



**MARCOS ANTÔNIO DE SOUSA**

**INFLUÊNCIA DO CAMPO MAGNÉTICO NOS PROCESSOS  
DE ADSORÇÃO E DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA COM  
FERROXITA E HEMATITA**

**LAVRAS - MG  
2019**

**MARCOS ANTÔNIO DE SOUSA**

**INFLUÊNCIA DO CAMPO MAGNÉTICO NOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO E  
DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA COM FERROXITA E HEMATITA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós- Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química Ambiental, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Teodorico de Castro Ramalho  
Orientador

**LAVRAS – MG  
2019**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA,  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Sousa, Marcos Antônio de.

Influência do campo magnético nos processos de adsorção e  
degradação da atrazina com ferroxita e hematita / Marcos Antônio  
de Sousa. – 2019.

60 p. : il.

Orientador: Teodorico de Castro Ramalho.

Dissertação (Mestrado acadêmico) - Universidade Federal de  
Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. Ferroxita. 2. Hematita. 3. Atrazina. 4. Campo  
Magnético. I. Ramalho, Teodorico de Castro. II. Título.

**MARCOS ANTÔNIO DE SOUSA**

**INFLUÊNCIA DO CAMPO MAGNÉTICO NOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO E  
DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA COM FERROXITA E HEMATITA**

**INFLUENCE OF MAGNETIC FIELDS ON THE ADSORPTION AND  
DEGRADATION PROCESSES OF ATRAZINE WITH FERROXYHYTE AND  
HEMATITE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós- Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química Ambiental, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 11 de Fevereiro de 2019.

Profa. Maria Lúcia Bianchi                      UFLA

Prof. Joaquim Paulo da Silva                      UFLA

Prof. Dr. Teodorico de Castro Ramalho  
Orientador

**LAVRAS – MG  
2019**

## **AGRADECIMENTOS**

Assim, agradeço,

Agradeço primeiramente a Deus porque sem ele nada seria possível.

Agradeço a meus parentes principalmente minha mãe que sem eles este sonho não seria possível de se realizar.

Agradeço também minha namorada Angélica por ter compreendido os momentos que ficamos distante.

Agradeço a meu orientador Teodorico de Castro Ramalho por ter me ajudado neste projeto.

Agradeço meus colegas de trabalho Alexsander Teodoro, Isael Aparecido Rosa e Juliana Giacoppo por ter me ajudado nesta etapa da minha.

Agradeço a Jéssica Boreli dos Reis Lino, Stefany Gonçalves de Moura pela ajuda neste trabalho.

Agradeço a UFLA por ter me ocasionado um momento único e a ocorrência de um sonho.

Agradeço deste já todos aqueles que de uma forma direta ou indireta ajudaram nessa realização.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

## RESUMO

O Brasil é um dos maiores consumidores de agroquímicos do mundo, sendo os herbicidas e inseticidas responsáveis por grande parte deste comércio. Com o surgimento de vários agroquímicos, substâncias foram inseridas, no meio ambiente, ocasionando a contaminação do solo, água e ar. Desta forma, o presente trabalho objetivou o emprego de óxidos de ferro e campo magnético nos processos de adsorção e degradação de um agroquímico atrazina. Estudou-se o comportamento da remoção da atrazina pela ferroxita usando suas propriedades magnéticas. Para isso, foi usada a ferroxita sintetizada em laboratório. Em seguida, testes em laboratório foram realizados, e variáveis, tais como concentração da atrazina, concentração da ferroxita, pH, influência do campo magnético foram avaliadas. Uma análise em relação à hematita também foi efetuada. Em primeiro lugar, procedeu-se ao monitoramento, para determinar a capacidade de atuação do campo magnético com a atrazina e a ferroxita, em uma determinada concentração, na presença do campo magnético, sem a presença do campo magnético e com agitação com campo magnético. Em seguida, realizou-se o teste com várias massas de ferroxita para determinação de qual seria sua melhor para execução de trabalho. As massas utilizadas foram 0,10g – 0,20g - 0,30g- 0,40g- 0,50g. De acordo com os resultados, a concentração mais apropriada foi 0,50g. Executaram-se também análises de PCZ (potencial de carga zero), para determinação de pH, que seria utilizado no estudo, sendo adotado o valor de 5 e 11, o que representa os extremos do PCZ. Após a escolha da concentração da atrazina, ferroxita, hematita e pH, testes foram realizados para a escolha de uma melhor condição para a reação fenton. Desta forma, as melhores condições foram determinadas e apresentaram as combinações: massa ferroxita: 0,50g- atrazina: 0,10mgL<sup>-1</sup> – pH: 5- na presença do campo magnético. Para hematita, a melhor condição foi idêntica à ferroxita. Observou-se que houve influência do campo magnético na reação fenton para ferroxita e hematita; na presença do campo magnético, a redução da adsorção foi maior e o volume gasto de peróxido de hidrogênio foi menor que em relação às amostras com ausência de campo magnético. Neste teste, encontrou-se o resultado de 0,9 mL com uma redução de adsorção de 87,53% para ferroxita, na presença do campo magnético, enquanto, para a ausência, o maior resultado encontrado para ferroxita foi de 64,49 % e com gasto maior de peróxido de hidrogênio, 1,1 mL. Para hematita, o volume encontrado foi de 0,5 mL e redução de absorvância de 56,35%, na presença do campo magnético, enquanto, para a ausência, a maior redução de absorvância foi 28,82%, em que também houve o aumento do gasto de peróxido de hidrogênio de 0,7 mL. De acordo com os valores encontrados, nota-se que a ferroxita, na presença de um campo magnético, apresenta melhor adsorção e degradação, podendo ser utilizada para a retirada de matéria orgânica.

**Palavras-chave:** Ferroxita. Hematita. Atrazina. Campo Magnético.

## ABSTRACT

Brazil is one of the greatest consumers of agrochemicals in the world, mainly herbicides and insecticides. With the advent of several agrochemicals, many substances were released in the environment, contaminating the soil, the water and the air. Therefore, this work aimed at the use of iron oxides and magnetic fields in the adsorption e degradation processes of the agrochemical atrazine. We studied the behavior of lab-synthesized feroxyhyte using its magnetic properties to remove atrazine. Afterwards, we ran some lab tests related to hematite and analyzed some other variables such as, atrazine concentration, feroxyhyte concentration, pH, and magnetic field influence. First, we monitored the experiments to determine the action of magnetic fields on atrazine and feroxyhyte at a given concentration, under three conditions: presence of magnetic fields, absence of magnetic fields, and stirring with presence of magnetic fields. Afterwards, we used different amounts of feroxyhyte to determine the best mass to perform the study. We used the following mass values: 0.10g, 0.20g, 0.30g, 0.40g, and 0.50g. According to the results, the most appropriate amount was 0.50g. We also carried out analyses of point of zero charge (PZC) and determined that pH = 5 and 11 (PZC extremes) were the optimal pH values to be used in the study. After choosing the concentrations of atrazine, feroxyhyte, hematite, and pH, we performed tests to choose the best conditions for fenton reaction, which were the following: feroxyhyte mass: 0.50g; atrazine: 0.10mgL<sup>-1</sup>; pH: 5, at the presence of a magnetic field. For hematite, the best conditions were the same as for feroxyhyte. The magnetic field influenced the fenton reaction for feroxyhyte and hematite, at the presence of a magnetic field; adsorption was reduced and the volume of hydrogen peroxide used was smaller than in the samples at the absence of magnetic fields. n this test, the result was 0.9 mL reducing adsorption in 87.53% for feroxyhyde at the presence of magnetic field, whereas the result for the experiment without magnetic field was 64.49% and 1.1 mL of hydrogen peroxide. For hematite, the volume was 0.5 mL with a reduction of absorbance of 56.35% at the presence of a magnetic field, while, at the absence of a magnetic field, adsorbance was 28.82% and the volume of hydrogen peroxide was 0.7 mL. According to these numbers, feroxyhyde at the presence of a magnetic field has better adsorption and degradation, and may be used at the removal of organic matter.

**Keywords:** Feroxyhyde. Hematite. Atrazine. Magnetic field.

## SUMÁRIO

	<b>PRIMEIRA PARTE</b> .....	9
1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	9
2	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	11
2.1	<b>Questão ambiental</b> .....	11
2.2	<b>Herbicidas</b> .....	13
2.2.1	<b>Histórico herbicidas</b> .....	13
2.2.2	<b>Classificação dos herbicidas</b> .....	14
2.2.2.1	<b>Quanto ao aspecto de ação</b> .....	14
2.2.2.2	<b>Quanto à época de aplicação</b> .....	15
2.2.2.3	<b>Quanto à translocação na planta</b> .....	15
2.3	<b>Atrazina</b> .....	16
2.3.1	<b>Características da Atrazina</b> .....	16
2.3.2	<b>Inibidores do FSII</b> .....	17
2.4	<b>Remediação de Herbicidas: processos de adsorção e degradação da Atrazina</b> ....	18
2.4.1	<b>Adsorção</b> .....	18
2.4.2	<b>Degradação</b> .....	19
2.4.2.1	<b>Degradação biológica</b> .....	19
2.4.2.2	<b>Fotodegradação</b> .....	20
2.4.2.3	<b>Hidrólise química</b> .....	21
2.5	<b>Ferroxita</b> .....	21
2.6	<b>Hematita</b> .....	23
2.7	<b>Campo magnético</b> .....	25
2.8	<b>Processos Oxidativos Avançados</b> .....	27
2.9	<b>Reação de Fenton</b> .....	28
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	31
	<b>SEGUNDA PARTE – ARTIGO</b> .....	40
	<b>ARTIGO 1 - INFLUÊNCIA DO CAMPO MAGNÉTICO NOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO E DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA COM FERROXITA E HEMATITA</b> .....	40
1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	42
2	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	45
2.1	<b>Materiais</b> .....	45
2.2	<b>Síntese da Ferroxita</b> .....	45
2.3	<b>Curva-padrão da Atrazina para a determinação dos valores para as análises de Fenton</b> .....	46
2.4	<b>Determinação do Potencial de Carga Zero</b> .....	46
2.5	<b>Determinação da massa de Ferroxita</b> .....	46
2.6	<b>Determinação dos valores para as análises de Fenton por meio da remoção por adsorção</b> .....	47
2.7	<b>Reação Fenton</b> .....	47
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	49
3.1	<b>Avaliação das condições experimentais</b> .....	49
3.2	<b>Influência do campo magnético no processo de adsorção</b> .....	50
3.3	<b>Influência do campo magnético no processo de degradação</b> .....	52
4	<b>CONCLUSÃO</b> .....	54
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	55



## PRIMEIRA PARTE

### 1 INTRODUÇÃO

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Anvisa (2015), o Brasil é um dos maiores mercados no consumo de agroquímicos no mundo, fato que tem sido correlacionado com a contaminação da água e do solo (MOREIRA et al., 2012).

A atrazina é um dos herbicidas mais utilizados no mundo e é caracterizada por sua abrangente aplicação, alta persistência, em diferentes ambientes aquáticos, capacidade de produzir efeitos nos sistemas neuroendócrino e reprodutivo, além de ser classificada como de potencial carcinogênico (FRIEDMANN, 2002; GIBSON; KOIFMAN, 2008).

Em países como os Estados Unidos e na Europa, a atrazina tem sido encontrada em mananciais em concentrações variando de 2,9 a 89,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (CEREJEIRA et al., 2003; MILTNER; BAKER; SPETH, 1989).

Solos mais argilosos e/ou com maiores teores de matéria orgânica podem favorecer a persistência desse produto. Também a quantidade de chuvas e as variações de temperaturas ocorridas em anos diferentes podem afetar a velocidade de degradação do atrazina no solo (SHEETS, 1970). A disponibilidade dos resíduos da atrazina é diferente de solo para solo e pode explicar a variação de danos causados em cultivos sensíveis (REINHARDT; NEL, 1993).

Segundo Munger et al. (1997), testes em ratos mostram que uma dose de 120 mg  $\text{kg}^{-1}$  de atrazina causou perda de peso em machos e fêmeas da raça Sprague-Dawley. Em concentrações menores (50 a 100 mg  $\text{kg}^{-1}$ ), provocou desregulação na reprodução e na atividade hormonal das fêmeas. Ainda essa desregulação levou ao atraso da ovulação e à secreção dos hormônios estrogênicos. De acordo com Vinggaard et al. (2005), o fenômeno de feminização em ratos da raça *offspring* foi provocada pela exposição à simazina. Já Hayes et al. (2010) mostraram esse mesmo efeito induzindo à completa feminização ou até a castração de sapos africanos (*Xenopus laevis*) pela exposição prolongada à atrazina. Esses herbicidas interferiram no desenvolvimento sexual, favorecendo a conversão da testosterona em estradiol, causando efeitos estrogênicos em que os sapos feminizados eram capazes de produzir ovos viáveis. Resultados semelhantes foram observados em estudos com sapos leopardos, peixes-zebra entre outros organismos (DONG et al., 2009; HAYES et al., 2010, 2011; TILLIT et al., 2010). Hayes et al. (2011), também, demonstraram que a feminização de

peixes, anfíbios, répteis e mamíferos pela exposição à atrazina provocou uma disfunção endócrina comprometendo o desenvolvimento das gônadas masculinas.

Baseado neste contexto, várias técnicas estão sendo desenvolvidas para a extração de herbicidas na água, inclusive, a atrazina. A proposta apresentada neste trabalho é a utilização da ferroxita e suas propriedades magnéticas para a adsorção e degradação da atrazina.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Questão ambiental

Segundo DeLorenzo, Scott e Ross (2001), no ambiente aquático, herbicidas podem ocasionar estresses e mesmo alterar a estrutura das comunidades nestes ambientes. Da mesma maneira que ocorre com organismos de solo, também na água, os efeitos de resíduos de agroquímicos nos organismos não são bem conhecidos e explorados.

Grande parte apresenta potencial para se mover em diferentes compartimentos ambientais, tais como o solo e águas subterrâneas (DEAN; WADE; BARNABAS, 1996; UETA et al., 1999).

