, 2018.

MARIN-MORALES, M. A.; VENTURA-CAMARGO, B. C.; HOSHINA, M. M. Toxicity of Herbicides: Impact on aquatic and soil biota and human health. In: PRICE, A.; KELTON, J. (ed.). **Herbicides: current research and case studies in use**. Rijeka: Intech, 2013. Cap. 16. p. 399-443.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016. 2012 p. Tradução de Ivanildo Hespanhol e José Carlos Mierzwa.

MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; BORBA, F.H.; MANENTI, D.R. Performance evaluation of an integrated photo-Fenton – Electrocoagulation process applied to pollutant removal from tannery effluent in batch system. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 1-9, 2012.

MOLLAH, M. Y.; SCHENNACH, R.; PARGA, J. R.; COCKE, D. L. Electrocoagulation (EC) — science and applications. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 84, n. 1, p. 29-41, 2001.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. John Wiley & Sons, 2017.

- MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 202, p. 217-261, 2017.
- MOREIRA, F. C.; VILAR, V. J. P.; FERREIRA, A. C. C.; SANTOS, F. R. A.; DEZOTTI, M.; SOUSA, M. A.; GONÇALVES, C.; BOAVENTURA, R. A. R.; ALPENDURADA, M.F. Treatment of a pesticide-containing wastewater using combined biological and solar-driven AOPs at pilot scale. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 429-441, 2012a.
- MOREIRA, J. C.; PERES, F.; SIMÕES, A.; PIGNATI, W. A.; DORES, E. C.; VIEIRA, S. N.; STRÜSSMANN, C.; MOTT, T. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 17, n. 6, p. 1557-1568, 2012b.
- MUKHERJEE, D.; KAR, S.; MANDAL, A.; GHOSH, S.; MAJUMDAR, S. Immobilization of tannery industrial sludge in ceramic membrane preparation and hydrophobic surface modification for application in atrazine remediation from water. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 10, p. 3235-3246, 2019.
- NCBI – NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary for CID 2256, Atrazine. **PUBCHEM**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Atrazine>>. Acesso em: 01 set. 2021.
- NGUYEN, L. N.; HAI, F. I.; YANG, S.; KANG, J.; LEUSCH, F. D. L.; RODDICK, F.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. Removal of pharmaceuticals, steroid hormones, phytoestrogens, UV-filters, industrial chemicals and pesticides by *Trametes versicolor*: Role of biosorption and biodegradation. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.88, p.169-75, 2014.
- NICODEMO, S. C. T. S. **Potencial de biodegradação de atrazina por *Bacillus megaterium* CCT 7935 e *Penicillium chrysogenum* NRRL 807 para biorremediação de solos contaminados**. 2021. 160f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021.
- OTURAN, N.; OTURAN, A. M.; SCIALDONE, O. Electro-Fenton Process: background, new developments, and applications. In: MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.; SCIALDONE, O. (ed). **Electrochemical Water and Wastewater Treatment**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2018. Cap. 8. p. 193-223.
- PADHYE, L. P.; YAO, H.; KUNG'U, F. T.; HUANG, C. Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant. **Water research**, v. 51, p. 266-276, 2014.
- PÁDUA, V. L. (Organizador). **Remoção de microrganismos emergentes e micro contaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. 394 p.
- PARIENTE, M. I.; SILES, J. A.; MOLINA, R.; BOTAS, J. A.; MELERO, J. A.; MARTINEZ, F. Treatment of an agrochemical wastewater by integration of heterogeneous catalytic wet hydrogen peroxide oxidation and rotating biological contactors. **Chemical engineering journal**, v. 226, p. 409-415, 2013.

PAULA, R. T.; ABREU, A. B.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; SILVA, A. A. Leaching and persistence of ametryn and atrazine in red–yellow latosol. **Journal Of Environmental Science and Health, Part B**, v. 51, n. 2, p. 90-95, 2016.

PAULI, A. R.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; TRIGUEROS, D. E. G.; MÓDENES, A. N.; SOUZA, A. R. C. de; BORBA, F. H.; KROUMOV, A. D. Integrated two-phase purification procedure for abatement of pollutants from sanitary landfill leachates. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 19-29, 2018.