Ao entrarem em contato com o solo, os herbicidas estão sujeitos a processos físico-químicos que regulam seu destino no ambiente. Exemplos desses processos são a retenção, a lixiviação, a volatilização, a fotodegradação, a decomposição química e microbiológica, o escoamento superficial e absorção pelas plantas (BAILEY; WHITE, 1970).

Os lençóis freáticos subterrâneos podem ser contaminados por pesticidas pela lixiviação da água e da erosão. Esta contaminação, também, pode ocorrer superficialmente, em virtude da intercomunicabilidade dos sistemas hídricos, atingindo áreas distantes do local de aplicação do agrotóxico (BRIGANTE et al., 2002; VEIGA et al., 2006).

As práticas agrícolas e a vulnerabilidade natural do aquífero podem representar um alto nível de impactos negativos, assim, a água pode tornar-se imprópria para o consumo (FOSTER et al., 2006).

Entender a dinâmica destes compostos químicos, em escoamentos superficiais próximos a monoculturas, é essencial para avaliar o risco da modernização do campo em relação à contaminação da água que pode servir para o abastecimento humano (PARENTE, 2018).

As triazinas possuem baixa biodegradabilidade e elevado potencial de contaminação de águas superficiais e de profundidade. A alta persistência desses compostos tem exigido um rigoroso controle da contaminação ambiental. O CONAMA, em sua resolução 357/2005, estabelece as diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de águas superficiais. A presença dos pesticidas, nas águas superficiais, regulados pela referida resolução, estabelece um máximo de concentração de  $2 \mu\text{g.L}^{-1}$  para atrazina e simazina (SOARES et al., 2018).

Além da contaminação do solo e da água, o uso de agroquímicos pode atingir organismos vivos que não são prejudiciais à lavoura e extinguir determinadas espécies que

são fundamentais para o equilíbrio ambiental. Em 2012, por exemplo, foram gastos R\$ 9,7 bilhões com agroquímicos no Brasil. Já em 2014, o gasto saltou para R\$ 12 bilhões (ALISSON, 2017).

Quando utilizados inadequadamente, em excesso ou próximos da época de colheita, os agroquímicos podem acarretar, ainda, riscos à saúde dos aplicadores e dos consumidores, causando intoxicações, mutações genéticas, além de câncer e morte entre outras (GONSALVES, 2001).

Agroquímicos de vários tipos têm sido correlacionados com efeitos reprodutivos em animais e outros têm atividade redutora da fecundidade em humanos. Os herbicidas triazínicos estão associados ao aparecimento de alguns tipos de cânceres hormônio-dependentes (COCCO, 2002).

De acordo com a World Resources Institute - WRI (1999), outro impacto causado por alguns agroquímicos em coleções d'água diz respeito à modificação da biota com a seleção das espécies mais resistentes e à contaminação de peixes, crustáceos, moluscos e outros animais aquáticos. A acumulação desses produtos nos animais que habitam as águas contaminadas pode se constituir uma ameaça para a saúde humana. A contaminação de peixes, crustáceos e moluscos representam uma importante fonte de contaminação humana, cujos riscos podem ser ampliados a todos os consumidores desses animais como fonte de alimento.

Koifman e Koifman (2003) apud Bedor (2008), assinalam que o uso indiscriminado de agroquímicos leva ao aumento de risco, fazendo com que até mesmo populações não diretamente vinculadas com a cadeia produtiva e também não usuários dessas substâncias se exponham, em decorrência da contaminação ambiental e dos alimentos. Mostram que, desta forma, o uso de agroquímicos é uma problemática mais ainda uma questão de saúde pública.

O emprego de agroquímicos favoreceu a intensidade da produção de alimentos, seus efeitos se fazem sentir, cada vez mais, na saúde humana e no meio ambiente. Apesar de seus efeitos benéficos, em termos de ganhos produtivos, ele vem ocasionando grandes prejuízos e efeitos indesejáveis à saúde humana e ao meio ambiente (RANGEL; ROSA; SARCINELLI, 2011).

Os poluentes emergentes com intensidade crescente, nos recursos hídricos, são compostos que, mesmo em concentrações muito baixas, têm capacidade de representar um risco à saúde pública e ambiental. Pesquisas recentes e técnicas de análise de alta resolução mostraram que os processos convencionais de tratamento de águas residuais não são suficientes, para eliminar os micropoluentes e é por isso que tendem a se acumular em massas

aquosas. Considerando-se o uso crescente dessas substâncias e o mencionado potencial de influenciar de maneira muito negativa, nos seres vivos, é necessário implementar novas técnicas que sejam eficientes em sua degradação (GARCÍA, 2018).

## **2.2 Herbicidas**

Entre vários momentos históricos e importantes dos herbicidas alguns serão abordados.

### **2.2.1 Histórico herbicidas**

De acordo com Zimdhal (1993), a etimologia da palavra vem do latim Herba (planta) e caedere (matar). O progresso da irrigação, ao longo dos rios Eufrates e Tigre, na Mesopotâmia e, no rio Nilo, no Egito, ocorreu em torno de 6500 a.C. Os herbicidas são substâncias químicas capazes de selecionar populações de plantas. O termo “seleção” se refere à atuação desses produtos somente em algumas plantas (CONCENÇO et al., 2014).

As plantas indesejáveis, infestantes ou daninhas existem desde que o homem passou a criar animais e a cultivar plantas próximos ao local de habitação, sendo definidas como qualquer planta que cresce onde não é desejada, sem valor econômico ou que compete com as plantas que o homem cultiva. A história da ciência das plantas daninhas se confunde com a história do homem e da agricultura (CONCENÇO et al., 2014).

O controle químico de plantas daninhas iniciou-se com o uso de substâncias inorgânicas, sendo o cloreto de sódio, provavelmente, o primeiro composto empregado. Os romanos o aplicaram, para esterilizar as terras de Cartago, no final da terceira guerra púnica. Após o enforcamento de Tiradentes em 1792, os portugueses espalharam sal no quintal da casa do Mártir, para que ali não nada mais brotasse. Outros compostos, como sulfato de cobre, sulfato de amônio e de ferro, também foram utilizados em algumas situações para a eliminação das plantas daninhas (CONCENÇO et al., 2014).

O primeiro marco do controle químico moderno ocorreu, no entanto, em 1941, com a síntese do ácido 2,4-diclorofenoxiacético, o 2,4-D (POKORNY, 1941). Durante a segunda guerra mundial, foram descobertas as propriedades dos derivados dos ácidos fenoxiacéticos sobre o crescimento de plantas. Após o fim da guerra, foi feito o anúncio público da ação do 2,4-D, como herbicida que causava morte diferenciada de plantas (HAMMER; TUKEYT,

1944; MARTH; MITCHEL, 1944). Logo após, foi descrito o primeiro herbicida (monuron) que não era derivado dos ácidos fenólicos (BUCHA; TODD, 1951).

Sob o nome técnico de DNOC, houve a introdução dos herbicidas orgânicos que ocorreu, em 1932, com a disponibilização do 3,5-dinitro-o-cresol (CONCENÇO et al., 2014). E, em 2016, o herbicida glifosato aparece na primeira colocação com a venda de 185.602,22 toneladas de ingrediente ativo no Brasil (SOBUCKI, 2018).

Em 2011, uma revisão de arquivos históricos foi realizada, e uma pesquisa foi aplicada aos produtores das usinas de açúcar El Modelo e La Gloria. Os pesticidas utilizados de 1980 a 2012 foram registrados, e a aplicação de 28 ingredientes ativos foi documentada. Destacam-se os inseticidas carbofurano e monocrotofos e os herbicidas triazinas, 2,4-D e monossódico arsonato (MORA et al., 2018).

## **2.2.2 Classificação dos herbicidas**

Alguns conceitos sobre herbicidas estão relacionados à maneira pela qual podem ser classificados.

### **2.2.2.1 Quanto ao aspecto de ação**

Segundo Carvalho (2013), essa classificação refere-se ao grupo de plantas que o herbicida controla. Quando foram desenvolvidos os primeiros herbicidas orgânicos de ação seletiva, esses produtos passaram a ser denominados de graminicidas e latifolicidas. Existem aqueles herbicidas que não são seletivos, sendo denominados de herbicidas de amplo espectro. Esses produtos são assim caracterizados:

- a) Graminicidas – Herbicidas que matam, predominantemente, plantas de folhas estreitas, tendo ação sobre algumas folhas largas. Exemplos: trifluralina, pendimetalina, entre outros.
- b) Graminicidas exclusivos – Herbicidas que matam, exclusivamente, folhas estreitas, sendo, portanto seletivos para folhas largas. Exemplos: fenoxaprop-p-etil, sethoxydim, entre outros.
- c) Latifolicidas – Herbicidas que matam, predominantemente, plantas de folhas largas, tendo ação sobre algumas folhas estreitas. Exemplos: atrazina, diuron, entre outros.

- d) Latifolicidas exclusivos – Herbicidas que matam, exclusivamente, folhas largas, sendo, portanto seletivos para folhas estreitas. Exemplos: bentazon, lactofen, entre outros.
- e) De amplo espectro– Herbicidas que matam, indistintamente, plantas daninhas de folhas estreitas e de folhas largas. Exemplos: glifosato, glufosinato de amônio, entre outros.

### **2.2.2.2 Quanto à época de aplicação**

Para Carvalho (2013), é importante dividir os herbicidas sob dois momentos de aplicação, quanto à cultura (pré-plantio e pós-plantio) e quatro momentos de aplicação, em relação à cultura e às plantas daninhas (pré-emergência e pós-emergência da cultura e pré-emergência e pós-emergência das plantas daninhas).

- a) Pré-plantio (PP) – Usados na dessecação de comunidades infestantes ou coberturas vegetais, antes do plantio da cultura principal, são herbicidas aplicados em pré-plantio da cultura e pós-emergência das plantas daninhas. Exemplos: glifosato e paraquat, entre outros;
- b) Pré-plantio incorporado (PPI) - Herbicidas aplicados em pré-plantio da cultura e pré-emergência das plantas daninhas. São produtos voláteis e fotodecomponíveis, por isso, necessitam de incorporação. Exemplos: trifluralin, pendimethalin, entre outros;
- c) Pré-emergência (PRE) - Herbicidas aplicados em pós-plantio da cultura e pré-emergência das plantas daninhas. Esses produtos requerem bom preparo do solo e médio-bom teor de umidade no solo. Exemplos: atrazina, diuron, entre outros;
- d) Pós-emergência (POS) - Herbicidas aplicados em pós-plantio da cultura e pós-emergência de plantas daninhas.

### **2.2.2.3 Quanto à translocação na planta**

De acordo com Carvalho (2013), na classificação quanto à translocação, os herbicidas podem ser divididos em:

- a) Tópicos (ou contato) - agem próximo ao local de contato com a planta pela falta de mobilização ou à mobilização extremamente baixa dentro da planta;

- b) Sistêmicos – apresentam capacidade de translocação pela planta até atingir seu local de ação, agindo próximo ou longe do local de contato com a planta.

## 2.3 Atrazina

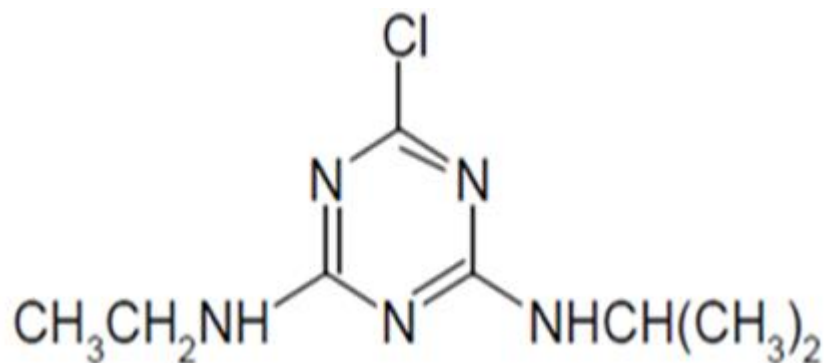
As principais características físicas e químicas da atrazina serão abordadas como também seu uso na agricultura e comportamento ambiental.

### 2.3.1 Características da Atrazina

As propriedades herbicidas das s-triazinas foram descobertas em 1950 por J.R. Geigy, Basel, Switzerland (GYSIN, 1974). Segundo Dörfler, Feicht e Scheunert (1997), os herbicidas são os agrotóxicos mais utilizados e de difícil substituição. Por exemplo, o herbicida atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) faz parte da família das triazinas, intensamente utilizadas no Brasil e no mundo, sendo, com frequência, detectado como o principal poluente orgânico de águas subterrâneas e superficiais em vários países.

São derivadas de nitrogenados heterocíclicos (estrutura de anel com átomos de diferentes tipos), que, no caso das triazinas, são compostos de átomos de nitrogênio e carbono. A grande maioria são simétricas, ou seja, possuem átomos de N e C, alternadamente no anel, de acordo com a estrutura química da Figura 1.

Figura 1 - Estrutura química da atrazina.



Fonte: Adaptada de Lebaron, Mcfarland e Burnside (2008).

A atrazina apresenta as propriedades físico-químicas: ponto de fusão de 175-177 °C, densidade igual a 1,187 g cm<sup>-3</sup>, massa molecular de 215,7 g mol<sup>-1</sup>, sendo considerada uma base fraca (pKa ~1,7), com grau de volatilização expresso em pressão de vapor, igual a 4x10<sup>-5</sup>



Pa (a 20 °C). Apresenta solubilidade em água de 33 mg L<sup>-1</sup> (a 20 °C). As propriedades da atrazina resultam em moderada mobilidade e elevada persistência, contribuindo para a acumulação a níveis contaminantes tanto na superfície como em profundidade nos solos e, potencialmente, atingindo águas superficiais e subterrâneas (PROSEN, 2012).

A hidrólise ácida ou alcalina da atrazina produz um de seus mais abundantes produtos de degradação, a hidroxiatrazina; sua solubilidade em água é, na prática, independente do pH da solução, entretanto aumenta bastante em soluções cujo pH é menor que 2,0 (JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1999).

A atrazina é um composto polar, fracamente básico e sua estabilidade pode ser explicada pela configuração eletrônica de seu anel heterocíclico. É um herbicida seletivo, utilizado no controle de ervas daninhas, principalmente, em culturas de milho, cana-de-açúcar e soja (JAVARONI; LANDGRAF; REZENDE, 1999). A atrazina pertence ao grupo químico das clorotriazinas, cujo mecanismo de ação é a inibição da fotossíntese pelo bloqueio do fluxo de elétrons entre Qa e Qb no fotossistema II (MATTE et al., 2018).

A atrazina é o herbicida mais amplamente utilizado em culturas de milho (*Zea mays*) em todo o mundo. Sua aplicação é usada para melhorar os rendimentos agrícolas. No entanto, também, representa um fator de risco para a contaminação ambiental e à saúde humana (SALAZAR-LEDESMA et al., 2018).

### **2.3.2 Inibidores do FSII**

Os Herbicidas que bloqueiam o fluxo de elétrons no FSII ligam-se à proteína D-1, competindo com a plastoquinona Qb parcialmente reduzida (QbH) pelo sítio de ligação na proteína D-1. Como não é formada a plastohidroquinona (QbH<sub>2</sub>), interrompe-se, assim, o fluxo de elétrons entre os fotossistemas. Com isso, há redução na produção de energia (ATP e NADPH), na etapa fotoquímica da fotossíntese, com consequente redução na produção de carboidratos, açúcares e outros compostos que necessitam de energia metabólica, para serem produzidos, acarretando a morte da planta. Os sintomas do herbicida iniciam-se no momento em que ocorre o bloqueio do fluxo de elétrons. A absorção de energia e a sua transferência até o local de bloqueio pelo herbicida não são interrompidas, provocando a formação de radicais livres que reagem com proteínas e membranas do cloroplasto, causando a perda da função dessa organela. Além disso, na dissociação da molécula de água, ocorre liberação de oxigênio e, algumas vezes, são produzidas formas tóxicas desse elemento (CARVALHO, 2013).

Podem ser ácidos fracos, bases fracas ou não ionizáveis, variando entre os grupos químicos. Em geral, apresentam média solubilidade em água e baixa pressão de vapor, havendo pouca tendência em volatilizar. Sua mobilidade é predominante no xilema. São, em especial, absorvidos pelas raízes, por isso, são aplicados, preferencialmente, no solo; no entanto alguns podem ser absorvidos pelas folhas, permitindo sua aplicação em pós-emergência (CARVALHO, 2013).

## **2.4 Remediação de herbicidas: processos de adsorção e degradação da Atrazina**

O processo de adsorção e degradação e suas principais formas são as seguintes.

### **2.4.1 Adsorção**

A adsorção é responsável pela ligação dos agrotóxicos ao solo e influencia os processos de transporte por lixiviação, escoamento superficial e volatilização. Representa fator preponderante à disponibilidade desses compostos químicos, pois maior ou menor adsorção define seus efeitos ecotoxicológicos, toxicológicos e sua capacidade de biodegradação.

A complexidade dos processos de retenção deve-se primariamente à heterogeneidade físico-química dos solos e suas inter-relações com os sistemas biológicos, atmosféricos e aquáticos. Portanto um requisito básico, para entender os processos de retenção, é conhecer a composição do solo (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

Vários constituintes do solo, incluindo as argilas silicatadas, o alumínio, o óxido de ferro e, particularmente, a matéria orgânica, têm sido sugeridos como responsáveis pela adsorção de atrazina e outras s-triazinas em amostras de solo (ADAMS JÚNIOR, 1973; HAYES, 1970; HUANG; GROVER; McKERCHER, 1984; STEVENSON, 1972; WEBER, 1970).

A adsorção depende das características físico-químicas do xenobiótico e das propriedades do solo (teor de argila e matéria orgânica, composição mineral e pH fundamental). Os constituintes do solo que apresentam maior capacidade de adsorção são os compostos minerais e a matéria orgânica. São difíceis de separar claramente a sua participação, porque eles são, muitas vezes, intimamente associados (PEÑA-MARTÍNEZ; GUERRERO-DALLOS; MARTÍNEZ-CORDÓN, 2018).

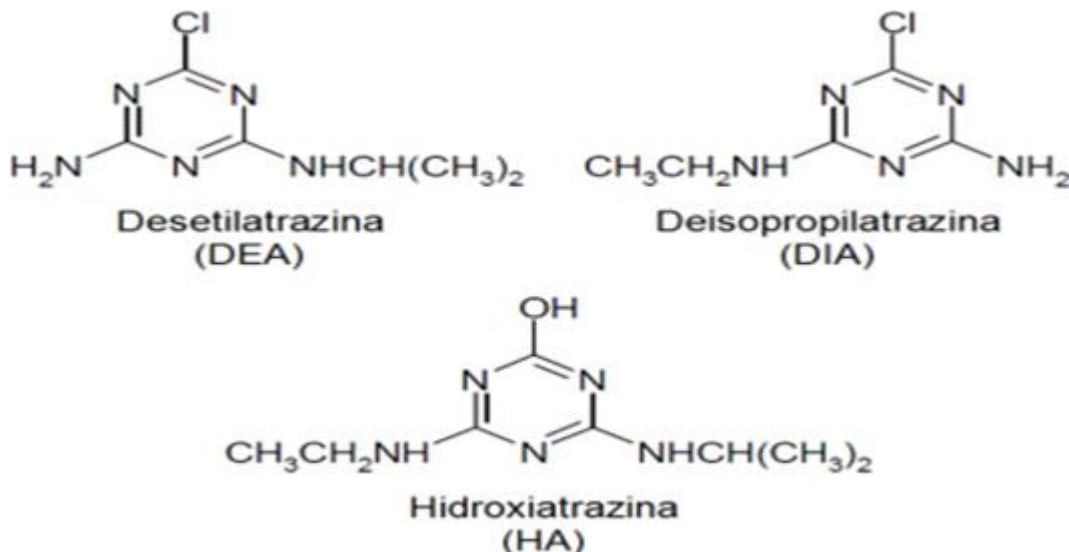
## 2.4.2 Degradação

Segundo Cheng (1990), o destino de um pesticida no ambiente é governado pela adsorção, transformação, processos de transporte e a interação entre esses processos.

A persistência da atrazina é influenciada por diversos fatores vinculados aos processos de retenção, transporte e transformação nos solos. Dentre os processos que determinam a persistência dos herbicidas no solo, a degradação microbiana é um dos mais importantes. Diversos estudos têm observado que, em solos com histórico de aplicação de atrazina, a degradação deste herbicida é mais rápida que em solos sem histórico de aplicação (GETENGA et al., 2009; JABLONOWSKI et al., 2010; KRUTZ et al., 2008, 2010; ZABLOTOWICZ; WEAVER; LOCKE, 2006).

As principais formas de degradação da atrazina são: degradação biológica, fotodegradação e hidrólise química. Alguns produtos da degradação química da atrazina são apresentadas na figura abaixo:

Figura 2 - Principais produtos da degradação química da atrazina.



Fonte: Adaptada de Sene et al. (2010)

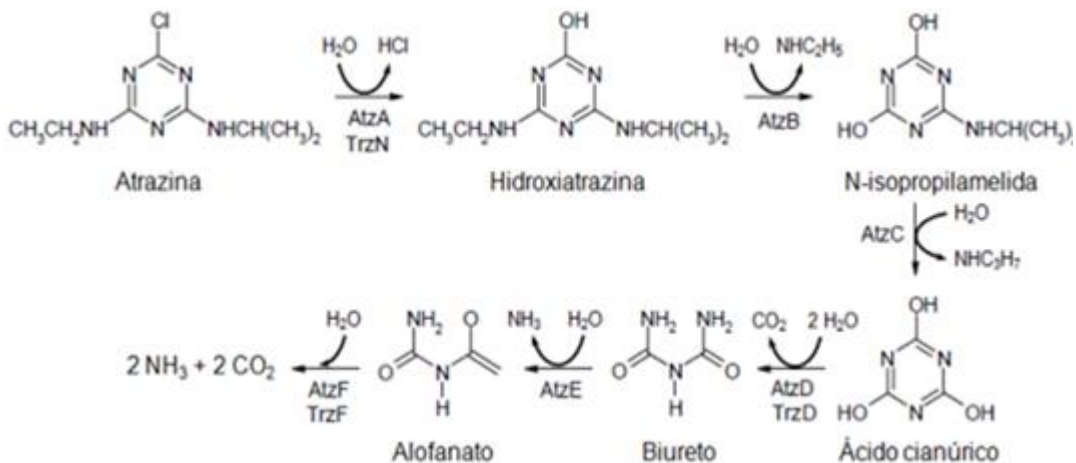
### 2.4.2.1 Degradação biológica

Conforme Strong et al. (2002), a transformação da atrazina, assim como de outros xenobióticos, resulta, principalmente, da atuação de microrganismos, em especial, a partir de meados da década de 1990, bactérias capazes de degradar a atrazina parcial ou completamente

como fonte de nitrogênio vêm sendo identificadas, entre elas *Agrobacterium sp.* e *Nocardioides sp.*

Na principal rota catabólica, a primeira etapa da mineralização da atrazina é usualmente a descloração hidrolítica da molécula, realizada pelas enzimas atrazina clorohidrolase (AtzA) resultando em hidroxiatrazina. Na sequência, a enzima hidroxiatrazina N-etilaminohidrolase (AtzB) converte a hidroxiatrazina em N-isopropilamelida, que, então, é convertida em ácido cianúrico pela enzima N-isopropilamino-hidrolase (AtzC). Logo após, ocorre a quebra do anel triazínico pela enzima ácido cianúrico amido-hidrolase (AtzD ou TrzD), liberando biureto que é convertido pela enzima biureto amido-hidrolase (AtzE) em alofanato. Finalmente, a partir do alofanato, são liberados 2 NH<sub>3</sub> e 2 CO<sub>2</sub> pela ação da enzima alofanato hidrolase (AtzF ou TrzF) (UDIKOVIĆ-KOLIĆ; SCOTT; MARTIN-LAURENT, 2012; WACKETT et al., 2002), apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Principal rota catabólica descrita para a mineralização da atrazina.



Fonte: Adaptada a partir de Udiković-Kolić, Scott e Martin-Laurent (2012) e Wackett et al. (2002).

#### 2.4.2.2 Fotodegradação

A radiação solar pode iniciar rotas de transformação, na atmosfera e na superfície dos solos e águas, por meio de processos diretos ou indiretos. Como a radiação solar que atravessa a camada de ozônio, usualmente, possui comprimentos de onda maiores que 290 nm e pelo fato das triazinas absorverem fracamente a luz acima deste valor, isso indica que a fotólise direta é restrita (CESSNA, 2008). Na fotólise indireta, outra molécula que não a atrazina (nitrato e substâncias húmicas, por exemplo) absorve a luz solar e se torna excitada, podendo transferir energia diretamente à atrazina, transferir elétrons e/ou hidrogênio, ou provocar a

formação de oxidantes, sendo que todos esses processos podem ocasionar a transformação da atrazina, no geral, em taxas mais rápidas que na fotólise direta, resultando em metabólitos, ou seja, diversas variantes da molécula original (TORRENTS et al., 1997).

Segundo Tchounwoul et al. (2000), em condições de campo, os processos de fotodegradação parecem apresentar pouca significância. Embora esta significância seja aumentada em águas superficiais, a fotodegradação, constantemente, não resulta em mineralização (CESSNA, 2008).

#### **2.4.2.3 Hidrólise química**

A degradação química, de modo geral, ocorre pela descloração da molécula e substituição por uma hidroxila, originando hidroxiatrazina (HA).

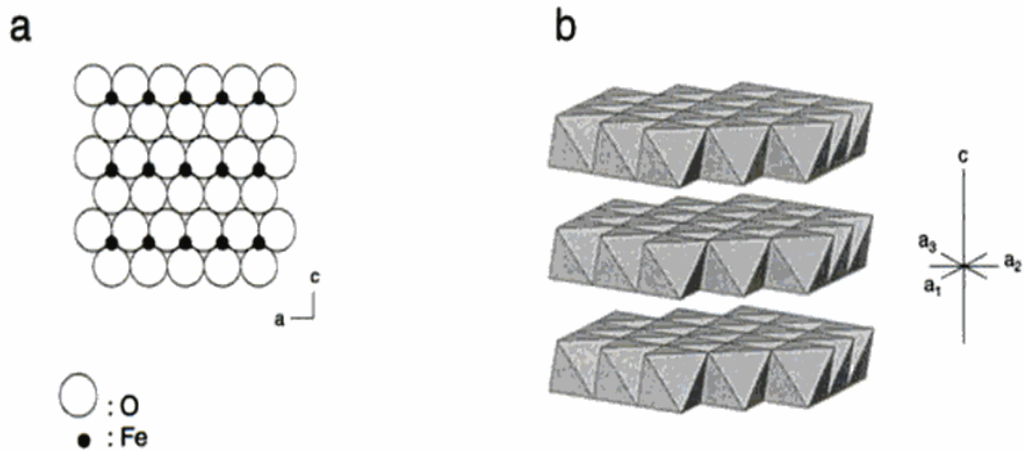
Os processos abióticos (fotólise e hidrólise química) podem ser considerados, em geral, como rotas minoritárias de degradação da atrazina, quando comparados aos processos bióticos (PROSEN, 2012).

Alternativamente, a N-desalquilação química pode dar origem à desetilatrazina (DEA) e deisopropilatrazina (DIA). A hidrólise química é acelerada, em baixos valores de pH, pela presença de substâncias húmicas (KRUTZ et al., 2010; PROSEN; ZUPANČIČ-KRALJ, 2005; QIAO; MA; HUMMEL, 1996). O uso de catalisadores, por exemplo, a base de óxido de ferro também é grande.