PEITER, A.; FIUZA, T. E. R.; DE MATOS, R.; ANTUNES, A. C.; ANTUNES, S. R. M.; LINDINO, C. A. System development for concomitant degradation of pesticides and power generation. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 228, n. 3, p. 114, 2017.

PELLENZ, L.; BORBA, F. H.; DAROIT, D. J.; LASSEN, M. F. M.; BARONI, S.; ZORZO, C. F.; GUIMARÃES, R. E.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; SEIBERT, D. Landfill leachate treatment by a boron-doped diamond-based photo-electro-Fenton system integrated with biological oxidation: a toxicity, genotoxicity and by products assessment. **Journal Of Environmental Management**, v. 264, p. 110473, 2020.

PERUCCI, P., DUMONTET, S., BUFO, S. A., MAZZATURA, A., CASUCCI, C. Effects of organic amendment and herbicide treatment on soil microbial biomass. **Biology and Fertility of Soils**, v. 32, p. 17–23, 2000.

PETERNEL, I.; KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H. UV-based processes for reactive azo dye mineralization. **Water Research**, [S.L.], v. 40, n. 3, p. 525-532, fev. 2006.

PILLAI, K. C.; KWON, T. O.; MOON, I. S. Degradation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process by ozonation catalyzed with  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and UV light: Direct versus indirect ozonation reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, p. 319–328, 2009.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos**. 3ª edição. Campinas, SP: Cárita Editora, 2014.

RS – GOVERNO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL (RS). Secretaria de Estado da Saúde do Rio Grande do Sul. **Portaria nº 320 de 2014**. Estabelece parâmetros adicionais de agrotóxicos ao padrão de potabilidade para substâncias químicas, no controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano no RS. Diário Oficial do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 28 abr. 2014.

SALEH, I. A.; ZOUARI, N.; AL-GHOUTI, M. A. Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. **Environmental Technology & Innovation**, p. 101026, 2020.

SÁNCHEZ, O. F.; LIN, L.; BRYAN, C. J.; XIE, J.; FREEMAN, J. L.; YUAN, C. Profiling epigenetic changes in human cell line induced by atrazine exposure. **Environmental Pollution**, v. 258, p. 113712, mar. 2020.

SANTANA, L. M. B. M.; CAVALCANTE, R. M. Transformações metabólicas de agrotóxicos em peixes: uma revisão. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 257-268, 2016.

SEIBERT, D.; BORBA, F. H.; BUENO, F.; INTICHER, J. J.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BERGAMASCO, R. Two-stage integrated system photo-electro-Fenton and biological oxidation process assessment of sanitary landfill leachate treatment: an intermediate products study. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 471-482, 2019.

SERAFINI, C. G.; CLERICI, N. J.; DELLA-FLORA, I. K.; DUPONT, G. K.; CABRERA, L. C.; DAROIT, D. J. Effects of atrazine on soil microbial indicators and the evaluation of herbicide attenuation in microcosms. **Journal Of Soils And Sediments**, p. 1-11, 2022.

SESAPR – SECRETARIA DA SAÚDE DO PARANÁ. **Intoxicações agudas por agrotóxicos**: atendimento inicial do paciente intoxicado. Curitiba, 2018. 120 p.

SHI, Y.; WANG, X.; LIU, X.; LING, C.; SHEN, W.; ZHANG, L. Visible light promoted Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> Fenton oxidation of atrazine. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 277, p. 119229, 2020.

SINGH, S.; KUMAR, V.; CHAUHAN, A.; DATTA, S.; WANI, A.; SINGH, N.; SINGH, J. Toxicity, degradation and analysis of the herbicide atrazine. **Environmental Chemistry Letters**, v. 16, n. 1, p.211-237, 2018.

STAYNER, L. T.; ALMBERG, K.; JONES, R.; GRABER, J.; PEDERSEN, M.; TURYK, M. Atrazine and nitrate in drinking water and the risk of preterm delivery and low birth weight in four Midwestern states. **Environmental Research**, v. 152, p. 294-303, jan. 2017.

TEIXEIRA, A. C. S. C.; MENDES, L.; STOLLAR, G.; GUARDANI, R.; DO NASCIMENTO, C. A. O. Photo-Fenton remediation of wastewaters containing agrochemicals. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, n. spe, p. 207-218, 2005.