### **2.5 Ferroxita**

Ferroxita é um óxido / hidróxido de ferro,  $\gamma\text{-Fe}^{3+} \text{O}(\text{OH})$ , cristaliza-se no sistema hexagonal (FIGURA 4), sendo sua forma marrom arredondado para massas concrecionárias, também é opaco, magnético, tem uma raia amarela e uma densidade relativa de 4.2. (FIGURA 5) (<http://webmineral.com/data/Ferroyhyte>).

Figura 4 - Estrutura da Ferroxita-a) camada hexagonal fechada e ionizada com distribuidor de cátions em interstícios -b) camadas de octaedro de partilha de borda



Fonte: Cornell e Schwertmann (2003).

Figura 5 – Ferroxita.



Fonte: Mineralogia Database ([200-].

O  $\delta$ -FeOOH natural, para o qual os autores propõem o nome “ferroxita”, foi encontrada como depósitos castanho-amarelados em nódulos de ferro-manganês do fundo do oceano Pacífico, mares Bálticos, Branco e Kara e em solos de gley (CHUKHROV et al., 1977). Ferroxita é um óxido de ferro hidratado instável, aparentemente, transformado de maneira espontânea em goetita, a forma mais estável de FeOOH, sua composição teórica é  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -89,86%,  $\text{H}_2\text{O}$ -10,14%.

Dentre as várias tecnologias disponíveis, para a remoção da atrazina na água potável e águas residuais, está a adsorção em carvão ativado (GHOSH; PHILIP, 2006). Importante alternativa é a remoção do herbicida com o uso de reações de oxidação. Segundo Silva (2009), o processo de oxidação pelo ozônio foi utilizado para degradar a atrazina em solução

aquosa. Aspectos cinéticos da reação e a eficiência da transferência de ozônio da fase gasosa para a fase líquida foram estudados.

Outros materiais que podem ser usados são os oxi-hidróxidos que são caracterizados pela presença de íons de  $O^{2-}$  e  $HO^-$  coordenados ao metal como a ferroxita.

## 2.6 Hematita

De acordo com Klein (2001), o nome hematita originou-se do grego: hemos= sangue, em referência à cor vermelha do traço do mineral. Pode ocorrer sob diferentes formas: hematita compacta, hematita especular, hematita porosa e ainda martita e hematita granoblástica. A hematita ( $Fe_2O_3$ ) é principal mineral-minério de ferro (FIGURA 6).

Figura 6 - Hematita em pó.



Fonte: Oxido... (2018)

A hematita é composta, essencialmente, pelo trióxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ), sendo 69,94% de Fe e 30,06% de O, mas o teor real de ferro está entre 45 e 68%, conforme a quantidade de impurezas presente. Tem estrutura cristalina predominante hexagonal, apresenta dureza entre 5,5 e 6,5, densidade entre 4,9 e 5,3g/cm<sup>3</sup>, é paramagnética a  $T > 683^\circ C$ , fracamente ferromagnética em  $-13 < T < 683^\circ C$  e antiferromagnética a  $T < -13^\circ$  (FIGUEIREDO, 2018).

A hematita é um óxido de ferro ( $\alpha Fe_2O_3$ ) muito importante, encontrado em rochas ígneas, metamórficas e, principalmente, sedimentares, nas quais é normalmente produto de oxidação de outros minerais que contêm ferro (D'AGRELLA FILHO, [200-]).

A hematita é um mineral amplamente distribuído em rochas de todas as idades e forma o minério de ferro mais abundante e importante. Pode ocorrer como produto de sublimação

em conexão com as atividades vulcânicas, em depósitos metamórficos de contato e, como mineral acessório, nas rochas ígneas feldespáticas, tais como o granito.

A hematita ocorre em muitos tipos de rochas e de diferentes origens. As grandes jazidas brasileiras de Hematita se originaram de antigos segmentos limoníticos que sofreram desidratação por efeito de metamorfismo, cristalizando-se como óxido de ferro (TERRA, 1997) (FIGURA 7).

Figura 7 - Rocha de hematita.



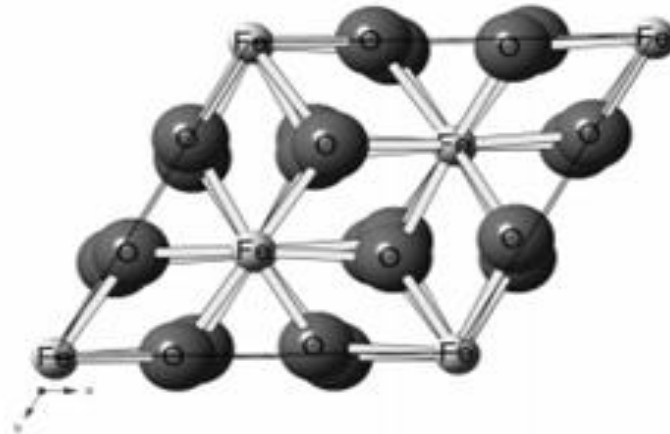
Fonte: Minério... (2018).

A hematita brasileira é conhecida por ser uma das mais puras do mundo, possuindo um teor de ferro acima de 60%. Só para efeito de comparação, a China produz Hematita contendo, em média, 34,68% de ferro. As reservas de minério de ferro dos Estados Unidos, por exemplo, são compostas, em sua maioria, por minerais de baixo teor (25 a 35% de Fe) (ARAUJO, 2008).

A hematita é a principal fonte de ferro do mundo e o mais abundante mineral que o contém. O  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  existe sob duas formas cristalinas: a mais comum é a forma hexagonal, designada  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ , enquanto a forma romboédrica, maguemita é designada  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ ). A célula unitária é hexagonal com dimensões  $a = 0,5034$  e  $c = 1,3752$  nm (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996). A estrutura da hematita pode ser descrita como arranjos do tipo (hcp) de íons oxigênio empilhados na direção [001] e apresenta sistema cristalino romboédrico(COUTO, 2009). Sua estrutura cristalina está representada na Figura 8.



Figura 8 - Estrutura cristalina da hematita.



Fonte: Oliveira, Fabris e Pereira (2013).

As principais fontes de produção de hematita são:

- a) Hematita pode ser obtida pela oxidação da titanomagnetita a altas temperaturas, durante o resfriamento lento do magma, no caso de rochas ácidas;
- b) Hematita pode ser obtida pelo produto de inversão da titanomaghemita durante reaquecimento da rocha;
- c) Hematita pode ser obtida pela oxidação prolongada da magnetita em temperaturas baixas (chamado processo de martitização com a formação de martitas);
- d) Hematita pode ser obtida pela inversão da maghemita;
- e) Produto de alteração pela desidratação de minerais hidratados, tais como a goetita;
- f) Hematita pode ser obtida pela precipitação de grãos ultrafinos de hematita produzidos de soluções ricas em ferro e que servem como cimento nos sedimentos clásticos. A hematita é a responsável pela pigmentação vermelha que dá origem à cor avermelhada dos sedimentos (D'AGRELLA FILHO, [200-]).

## 2.7 Campo magnético

Campo magnético é uma região do espaço em que se manifesta o magnetismo, por meio das chamadas ações magnéticas (SALES et al., 2018). Estas ações são verificadas a distância e apenas algumas substâncias são influenciadas pelo campo magnético, como os materiais ferrosos. Estas substâncias são chamadas de ferromagnéticas (SALES; SANTOS; PADILHA, 2010).

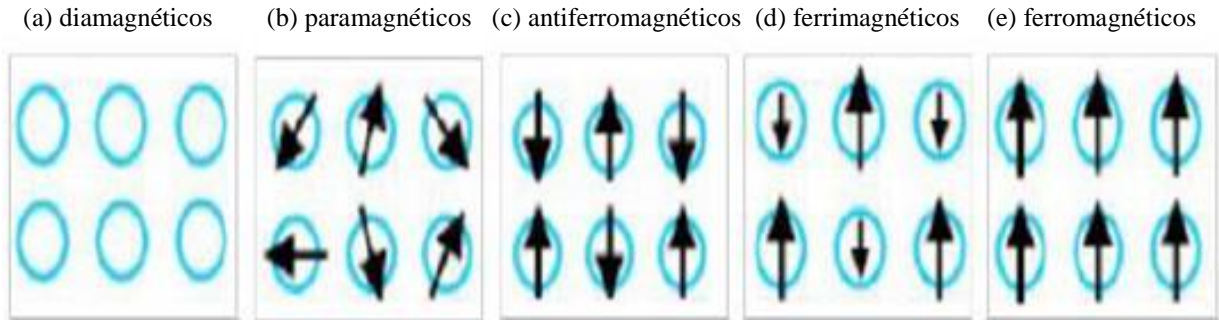
Os primeiros registros de campos magnéticos foram feitos pelos gregos, quando descobriram há quase 600 anos A.C. uma pedra que tinha a propriedade de atrair metais. Esta pedra, mais precisamente um mineral (magnetita), é formada basicamente por ferro cuja fórmula é  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Porém relatos atribuem aos chineses a descoberta do efeito de orientação natural dos ímãs. Uma das mais famosas aplicações deste efeito é a bússola que sempre aponta para o Norte Magnético.

Os polos magnéticos foram descobertos por volta de 1260, quando um monge chamado Pedro Pelegrino apresentou um magneto de hematita, que denominou de polos magnéticos as regiões deste material que atraíam outros metais. Ao tentar separar essas regiões, Pedro Pelegrino descobriu que era impossível separar os polos magnéticos. Em vez disso, eram criados novos magnetos menores, cada um deles contendo polos opostos, os quais foram chamados de polo Norte e polo Sul, pois, quando pendurados em um fio, eles se alinhavam com as direções Norte e Sul da terra (QUEVEDO, 1977).

Cinco tipos básicos de comportamento magnético podem ser considerados: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo. Nos minerais diamagnéticos, os átomos que compõem a cela unitária do mineral possuem as camadas eletrônicas preenchidas. Assim, o número de spins eletrônicos alinhados em uma direção é igual ao número de spins eletrônicos na direção oposta. O campo magnético externo não exerce influência sobre os spins nesse caso, mas inverte o movimento orbital dos elétrons (SANTOS, 2010). Nos minerais paramagnéticos, as camadas eletrônicas estão incompletas. A presença de um campo magnético externo faz com que os spins se alinhem e, mesmo após a retirada do campo magnético, alguns spins permanecem alinhados (exemplo: olivina) (SANTOS, 2010).

Segundo Siqueira, Marques Júnior e Pereira (2010), quanto aos minerais ferromagnéticos, são considerados um caso especial de paramagnetismo. Após a retirada do campo magnético, os spins permanecem alinhados, fazendo com que o mineral possua um grande valor de magnetização remanescente como ferro e cobalto. Nos minerais ferrimagnéticos, os spins não estão emparelhados e, assim, prevalece o momento magnético do maior número de spins no mesmo sentido como a magnetita. Por fim, os minerais antiferromagnéticos não apresentam propriedades magnéticas. Esses comportamentos magnéticos são apresentados na Figura 9.

Figura 9 - Diferentes orientações de dipolos magnéticos segundo o alinhamento dos spins dos elétrons.



Fonte: Costa (2013).

Atualmente, os campos magnéticos estão cada vez mais importantes, pelo fato de que existe um crescente aumento no número de equipamentos elétricos e eletrônicos que utilizam radiações eletromagnéticas, as quais estão, de forma gradual, mais presentes em nosso meio. Também nos diversos tipos de terapia pulsáteis o campo magnético atua na promoção do reparo de fraturas ósseas, no tratamento da inflamação, além do uso de aparelhos que geram campo magnético estático sobre a pele para o tratamento da dor (MOURA, 2012).

## 2.8 Processos Oxidativos Avançados

Processos Oxidativos Avançados (POAs) são técnicas de degradação oxidativa, nas quais ocorre a produção de espécies altamente reativas, que são capazes de degradar parcial ou totalmente a matéria orgânica. Geralmente, a remoção dos contaminantes nesse processo, por meio de processos químicos que produzem alterações na estrutura dos poluentes, envolvem a geração de radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) (TARR, 2003).

Conforme Bottrel (2012), os radicais hidroxila, cujo potencial de redução é muito elevado, atuam de forma não seletiva e possibilitam a degradação de inúmeros contaminantes orgânicos tóxicos e recalcitrantes, independente da presença de outros compostos e em tempos relativamente curtos.

Os processos oxidativos avançados (POAs) vêm sendo amplamente utilizados, como alternativa, no tratamento de áreas contaminadas por compostos orgânicos, como, por exemplo, os pesticidas.

O tratamento de água que contém certos poluentes orgânicos, como é o caso dos contaminantes de interesse emergente, tem sido um grande desafio, uma vez que métodos convencionais não são capazes de fazê-lo de forma eficiente. Em virtude de tais problemas,

têm-se buscado, cada vez mais, métodos que contribuam de maneira eficaz, inovadora e menos onerosa. Entre as alternativas pesquisadas, estão os Processos de Oxidação Avançada (POA) (GUIMARÃES, 2018).

De acordo com Bottrel (2012), esses processos baseiam-se na geração de intermediários altamente reativos, tais como os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), um oxidante forte, não seletivo e que reage com a maioria dos compostos orgânicos de forma muito rápida. Na maioria das vezes, a reação do radical  $\bullet\text{OH}$ , na presença de compostos orgânicos, ocorre, a partir da abstração de um átomo de hidrogênio ou da adição eletrofílica a uma dupla ligação, podendo reagir com o oxigênio molecular, formando o radical peroxil, iniciando, assim, uma sequência de reações de degradação oxidativas levando à completa mineralização do contaminante.

Os radicais  $\bullet\text{OH}$  podem atacar o anel aromático, na posição ocupada pelo halogênio, gerando um homólogo fenólico. Embora esses radicais estejam entre os mais reativos, eles reagem lentamente com os compostos alcanos clorados.

Como os reagentes são facilmente encontrados e apresentam um baixo custo, dispensando o uso de equipamentos especiais, tais como lâmpadas ou vidrarias, a reação de Fenton atualmente é uma das técnicas oxidativas mais aplicadas na remediação de solos e águas contaminadas.