TSIPI, D.; BOTITSI, H.; ECONOMOU, A. Pesticide Chemistry and Risk Assessment. In: TSIPI, D.; BOTITSI, H.; ECONOMOU, A. **Mass Spectrometry for the Analysis of Pesticide Residues and their Metabolites**. New Jersey: Wiley, 2015. Cap. 1. p. 1-34.

UDIKOVIĆ-KOLIĆ, N.; SCOTT, C.; MARTIN-LAURENT, F. Evolution of atrazine-degrading capabilities in the environment. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 96, n. 5, p. 1175-1189, 2012.

UE – UNIÃO EUROPEIA. Parlamento Europeu e o Conselho da União Europeia. **Diretiva (UE) 2020/2184 de 16 de dezembro de 2020**. Relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano (reformulação). Jornal Oficial da União Europeia. Bruxelas, 23 de set. 2020.

UE – UNIÃO EUROPEIA. Parlamento Europeu e o Conselho da União Europeia. **Decisão da Comissão de 10 de março de 2004 - (2004/248/CE)**. Relativa à não inclusão da substância ativa atrazina no anexo I da Diretiva 91/414/CEE do Conselho e à retirada das autorizações dos produtos fitofarmacêuticos que a contenham. Jornal Oficial da União Europeia. Bruxelas, 16 de mar. 2004.

UNEP – UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME; WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals 2012: Summary for Decision-Makers**. WHO Press: Geneva, 2013. 40 p.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **National Primary Drinking Water Regulations - EPA 816-F-09-004**. Washington, D.C., 2009.

VIEIRA, C. E. D.; COSTA, P. G.; CABRERA, L. C.; PRIMEL, E. G.; FILLMANN, G.; BIANCHINI, A.; MARTINEZ, C. B. R. A comparative approach using biomarkers in feral and caged Neotropical fish: implications for biomonitoring freshwater ecosystems in agricultural areas. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 598-609, 2017.

VIEIRA, C. E. D.; COSTA, P. G.; LUNARDELLI, B.; OLIVEIRA, L. F.; CABRERA, L. C.; RISSO, W. E.; PRIMEL, E. G.; MELETTI, P. C.; FILLMANN, G.; MARTINEZ, C. B. R. Multiple biomarker responses in *Prochilodus lineatus* subjected to short-term in situ exposure to streams from agricultural areas in Southern Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 542, p. 44-56, 2016.

VIEIRA, W.T.; BISPO, M. D.; FARIAS, M. S.; DE ALMEIDA, A. D. S. V.; SILVA, T. L.; MARTINS, M. G. A.; SOLETTI, J. I.; BALLIANO, T. L. Activated carbon from macauba endocarp (*Acrocomia aculeate*) for removal of atrazine: Experimental and theoretical investigation using descriptors based on DFT. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 11 p. 2021.

VON SPERLING, M. **Introdução a qualidade das águas e tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA), 2005. 452 p.

VONBERG, D.; VANDERBORGHT, J.; CREMER, N.; PÜTZ, T.; HERBST, M.; VEREECKEN, H. 20 years of long-term atrazine monitoring in a shallow aquifer in western Germany. **Water Research**, v. 50, p. 294-306, 2014.

WANG, A.; HU, X.; WAN, Y.; MAHAI, G.; JIANG, Y.; HUO, W.; ZHAO, X.; LIANG, G.; HE, Z.; XIA, W.; XU, S. A nationwide study of the occurrence and distribution of atrazine and its degradates in tap water and groundwater in China: Assessment of human exposure potential. **Chemosphere**, v. 252, p. 126533, 2020.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Guidelines for Drinking-water Quality**: fourth edition incorporating the first addendum. 4. ed. Geneva: World Health Organization, 2017. 631 p.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Atrazine and its metabolites in drinking-water**: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality – WHO/HSE/WSH/10.01/11. Geneva, 2011.

ZHU, S.; ZHANG, T.; WANG, Y.; ZHOU, X.; WANG, S.; WANG, Z. Meta-analysis and experimental validation identified atrazine as a toxicant in the male reproductive system. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-16, 2021.