O solo contaminado por benzeno, tolueno e xileno (BTX) é um dos maiores problemas ambientais e estima-se que a principal fonte de contaminação seja pelos derramamentos de combustível. A oxidação química tem sido considerada alternativa para a remoção de hidrocarbonetos do solo contaminado com gasolina (SOUZA et al., 2018).

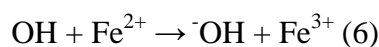
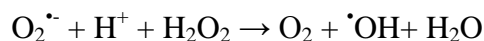
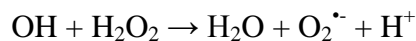
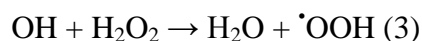
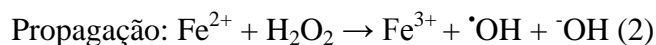
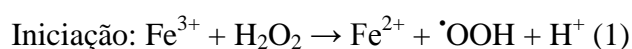
## 2.9 Reação de Fenton

Observando o efeito catalítico do ferro e identificando o produto de oxidação do ácido tartárico, o ácido di-hidroximaleico, Henry John Horstman Fenton descreveu a oxidação do ácido tartárico pela adição de íons de Fe (II) e peróxido de hidrogênio ou ácido hipocloroso pela primeira vez em 1876 (BARREIRO, 2005).

Porém Fenton não estudou o mecanismo da reação que, depois, recebeu o seu nome; apenas usou a reação como uma ferramenta para modificar compostos orgânicos. A produção do radical hidroxila, na presença de Fe (II), foi proposta, posteriormente, por Haber e Weiss (BARREIRO, 2005).

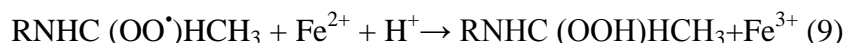
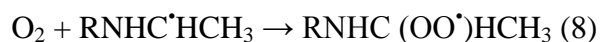
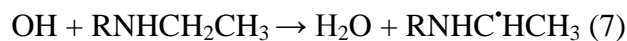
A partir dessa época, a reação de Fenton vem sendo amplamente empregada na química, por exemplo, nas reações de hidroxilação de aromáticos, por meio de um sistema quinona-Fe<sup>3+</sup> e, principalmente, em sistemas não aquosos (acetonitrila) e, ainda, no ambiente, em reações químicas (Fenton) e fotoquímicas (Foto-Fenton) que podem ocorrer em solos, águas naturais e na atmosfera (BARREIRO, 2005).

O mecanismo proposto por Haber and Weiss é o mais popular para a reação de Fenton. De uma maneira geral, a reação envolve três etapas principais: iniciação, propagação e terminação, tendo como produto principal o radical •OH.



A etapa de iniciação (1) ocorre na presença de Fe (III), mas se somente Fe (II) encontra-se no meio reacional a reação é iniciada pela etapa de propagação (2). Em seguida, os radicais •OH gerados oxidam o Fe (II) a Fe (III), regenerando o Fe (III) na etapa de terminação (5) e (6) (BARREIRO, 2005).

Na presença de um substrato orgânico, por exemplo, o herbicida atrazina, durante a etapa de propagação, o radical •OH formado reage com o substrato, seguindo as reações:



Em que R=C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Cl; k<sub>at</sub>= (1,2-3,0) x 10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> (constante de velocidade do radical •OH com a atrazina).

As reações (2) e (6) correspondem à oxidação estequiométrica do  $\text{Fe}^{2+}$  pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A sequência de reações (2), (3), (4) e (6) corresponde a uma desproporção catalítica entre o Fe (II) e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (BARREIRO, 2005).

As reações (4), (5) e (7) competem entre si e, assim, elevadas concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  favorecerão a reação primária e, portanto os substratos orgânicos não serão oxidados, ao passo que as concentrações relativamente baixas de Fe (II) produzirão reações em cadeia com a oxidação dos substratos orgânicos (BARREIRO, 2005).

As reações (7) a (10) correspondem ao passo de propagação e início de uma reação em cadeia, em que o substrato será finalmente oxidado (BARREIRO, 2005).

Geralmente, muitos desses mecanismos propostos competem entre si, dependendo das condições da reação, tais como a presença de metais ligantes, solvente, pH e do substrato orgânico a ser oxidado. As principais variáveis que podem influenciar a eficiência da reação de Fenton são: pH, temperatura, quantidades de peróxido de hidrogênio e Fe (II) e a concentração do substrato (BARREIRO, 2005).

Entretanto, segundo Yang et al. (2018), a presença de nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados aumentaria muito a degradação da atrazina (ATZ), um modelo contaminante, no sistema Fenton mediado por Fe (III).

As vantagens no uso da reação de Fenton, particularmente na degradação da atrazina sobre outros sistemas, envolvendo a presença de  $\cdot\text{OH}$ , são: a rápida decomposição da atrazina em comparação com outros sistemas, baixo custo, o processo é simples; nenhum equipamento especial é necessário e os reagentes são facilmente disponíveis (BARREIRO, 2005).

## REFERÊNCIAS

- ADAMS JÚNIOR, R. S. Factors influencing soil adsorption and bioactivity of pesticide. **Residue Reviews**, New York, v. 47, p. 1-54, 1973.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. **Agrotóxicos e toxicologia**. Brasília: Anvisa, 2015. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/>>. Acesso: 26 nov. 2015.
- ALISSON, E. Brasil terá que desenvolver modelo próprio de controle biológico. **Agência Fapesp**, São Paulo, 13 dez. 2017. Disponível em: <[http://agencia.fapesp.br/brasil\\_tera\\_que\\_desenvolver\\_modelo\\_proprio\\_de\\_controle\\_biologico/22753](http://agencia.fapesp.br/brasil_tera_que_desenvolver_modelo_proprio_de_controle_biologico/22753)>. Acesso: 26 nov. 2018.
- ARAÚJO, F. V. da F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. 2008. 183 p. Tese (Doutorado em e Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- ARNOLD, S. M.; HICKEY, W. J.; HARRIS, R. F. Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 29, n. 8, p. 2083-2089, Aug. 1995.
- BAILEY, G. W.; WHITE, J. L. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. In: SYMPOSIUM BY THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. **Residue e review, the triazines herbicides: residues of pesticides and other foreign chemicals in foods and feeds**. New York: Springer Verlag, 1970. v. 32, p. 29-92.
- BARREIRO, J. C. **Estudo do mecanismo de oxidação do herbicida atrazina na presença de minerais e substâncias húmicas em ambiente anaeróbio**. 2005. 151 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
- BEDOR, C. N. G. **Estudo do potencial carcinogênico dos agrotóxicos empregados na fruticultura e sua implicação para a vigilância da saúde**. 2008. 115 p. Tese (Doutorado em Saúde Pública) – Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2008.
- BOTTREL, S. E. C. **Avaliação da remoção da Etilenotriuréia (ETU) e 1,2,4-Triazol através de processos oxidativos avançados e adsorção**. 2012. 97 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Belo Horizonte, Belo Horizonte, 2012.
- BRANDÃO, M. C. dos S. **Sistema anual de monitoramento e avaliação dos programas de Pós-Graduação Stricto Sensu da Universidade Federal de Juiz de Fora**. 2006. 114 p. Dissertação (Mestrado em Gestão e Avaliação da Educação Pública) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2006.
- BRIGANTE, J. et al. **Avaliação ambiental do rio Mogi-Guaçu: resultados de uma pesquisa com abordagem ecossistêmica**. São Carlos: Rima, 2002. 58 p.
- BUCHA, H. C.; TODD, C. W. 3(p-chlorophenyl)-1,1-dimethylurea - a new herbicide. **Science**, New York, v. 114, n. 2967, p. 403-494, Nov. 1951.

CAVALHO, L. B. de. **Herbicidas**. Lages: Do Autor, 2013. 62 p.

CEREJEIRA, M. J. et al. Pesticides in portuguese surface and ground waters. **Water Research**, Oxford, v. 37, n. 5, p. 1055-1063, Mar. 2003.

CESSNA, A. J. Nonbiological degradation of triazine herbicides: photolysis and hydrolysis. In: LEBARON, H. M.; McFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. (Ed.). **The triazine herbicides**. Amsterdam: Elsevier, 2008. cap. 23, p. 329-353.

CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, Oxford, v. 51, n. 4, p. 305-311, Apr. 2003.

CHENG, H. H. **Pesticide in the soil environment: processes impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. 530 p.

CHIRON, S. et al. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. **Water Research**, Oxford, v. 34, n. 2, p. 366-377, 2000.

CHUKHROV, F. V. et al. Feroxyhyte, a new modification of FeOOH. **International Geology Review**, Lawrence, v. 19, n. 8, p. 873-890, Aug. 1977.

COCCO, P. On the rumors about the silent spring: review of the scientific evidence linking occupational and environmental pesticide exposure to endocrine disruption health effects. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 2, p. 379-402, mar./abr. 2002.

CONCENÇO, G. et al. Ciência das plantas daninhas: histórico, biologia, ecologia e fisiologia. In: MONQUERO, P. A. (Ed.). **Aspectos da biologia e manejo das plantas daninhas**. São Carlos: Rima, 2014. cap. 1, p. 1-32.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence, and uses**. Weinheim: VCH Verlag, 1996. 570 p.

\_\_\_\_\_. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 664 p.

COSTA, T. C. de C. **Síntese de nanopartículas de magnetita via decomposição térmica em meio não-aquoso**. 2013. 116 p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

COUTO, M. L. F. **Caracterização de alumínio e fósforo em minério de ferro**. 2009. 121 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

D'AGRELLA FILHO, M. S. **Minerais magnéticos**. São Paulo: IAG, [200-]. Disponível: <[http://www.iag.usp.br/~eder/minerais\\_magneticos.pdf](http://www.iag.usp.br/~eder/minerais_magneticos.pdf)>. Acesso em: 15 mar. 2017.

DEAN, J. R.; WADE, G.; BARNABAS, I. J. Determination of triazine herbicides in environmental samples. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 733, n. 1/2, p. 295-335, May 1996.



- DeLORENZO, M. E.; SCOTT, G. I.; ROSS, P. E. Toxicity of pesticides to aquatic microorganisms: a review. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 20, n. 1, p. 84-98, Jan. 2001.
- DONG, X. et al. Effects of atrazine on cytochrome P450 enzymes of zebrafish (*Danio rerio*). **Chemosphere**, Oxford, v. 77, n. 03, p. 404-412, Oct. 2009.
- DÖRFLER, U.; FEICHT, E. A.; SCHEUNERT, I. S-triazine residues in groundwater. **Chemosphere**, Oxford, v. 35, n. 1/2, p. 99-106, July 1997.
- ESSER, H. O. et al. S-triazines. In: KEARNEY, P. C.; KAUFMAN, D. D. (Ed.). **Herbicides: chemistry, degradation and mode of action**. New York: Marcel Dekker, 1985. v. 1, cap. 2, p. 129-207.
- FALERO, E. E. T. **Comportamento do fósforo em escórias sintéticas e no pellet feed para redução direta**. 2011. 86 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- FAUST, B. C.; HOIGNÉ, J. Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. **Atmospheric Environment. Part A. General Topics**, Oxford, v. 24, n. 1, p. 79-89, 1990.
- FEROXYHYTE. Wikipedia, San Francisco, Aug. 2016. Disponível em: <<https://en.wikipedia.org/wiki/Feroxyhyte>>. Acesso em: 15 mar. 2018.
- FIGUEIREDO, V. C. **Estudo da adição de lama de minério de ferro no processo de pelotização**. 2018. 100 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2018.
- FOSTER, S. et al. **Proteção da qualidade da água subterrânea: um guia para empresas de abastecimento de água, órgãos municipais e agências ambientais**. São Paulo: SERVIMAR, 2006. 104 p.
- FRIEDMANN, A. S. Atrazine inhibition of testosterone production in rat males following peripuberal exposure. **Reproductive Toxicology**, Elmsford, v. 16, n. 3, p. 275-279, May/June 2002.
- GARCÍA, F. T. **Aplicación de tecnologías de filtración mediante membranas en la depuración de aguas residuales urbanas para su reutilización**. 2018. 301 p. Tesis (Doctoral em Ciencia y Tecnología) - Universidad de Extremadura, Espanha, 2018.
- GETENGA, Z. et al. Atrazine and terbuthylazine mineralization by an *Arthrobacter* sp. isolated from a sugarcane-cultivated soil in Kenya. **Chemosphere**, Oxford, v. 77, n. 4, p. 534-539, Oct. 2009.
- GHOSH, P. K.; PHILIP, L. Environmental significance of atrazine in aqueous systems and its removal by biological processes: an overview. **Global NEST International Journal**, Guwahati, v. 8, n. 2, p. 159-178, Jan. 2006.

GIBSON, G.; KOIFMAN, S. Consumo de agrotóxicos e distribuição temporal da proporção de nascimentos masculinos no Estado do Paraná, Brasil. **Revista Panamericana de Salud Pública**, Washington, v. 24, n. 4, p. 240-247, 2008.

GONSALVES, P. E. **Maus hábitos alimentares**. São Paulo: Agora, 2001. 119 p.

GUIMARÃES, R. O. **Avaliação dos parâmetros operacionais do processo foto-Fenton modificado na degradação simultânea dos pesticidas Ametrina, Atrazina, Imidacloprid e Tebuthiuron**. 2018. 62 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

GYSIN, H. International challenges in weed science. **Weed Science**, Champaign, v. 22, n. 5, p. 523-527, 1974.

HAMMER, C. L.; TUKEY, H. B. The herbicidal action of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid and 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid on bindweed. **Science**, New York, v. 100, n. 2590, p. 154-155, Aug. 1944.

HAYES, M. H. B. Adsorption of triazine on soil organic matter, including a short review on soil organic matter chemistry. **Residue Reviews**, New York, v. 32, p. 131-174, 1970.

HAYES, T. B. et al. Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male African clawed frogs (*Xenopus laevis*). **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, Washington, v. 107, n. 10, p. 4612–4617, Mar. 2010.

\_\_\_\_\_. Demasculinization and feminization of male gonads by atrazine: Consistent effects across vertebrate classes. **Journal of Steroid Biochemistry & Molecular Biology**, Oxford, v. 127, n. 1/0/2, p. 64-73, Oct. 2011.

HUANG, P. M.; GROVER, R.; McKERCHER, R. B. Components and particle size fractions involved in atrazine adsorption by soils. **Soil Science**, Baltimore, v. 138, n. 1, p. 20-24, July 1984.

JABLONOWSKI, N. D. et al. Metabolism and persistence of atrazine in several field soils with different atrazine application histories. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 58, n. 24, p. 12869-12877, Dec. 2010.

JAVARONI, R. de C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 58-64, 1999.

JEFFERY, G. H. et al. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992. 712 p.

KLEIN, C. **Mineral science**. 2. ed. New York: Wiley, 2001. 656 p.

KOPPENOL, W. H. The haber-weiss cycle – 70 years later. **Redox Report**, Edinburgh, v. 6, n. 4, p. 229-234, 2001.

KRUTZ, L. J. et al. Agronomic and environmental implications of enhanced *s*-triazine degradation. **Pest Management Science**, West Sussex, v. 66, n. 5, p. 461-481, May 2010.

\_\_\_\_\_. Evidence for crossadaptation between *s*-triazine herbicides resulting in reduced efficacy under field conditions. **Pest Management Science**, West Sussex, v. 64, n. 10, p. 1024-1030, Oct. 2008.

LANGFORD, C. H.; CAREY, J. H. The charge transfer photochemistry of the hexaaquoiron(III) ion, the chloropentaaquoiron(III) ion, and the  $\mu$ -dihydroxo dimer explored with tert-butyl alcohol scavenging. **Canadian Journal of Chemistry**, Ottawa, v. 53, n. 16, p. 2430-2435, Feb. 1975.

LEBARON, H. M.; McFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. The triazine herbicides: a milestone in the development of weed control technology. In: LEBARON, H. M.; McFARLAND, J. E.; BURNSIDE, O. C. (Ed.). **The triazine herbicides**. Amsterdam: Elsevier, 2008. cap. 1, p. 1-12.

LOBINSKI, R.; MARCZENKO, Z. Recent advances in ultraviolet-visible spectrophotometry. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, Boca Raton, v. 23, n. 1/2, p. 55-111, 1992.

LÓPEZ-CUETO, G. et al. Fenton's reagent for kinetic determinations. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 515, n. 1, p. 109-116, July 2004.

MARTH, P. C.; MITCHELL, J. W. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid as a differential herbicide. **Botanical Gazette**, Chicago, v. 106, n. 2, p. 224-232, Dec. 1944.

MATTE, W. D. et al. Eficácia de [atrazine+ mesotrione] para o controle de plantas daninhas na cultura do milho. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Brasília, v. 17, n. 2, p. 1-15, abr./jun. 2018.

MILTNER, R. J.; BAKER, D. B.; SPETH, T. F. Treatment of seasonal pesticides in surface waters. **Journal of American Water Works Association**, Denver, v. 81, n. 1, p. 43-52, Jan. 1989.

MINERALOGIA DATABASE. **A to Z listing of minerals**. **Mineral Website**, Chantilly, [200-]. Disponível em: <[http://webmineral.com/Alphabetical\\_Listing.shtml#.XKPIYPZFxPY](http://webmineral.com/Alphabetical_Listing.shtml#.XKPIYPZFxPY)>. Acesso em: 24 out. 2017.

\_\_\_\_\_. **Mineral Website**, Chantilly, 2012. Disponível em: <[webmineral.com](http://webmineral.com)>. Acesso em: 24 out. 2017.

MINÉRIO de ferro. **Wikipédia**, San Francisco, Mar. 2018. Disponível em: <[https://pt.wikipedia.org/wiki/Minério\\_de\\_ferro](https://pt.wikipedia.org/wiki/Minério_de_ferro)>. Acesso em: 19 dez. 2018.

MORA, E. R. et al. Uso histórico de agrotóxicos na cana-de-açúcar da DR035 La Antigua, Veracruz. **Ato Universitário**, [S.l.], v. 28, n. 4, p. 42-49, 2018.

MOREIRA, J. C. et al. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do Estado do Mato Grosso. **Ciência & Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 6, p. 1557-1568, jun. 2012.

MOURA, A. A. de O. **Influência de campo eletromagnético aplicado no biotratamento de efluente de cromo hexavalente**. 2012. 84 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

MUNGER, R. et al. Intrauterine growth retardation in Iowa communities with herbicide-contaminated drinking water supplies. **Environmental Health Perspectives**, United States, v. 105, n. 3, p. 308-314, Mar. 1997.

NAMKUNG, K. C.; BURGESS, A. E.; BREMNER, D. H. A Fenton-like oxidation process using corrosion of iron metal sheet surfaces in the presence of hydrogen peroxide: A batch process study using model pollutants. **Environmental Technology**, London, v. 26, n. 3, p. 341-352, Mar. 2005.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 123-130, nov. 2013.

OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. (Ed.). **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011. p. 263-304.

OXIDO de ferro(III). **Wikipédia**, San Francisco, 2018. Disponível em: <[https:// pt.wikipedia.org/wiki/Oxido\\_de\\_ferro\(III\)](https://pt.wikipedia.org/wiki/Oxido_de_ferro(III))>. Acesso em: 19 dez. 2018.

PACÁKOVÁ, V.; ŠTULÍK, K.; JISKRA, J. High-performance separations in the determination of triazine herbicides and their residues. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 754, n. 1/2, p. 17-31, Nov.1996.

PARENTE, T. C. **Intensificação do uso de agroquímicos no setor sucoenergético, destacando o transporte de atrazina e nutrientes por escoamento superficial**. 2018. 106 p. Dissertação (Mestrado em Geografia) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.

PEÑA-MARTÍNEZ, Y. R.; GUERRERO-DALLOS, J. A.; MARTÍNEZ-CORDÓN, M. J. Adsorção-dessorção de diurnos e ametryn em solos colombianos e espanhóis. **Jornal Colombiano de Química**, [S.l.], v. 47, n. 3, p. 31-40, 2018.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup> catalyzed degradation of chlorophenox herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 26, p. 944-951, 1992.

POKORNY, R. Some chlorophenoxyacetic acids. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 63, n. 6, p. 1768, 1941.

POLYAKOV, A. Y. et al. Constrained growth of anisotropic magnetic  $\delta$ -FeOOH nanoparticles in the presence of humic substances. **CrystEngComm**, London, v. 14, n. 23, p. 8097-8102, Oct. 2012.

PROSEN, H. Fate and determination of triazine herbicides in soil. In: HASANEEN, M. N. A. E. (Ed.). **Herbicides: properties, synthesis and control of weeds**. Rijeka: Intech, 2012. cap. 3, p. 43-58.

PROSEN, H.; ZUPANČIČ-KRALJ, L. Evaluation of photolysis and hydrolysis of atrazine and its first degradation products in the presence of humic acids. **Environmental Pollution**, Barking, v. 133, n. 3, p. 517-529, Feb. 2005.

PROUSEK, J. Fenton reaction after a century. **Chemicke Listy**, Praha, v. 89, n. 1, p. 11-21, May 1995.

QIAO, X.; MA, L.; HUMMEL, H. E. Persistence of atrazine and occurrence of its primary metabolites in three soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 44, n. 9, p. 2846-2848, Sept. 1996.

QUEVEDO, C. P. **Eletromagnetismo**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1977. 355 p.

RANGEL, C. F.; ROSA, A. C. S.; SARCINELLI, P. N. Uso de agrotóxicos e suas implicações na exposição ocupacional e contaminação ambiental. **Cadernos de Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 4, p. 435-42-435, out. 2011.

REINHARDT, C. F.; NEL, P. C. Variable tolerance of some crop species to atrazine in various soils. **South African Journal of Plant and Soil**, Pretoria, v. 10, n. 4, p. 183-187, 1993.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. **Agrochemicals handbook**. 2. ed. Notingham: Royal Society of Chemistry, 1987. 1200 p.

SALAZAR-LEDESMA, M. et al. Suscetibilidade do solo ao impacto humano: caso do herbicida atrazina. **Boletim da Sociedade Geológica Mexicana**, México, v. 70, n. 1, p. 95-119, 2018.

SALES, F. H. S. et al. A influência do campo magnético na germinação e no crescimento de vegetais. **Pindorama**, São Paulo, v. 1, n. 1, p. 15-19, jan. 2018.

SALES, F. H. S.; SANTOS, D. G.; PADILHA, L. L. A influência do campo magnético na germinação de vegetais. **Holos**, Natal, v. 1, n. 26, p. 22-30, 2010.

SANTOS, H. L. **Variabilidade espacial dos atributos do solo, erosão e suscetibilidade magnética de uma vertente em Gilbués-PI**. 2010. 74 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2010.

SENE, L. et al. New aspects on Atrazine biodegradation. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 53, n. 2, p. 487-496, mar./abr. 2010.

SHEETS, T. J. Persistence of triazine herbicides in soils. **Residue Reviews**, New York, v. 32, p. 287-310, 1970.

SILVA, R. C. L. da. **Estudo experimental da cinética e transferência de massa do processo de ozonização da atrazina.** 2009. 82 p. Dissertação (*Mestrado* em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SIQUEIRA, D. S.; MARQUES JÚNIOR, J.; PEREIRA, G. T. The use of landforms to predict the variability of soil and orange attributes. **Geoderma**, Amsterdam, v. 155, n. 1/2, p. 55-66, Feb. 2010.

SOARES, F. Q. **Desenvolvimento de fases monolíticas para métodos de extração aplicados a análise LC-UV de herbicidas em amostras de água.** 2018. 125 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2018.

SOBUCKI, V. **Parâmetros microbianos em solo sob aplicação do herbicida glifosato em microcosmos.** 2018. 47 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Agronomia) – Universidade Federal da Fronteira do Sul, Cerro Largo, 2018.

SOUZA, D. T. de et al. Decontamination of pure and ethanol/gasoline-contaminated soil by Fenton-Like process. **Water, Air, & Soil Pollution**, Oxford, v. 229, n. 4, p. 105, Apr. 2018.

STEVENSON, F. J. Organic matter reactions involving herbicides in soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 1, p. 333-343, 1972.

STRONG, L. C. et al. *Arthrobacter aurescens* TC1 metabolizes diverse s-triazine ring compounds. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 68, n. 12, p. 5973-5980, Dec. 2002.

TARR, M. A. **Chemical degradation methods for wastes and pollutants:** environmental and industrial applications. New York: CRC Press, 2003. 314 p.

TCHOUNWOUL, P. B. et al. Toxicity assessment of atrazine and related triazine compounds in the microtox assay, and computational modeling for their structure-activity relationship. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v. 1, n. 4, p. 63-74, Dec. 2000.

TERRA, L. H. S. A. **Desenvolvimento de métodos espectrofotométricos para determinação de níquel II na ausência e presença de ferro.** 1997. 203 p. Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

TILLIT, D. E. et al. Atrazine reduces reproduction in fathead minnow (*Pimephales promelas*). **Aquatic Toxicology**, Amsterdam, v. 99, n. 2, p. 149-159, Aug. 2010.

TORRENTS, A. et al. Atrazine photolysis: mechanistic investigations of direct and nitrate-mediated hydroxy radical processes and the influence of dissolved organic carbon from the Chesapeake Bay. **Environmental Science & Toxicology**, Easton, v. 31, n. 5, p. 1476-1482, Apr. 1997.

UDIKOVIĆ-KOLIĆ, N.; SCOTT, C.; MARTIN-LAURENT, F. Evolution of atrazine-degrading capabilities in the environment. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin, v. 96, 1175-1189, 2012.

UETA, J. et al. Biodegradação de herbicidas e biorremediação. **Biotecnologia**, Brasília, v. 10, p. 10-13, 1999.

VEIGA, M. M. et al. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 11, p. 2391-2399, nov. 2006.

VIEGAS, C. A. et al. Bioremediation of soils contaminated with atrazine and other s-triazine herbicides: current state and prospects. In: DANIELS, J. A. (Ed.). **Advances in environmental research**. New York: Nova Science Publishers, 2012. v. 6, cap. 1, p. 1-49.

VINGGAARD, A. M. et al. Perinatal exposure to the fungicide prochloraz feminizes the male rat offspring. **Toxicological Sciences**, Orlando, v. 85, n. 2, p. 886-897, June 2005.

WACKETT, L. P. et al. Biodegradation of atrazine and related s-triazine compounds: from enzymes to field studies. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin, v. 58, n. 1, p. 39-45, Jan. 2002.

WEBER, J. B. Mechanisms of adsorption of s-triazines by clay colloids and factors affecting plant availability. **Residue Reviews**, New York, v. 32, p. 93-130, 1970.

WORLD RESOURCES INSTITUTE - WRI. **Intensification of agriculture: chemical inputs**. Washington: WRI, 1999.

YANG, Z. et al. Oxidação avançada de Fenzina mediada por Fe (III) de atrazina na presença de nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados. **Pesquisa Sobre a Água**, [S.l.], v. 137, p. 37-46, 2018.

ZABLOTOWICZ, R. M. et al. Glufosinate and ammonium sulfate inhibit atrazine degradation in adapted soils. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 45, n. 1, p. 19-26, Oct. 2008.

ZABLOTOWICZ, R. M.; WEAVER, M. A.; LOCKE, M. A. Microbial adaptation for accelerated atrazine mineralization/degradation in Mississippi Delta soils. **Weed Science**, Champaign, v. 54, n. 3, p. 538-547, June 2006.

ZEPP, R. G.; FAUST, B. C.; HOIGNE, J. Hydroxyl radicals formation in aqueous reactions (pH3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. **Environmental Science & Toxicology**, Easton, v. 26, n. 2, p. 313-319, 1992.

ZIMDHAL, R. L. **Fundamentals of weed science**. San Diego: Academic Press, 1993. 450 p.

**SEGUNDA PARTE – ARTIGO**

**ARTIGO 1 - INFLUÊNCIA DO CAMPO MAGNÉTICO NOS PROCESSOS DE  
ADSORÇÃO E DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA COM FERROXITA E HEMATITA**

Marcos A. Sousa, Jéssica Boreli dos Reis Lino, Stéfany Gonçalves de Moura, Joaquim Paulo  
da Silva, Teodorico Castro Ramalho\*

*\*Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras - MG, Brasil.*

**Artigo redigido conforme a NBR 6022 (ABNT, 2003) e formatado de acordo com o  
Manual da UFLA de apresentação de teses e dissertações.**



## RESUMO

Neste trabalho, apresentam-se a hematita e Ferroxita caracterizadas; esse material e suas propriedades magnéticas foram testados para degradação e adsorção do herbicida Atrazina. Ele foi comparado com uma amostra da própria Ferroxita na ausência de campo e, também, com outro material que não apresenta propriedades magnéticas, que, nesse caso, foi a hematita. Análises de Fenton, para a determinação da Atrazina nas amostras, foram realizadas. Os resultados preliminares foram satisfatórios, chegando a um percentual de redução de 85 % na presença do campo magnético para Ferroxita e apenas 53% para Hematita. Na reação Fenton, houve uma redução de percentual de 87 % para Ferroxita, na presença do campo magnético, enquanto, para Hematita, o percentual de redução foi de 56 %, mostrando que existe uma relação entre o campo magnético e a adsorção.

**Palavras-chave:** Ferroxita. Hematita. Magnetismo. Adsorção.

## ABSTRACT

In this work, the hematite and Ferroxite are characterized; this material and its magnetic properties were tested for degradation and adsorption of the herbicide Atrazine. It was compared with a sample of Ferroxite itself in the absence of field and also with another material that does not present magnetic properties, which, in this case, was hematite. Fenton analyzes for the determination of Atrazine in the samples were performed. The preliminary results were satisfactory, reaching a reduction percentage of 85% in the presence of the magnetic field for Ferroxite and only 53% for Hematite. In the Fenton reaction, there was a 87% reduction for Ferroxite in the presence of the magnetic field, while for Hematite the reduction percentage was 56%, showing that there is a relation between the magnetic field and the adsorption.

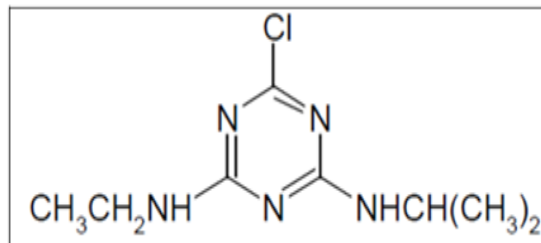
**Keywords:** Ferroxite. Hematite. Magnetism. Adsorption.

## 1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas da agricultura é o uso de agroquímicos pela contaminação do solo e da água (BAILEY; WHITE, 1970). Neste sentido, é muito comum a contaminação de lençóis freáticos subterrâneos por meio da lixiviação da água e da erosão (BRIGANTE et al., 2002; VEIGA et al., 2006).

Atualmente, um dos mais utilizados agroquímicos é a Atrazina, um herbicida do grupo triazinas, (FIGURA 1).

Figura 1 - Estrutura química da Atrazina.



Fonte: Do autor (2018).

Usado para controlar plantas daninhas de folhas largas e gramíneas, em plantações na agricultura, incluindo cana-de-açúcar, sorgo e milho (MEHLER; SCHULERA; LYDY, 2008), a Atrazina, em condições de baixa temperatura, torna-se bastante estável (EGLER, 2002).

A Atrazina é considerada um poluente ambiental por sua lenta biodegradação e alto potencial de contaminação das águas superficiais e subterrâneas, podendo representar um sério risco à saúde humana (GRAYMORE; STAGNITTI; ALLINSON, 2001).

Dentre as tecnologias, para a remoção da Atrazina, em sistemas de tratamento de água, a adsorção em carvão ativado é uma das mais utilizadas para o enquadramento das águas de abastecimento público aos padrões de potabilidade (JIANG; ADAMS, 2006).

Em 2012, Brito et al. (2012) demonstrou que poluentes ambientais podem ter a sua adsorção significativamente aumentada com o uso do campo magnético. Apesar de o emprego contínuo de técnicas, usando o campo magnético, de acordo com Toledo et al. (2008), o tratamento de água com técnicas que empregam magnetismo ainda é um assunto controverso, pois os resultados relatados apresentam baixa reprodutibilidade e pouca consistência. Ademais, no tratamento, existem muitos fatores de difícil controle, como as impurezas magnéticas e a quantidade de oxigênio dissolvido.

Recentemente, a utilização do campo magnético, para a absorção de compostos orgânicos e poluentes ambientais, foi mostrada por (SINGH; KETAN; SINGH, 2017).

Outro uso do campo magnético foi demonstrado por Yu, Zhou e Jiang (2016), em que um método de automontagem conveniente foi desenvolvido para preparar uma espuma de dióxido de titânio magnética.

A importância do campo magnético foi, também, observada por Ozeki et al. (1996), que encontraram uma correlação entre a indução do campo magnético e a eficiência dos processos de adsorção e dessorção.

Óxidos de ferro também podem ser empregados em conjunto com o campo magnético no intuito de remover poluentes. Neste sentido, a Ferroxita ( $\delta$ -FeOOH), um oxi-hidróxido caracterizado pela presença de íons de  $O^{2-}$  e  $HO^-$  coordenados ao metal, pode ser utilizado para remoção desses poluentes. Além disso, apresenta propriedades supermagnéticas, alta estabilidade e área superficial específica (CHAGAS et al., 2013), por ser um material pouco explorado e, por suas propriedades, a Ferroxita foi utilizada neste trabalho para a adsorção e degradação da Atrazina.

Em função dessas propriedades magnéticas, a Ferroxita pode ser como fotocatalisador, primeiramente relatado por Pereira et al. (2011), para a produção de hidrogênio. Sua característica magnética é pela sua alta área superficial, mesoporosidade interpartícula, ao tamanho de partículas pequenas e por sua energia de band gap, na região do visível. Neste caso, a estrutura porosa de  $\delta$ -FeOOH pode ajudar, aumentando a transferência e a separação de elétrons e orifícios fotogerados e, assim, a eficiência fotocatalítica.

Outro uso da Ferroxita foi demonstrado, no trabalho de Tavares et al. (2018), em que a imobilização da peroxidase da soja sob Ferroxita e a remoção do ácido ferúlico pela enzima livre e imobilizada, foram investigadas. A Ferroxita pode ser usada, em processos oxidativos, com os quais vários estudos foram realizados com o objetivo de gerar  $HO^\cdot$  para a destruição da Atrazina, como a fotólise de peróxido de hidrogênio, processos Fenton, foto/eletroquímica-Fenton (LAAT et al. 1999; VENTURA et al., 2002), ozônio e ozonização catalítica (ACERO; STEMMLER; VON GUNTEN, 2000; MA; GRAHAM, 2000).

Outro óxido de ferro muito utilizado, para remoção de compostos orgânicos, é a hematita. Entretanto este óxido se apresenta entre dois planos basais subsequentes, as interações de troca são negativas e os momentos magnéticos associados são paralelos, mas com sentidos opostos, caracterizando a Hematita como sendo antiferromagnética (SIQUEIRA; MARQUES JÚNIOR; PEREIRA, 2010). Neste sentido, a hematita foi utilizada, neste estudo, como material comparativo.

Já a Hematita foi utilizada, no processo oxidativo da degradação fotocatalítica do acetocloro, um herbicida eficiente usado no controle de plantas daninhas (FU et al., 2019).

Considerando-se os estudos destacados, o objetivo do presente trabalho foi verificar a adsorção e degradação, via processos oxidativos avançados da Atrazina com a Ferroxita e Hematita, na presença do campo magnético.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Os materiais utilizados nesses experimentos foram: hidróxido de sódio 5 mol L<sup>-1</sup> (Vertec Química Fina), peróxido de hidrogênio 50 %, etanol, sulfato ferroso amoniacal (Vertec Química Fina) e, ainda, foram usados na síntese da Ferroxita. Atrazina (Atrazina Atanor 50 SC-Atanor do Brasil LTDA), foi utilizada, para traçar a curva da Atrazina, enquanto o cloreto de sódio (Dinâmica química Contemporânea LTDA), ácido clorídrico (QHEMIS), Ferroxita sintetizada, etanol e água destilada foram usados na determinação do PCZ (Potencial de Carga Zero). Para a determinação da massa de Ferroxita, utilizada no experimento que determina os valores para análises de Fenton, foram utilizados Ferroxita e Atrazina, na concentração 0,05 m g L<sup>-1</sup>. Já para o experimento que determina a massa de Ferroxita, Hematita, concentrações de Atrazina e pH, para as análises de Fenton, foram utilizados Atrazina, nas concentrações 0,01 m g L<sup>-1</sup> e 0,20m g L<sup>-1</sup> enquanto Ferroxita, Hematita, Atrazina 0,01 m g L<sup>-1</sup> na análises de Fenton.

### 2.2 Síntese da Ferroxita

A síntese da Ferroxita ( $\delta$ -FeOOH) foi realizada, baseada nos estudos realizados por Pereira et al. (2011) e Pinto et al. (2012). Essa síntese consiste, essencialmente, em precipitar Fe<sup>2+</sup> solução alcoólica com NaOH seguido por oxidação rápida com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, levando diretamente ao produto  $\delta$ -FeOOH.

Adicionaram-se 31,36 g de sulfato ferroso amoniacal (Vertec Química Fina), em 200 mL de água, mantendo sob agitação e temperatura de 60°C, logo após, foram adicionados 20 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50%. Aos poucos, 100 mL de NaOH 5 mol L<sup>-1</sup> (Vertec Química Fina) foram adicionados, mantendo a temperatura em 60°C. Após agitação por mais de 30 minutos até temperatura de 60°C, esfriou-se e filtrou-se a mistura, utilizando água destilada e etanol para lavagem, secando a mistura na estufa a 60°C por 24 horas.

### **2.3 Curva-padrão da Atrazina para a determinação dos valores para as análises de Fenton**

Construiu-se uma curva-padrão da Atrazina, para a determinação dos valores mínimos e máximos que serão utilizados no teste, que determinará as condições, para as análises de Fenton e que obedeçam à Lei Lambert-Beer.

Padrões de Atrazina foram preparados em concentrações: 0,010, 0,025, 0,050, 0,100, 0,200 e 0,250  $\text{mg L}^{-1}$  e analisadas em UV/VIS espectrofotômetro (UV/VIS Spectrophotometer). Os valores de absorvância em relação à concentração encontrada para a curva de Atrazina se encontra na Tabela S1.

### **2.4 Determinação do Potencial de Carga Zero**

De acordo com Silva et al. (2010), PCZ é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. Quando o pH da solução é menor do que o PCZ do material sólido, a sua superfície ficará carregada, positivamente e, quando o pH da solução for maior do que o PCZ do material sólido, sua superfície ficará carregada negativamente.

A metodologia empregada para sua determinação é denominada “experimento dos 11 pontos (REGALBUTO; ROBLES, 2004), os quais são relacionados a valores de pH, que, neste caso, variaram de pH igual a 2 até pH 13. Neste experimento, foram usados 12 pontos para se ter maior eficiência.

Em 30 mL de NaCl  $0,01\text{mol L}^{-1}$  ajustaram-se os valores de pH de 2 a 13 com solução de HCl  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  e NaOH  $0,1\text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, em 10 mL de cada solução de pH adicionou 0,015 g de Ferroxita, mantendo sob agitação por 48 horas. Após esse tempo, mediram-se os valores de pH, traçando uma curva entre o pH inicial e a diferença entre pH inicial e pH final. Os resultados encontrados foram de acordo com a Tabela S2 e a curva de PCZ de acordo com a Figura 2.

### **2.5 Determinação da massa de Ferroxita**

Esse experimento foi realizado para se encontrar os valores mínimo e máximo da massa Ferroxita, que será utilizado no teste, que determinará as condições, para as análises de adsorção e degradação, de acordo com a redução da absorvância.

Em 20 mL de solução de Atrazina 0,05 mg L<sup>-1</sup> foram adicionados as massas de Ferroxita: 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05 g. Logo após, foram expostas ao campo magnético, nos tempos de 0, 1, 2 horas, medindo suas absorvâncias no espectrofotômetro (UV/VIS Spectrophotometer). Os resultados encontram-se na Tabela S3.

## 2.6 Determinação dos valores para as análises de Fenton por meio da remoção por adsorção

Neste experimento, os valores escolhidos foram de acordo com os extremos de cada parâmetro (concentração da Atrazina, massa da Ferroxita, massa da Hematita, pH). Neste caso, os valores da Atrazina são 0,010 mg L<sup>-1</sup> e 0,2 mg L<sup>-1</sup> que representam os limites da curva da Atrazina que obedecem à lei de Lambert –Beer para espectrofotometria. Já para a Ferroxita, os valores são 0,02 g e 0,05 g que representam, neste caso, os valores dos limites mínimo e máximo que obtiveram menor e maior adsorção. A Hematita foi escolhida como material comparativo por não apresentar propriedades magnéticas. Os valores de pH que representam os extremos da curva de PCZ foram escolhidos para os testes deste experimento.

Numa massa de 0,02 g e 0,05 g de amostras de Ferroxita e também de Hematita, foram adicionados 20mL de Atrazina, nas concentrações de 0,01mg L<sup>-1</sup> e 0,20 mg L<sup>-1</sup> nos valores de pH 5 e 11, de acordo com as Tabelas 1 e 2. Depois de transcorridos os tempos determinados que, neste experimento, foram de 0, 1,2 horas, mediu-se absorvância. Com esses valores, foi possível estipular a porcentagem de remoção por adsorção, em cada circunstância de tempo, de acordo com a equação abaixo. Esses valores encontram-se também nas Tabelas 1e 2.

$$\% \text{ redução} = \frac{(\text{Absorvância}_{\text{inicial}} - \text{Absorvância}_{\text{medida}})}{\text{Absorvância}_{\text{inicial}}} \times 100$$

## 2.7 Reação Fenton

Numa massa de Ferroxita com valor encontrado, no experimento anterior (0,05 g), adicionaram-se 20mL de Atrazina, logo após, foram adicionados volumes variados de água oxigenada 30%, que, após a exposição ao campo magnético pelo prazo de 1 hora, mediu-se o

valor da absorbância, repetindo-se o mesmo procedimento para a Hematita. Os valores encontrados estão apresentados nas Tabelas 3 e 4.

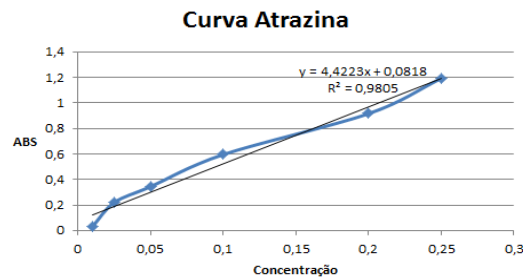


### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Avaliação das condições experimentais

Ao considerar a lei de Lambert-Beer, obtendo um  $R^2$  de 0,9805 para a curva-padrão da Atrazina (FIGURA 2), neste gráfico, é possível observar valores de Atrazina variando de 0,010 a 0,250 m g L<sup>-1</sup>. A partir desses dados, foram retirados os valores máximos e mínimos de Atrazina para a realização das etapas de adsorção e degradação.

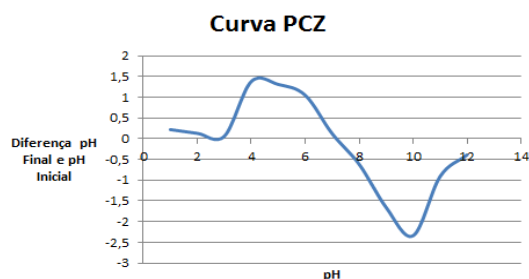
Figura 2 - Gráfico de absorvância versus concentração da Atrazina.



Fonte: Do autor (2018).

Outro importante parâmetro, para adsorção é o pH, abordando as características físico-químicas da superfície do adsorvente, pode-se determinar o potencial zeta. De fato, o potencial de carga zero permite prever a carga, na superfície do adsorvente, em função do valor e pH (SILVA et al., 2010). Neste sentido, esse parâmetro indica quando a carga está eletricamente nula na superfície. O gráfico entre o pH inicial e a diferença entre o pH inicial e final (TABELA S2 E FIGURA 3) mostra que o valor de PCZ é igual a 8.

Figura 3 - Gráfico de PCZ.



Fonte: Do autor (2018).

Experimentos, para a determinação do valor da massa da Ferroxitá, também, foram realizados. Os valores mínimos e máximos da porcentagem de remoção de atrazina por

adsorção foram escolhidos. Na Tabela S3, o valor mínimo foi encontrado, no experimento 02, com valor da Ferroxita de 0,02 g, com a porcentagem de remoção por adsorção de 25,99%. O valor máximo encontrado foi, no experimento 5, com valor da Ferroxita de 0,05 g, com a porcentagem de remoção por adsorção de 68,54 %. Este resultado demonstra que a adsorção é proporcional à massa da Ferroxita.

### **3.2 Influência do campo magnético no processo de adsorção**

No intuito de otimizar as condições para a adsorção, concentrações de Atrazina, concentrações de ferroxita, pH e tempo foram variadas. Para a Ferroxita, sem o campo magnético, o experimento 6 da Tabela 1 apresentou uma remoção por adsorção de 81,05%. Na presença do campo, a Ferroxita apresentou a maior remoção por adsorção no experimento 5 da Tabela1, apresentando maior remoção por adsorção de 85,88% . Neste experimento, a remoção por adsorção foi de 85,88% na primeira hora de análise. Se considerar-se a mesma condição de experimento, a remoção por adsorção da Ferroxita, sem o campo magnético, foi de 73,16 % em 1 hora. Ambos os experimentos foram realizados nas condições: concentração da Atrazina: 0,01 mg L<sup>-1</sup>, Ferroxita: 0,05 g e pH: 5 com campo magnético.

Agora, a Hematita, na ausência do campo magnético, apresentou menor adsorção em relação à Ferroxita na ausência do campo magnético. Enquanto a remoção por adsorção da Hematita foi de 53,18%, como descrito no experimento7 da Tabela 2, a Ferroxita apresentou uma porcentagem de remoção por adsorção de 73,16% nesta mesma condição. É importante notar que a Hematita apresenta remanência fraca e, entre dois planos basais subsequentes, as interações de troca são negativas, e os momentos magnéticos associados são paralelos, mas com sentidos opostos, caracterizando a Hematita como sendo antiferromagnética.

Na presença do campo magnético, a Hematita apresentou também menor adsorção em relação à Ferroxita. A Hematita apresentou uma adsorção de 53,49 %, de acordo com o experimento 5, na Tabela 2, mantendo praticamente o mesmo valor na ausência do campo magnético. A Ferroxita, entretanto apresentou uma porcentagem de remoção por adsorção de 85,88%, nestas mesmas condições de experimento, aumentando a porcentagem de remoção por adsorção, em relação à mesma condição de experimento, sem campo magnético, mostrando a influência do campo magnético. Este resultado pode ser racionalizado por meio da magnetização da Ferroxita por um campo magnético externo.

Tabela 1 - Valores encontrados, para a porcentagem de adsorção para Ferroxita, na presença e ausência de campo magnético, para a determinação de análises de remoção por degradação, de acordo as condições de tempo, concentração de Atrazina, massa de Ferroxita e pH estão abaixo.

<b>Condições Experimentais</b>	<b>Adsorção(%)ASC</b>	<b>Adsorção (%)ACC</b>
1-A(0,01)/F(0,02)/pH(5)/1h	39.64	56.52
2-A(0,01)/F(0,02)/pH(5)/2h	63.03	5.95
3-A(0,01)/F(0,02)/pH(11)/1h	33.83	76.70
4-A(0,01)/F(0,02)/pH(11)/2h	33.56	76.82
5-A(0,01)/F(0,05)/pH(5)/1h	73.17	85.88
6-A(0,01)/F(0,05)/pH(5)/2h	81.05	77.10
7A(0,01)/F(0,05)/pH(11)/1h	29.85	63.77
8-A(0,01)/F(0,05)/pH(11)/2h	50.39	0.00
9-A(0,2)/F(0,02)/pH(5)/1h	1.88	1.88
10-A(0,2)/F(0,02)/pH(5)/2h	3.25	3.25
11-A(0,2)/F(0,02)/pH(11)/1h	39.31	33.95
12-A(0,2)/F(0,02)/pH(11)/2h	39.31	43.06
13-A(0,2)/F(0,05)/pH(5)/1h	25.82	2.80
14-A(0,2)/F(0,05)/pH(5)/2h	52.69	2.85
15-A(0,2)/F(0,05)/pH(11)/1h	0.00	20.56
16-A(0,2)/F(0,05)/pH(11)/2h	0.00	4.98

Fonte: Do autor (2018).

Legenda: ACC-Amostra com campo magnético. ASC- Amostra sem campo magnético.

Tabela 2 - Valores encontrados, para a porcentagem de adsorção para Hematita, na presença e ausência de campo magnético, para a determinação de análises de remoção por degradação, de acordo as condições de tempo, concentração de Atrazina, massa de Hematita e pH estão abaixo.

<b>Condições Experimentais</b>	<b>Adsorção(%)ASC</b>	<b>Adsorção (%) ACC</b>
1-A(0,01)/H(0,02)/pH(5)/1h	19.24	31.34
2-A(0,01)/H(0,02)/pH(5)/2h	28.99	51.78
3-A(0,01)/H(0,02)/pH(11)/1h	29.23	0.00
4-A(0,01)/H(0,02)/pH(11)/2h	8.85	37.78
5-A(0,01)/H(0,05)/pH(5)/1h	10.96	53.49
6-A(0,01)/H(0,05)/pH(5)/2h	29.08	65.75
7-A(0,01)/H(0,05)/pH(11)/1h	53.18	29.67
8-A(0,01)/H(0,05)/pH(11)/2h	44.54	26.18
9-A(0,2)/H(0,02)/pH(5)/1h	18.06	25.90
10-A(0,2)/H(0,02)/pH(5)/2h	30.78	33.25
11-A(0,2)/H(0,02)/pH(11)/1h	0.00	10.28
12-A(0,2)/H(0,02)/pH(11)/2h	12.41	15.60
13-A(0,2)/H(0,05)/pH(5)/1h	26.07	45.87
14-A(0,2)/H(0,05)/pH(5)/2h	36.00	54.78
15-A(0,2)/H(0,05)/pH(11)/1h	9.23	0.53
16-A(0,2)/H(0,05)/pH(11)/2h	18.69	28.97

Fonte: Do autor (2018).

Legenda: ACC-Amostra com campo magnético. ASC- Amostra sem campo magnético.

### 3.3 Influência do campo magnético no processo de degradação

No intuito de otimizar as condições, para a reação de degradação, concentrações de peróxido de hidrogênio, foram variadas nas melhores condições experimentais selecionadas anteriormente. Para a experimental selecionada, em termos de (x): x = concentração de Atrazina ( $\text{mg L}^{-1}$ ), F(y): y = concentração de Ferroxita (g), pH e tempo de reação, o experimento 5 da Tabela 1, para Ferroxita e 5 da Tabela 2 para Hematita, ambas na presença do campo, cujos resultados foram obtidos os maiores valores de degradação na primeira hora de experimento. Nestes experimentos, as condições eram iguais para Ferroxita e Hematita. Ou seja, massa de ambas igual a 0,5 g, concentração da Atrazina 0,1 mg/L, pH igual a 5 na presença de campo magnético. Para ambas, também, foram realizadas reações Fenton na ausência de campo magnético como comparativo.

Para Ferroxita, a maior remoção por degradação, sem a presença do campo magnético, ocorreu no experimento 6 da Tabela 3. Neste experimento, a porcentagem de degradação foi 64,49 % , enquanto o volume de peróxido de hidrogênio foi de 1,1 mL. Na presença do campo magnético, a Ferroxita teve uma porcentagem de remoção por degradação de 87,53 % com consumo de 0,9 mL de peróxido de Hidrogênio, experimento 5 da Tabela3, demonstrando, também, que houve uma influência do campo magnético.

Já para Hematita, a maior remoção por degradação, sem o campo magnético, ocorreu no experimento 4 da Tabela 4 com 28,82%, em que o volume gasto de peróxido de hidrogênio foi de 0,7 mL. Para Hematita com campo magnético, a maior remoção por degradação ocorreu, no experimento 3 da Tabela 4 com volume de peróxido de hidrogênio gasto de 0,5 mL e 56,35 % de degradação. Estes dados demonstram a influência do campo magnético na degradação em relação à Hematita.

Nota-se que os valores foram maiores que os resultados encontrados na ausência de campo magnético. Observou-se, ainda, que os valores encontrados para Ferroxita foram maiores que os para Hematita, mostrando que houve interferência do campo magnético, no substrato a ser utilizado na adsorção e, também, na reação de degradação da Atrazina. Além da propriedade magnética que a Ferroxita apresenta, o que facilita a recuperação do material e sua possível reutilização em processos heterogêneos, este material, além disso, mostra-se mais eficiente, ao gerar radicais, no processo Fenton, uma vez que chega a remover 87% da carga orgânica do herbicida Atrazina.

Tabela 3 - Valores da porcentagem de degradação de Atrazina para Ferroxita, na presença e ausência do campo magnético, com volumes variados de peróxido de hidrogênio

<b>Condições Experimentais</b>	<b>Degradação (%) ASC</b>	<b>Degradação (%)ACC</b>
1-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.1)/1h	3.12	0.00
2-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.3)/1h	21.95	0.00
3-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.5)/1h	36.43	14.41
4-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.7)/1h	19.18	80.34
5-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.9)/1h	46.42	87.53
6-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1.1)/1h	64.49	73.88
7-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1.3)/1h	58.03	48.53
8-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1.5)/1h	30.83	64.40

Fonte: Do autor (2018).

Legenda: **ACC**- Amostra com campo magnético. **ASC**- Amostra sem campo magnético.

Tabela 4 - Valores da porcentagem de degradação de Atrazina para Hematita, na presença e ausência do campo magnético, com volumes variados de peróxido de hidrogênio.

<b>Condições Experimentais</b>	<b>Degradação (%)ASC</b>	<b>Degradação (%)ACC</b>
1-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.1)/1h	3.33	0.00
2-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.3)/1h	0.00	0.00
3-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.5)/1h	18.34	56.35
4-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.7)/1h	28.82	3.90
5-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.9)/1h	25.60	24.11
6-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1.1)/1h	23.53	15.17
7-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1.3)/1h	12.66	13.34
8-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1.5)/1h	7.86	9.87

Fonte: Do autor (2018).

## 4 CONCLUSÃO

Para a Ferroxita, na presença do campo magnético, ocorreu maior remoção por adsorção da Atrazina em relação à própria Ferroxita sem o campo. Desta forma, é importante salientar que houve influência do campo magnético, pois a adsorção foi, também maior no material magnético na presença do campo magnético do que da Hematita. A reação da Ferroxita e Hematita com Atrazina foi avaliada, por meio do processo Fenton, em que o consumo de peróxido de hidrogênio foi observado. Estes resultados mostram que o processo Fenton foi mais eficiente no material magnético, Ferroxita, na presença do campo que na Ferroxita sem o campo magnético ou da Hematita na ausência e presença do campo. Desta forma, os resultados deste estudo revelam que houve influência do campo magnético nas interações entre a Ferroxita e a Atrazina.

De acordo com os valores encontrados, nota-se que a Ferroxita, na presença de um campo magnético, apresenta melhor adsorção e degradação, podendo ser utilizado, para a retirada de matéria orgânica, mostrando ser uma promissora técnica ao tratamento de águas residuárias.

## REFERÊNCIAS

- ACERO, J. L.; STEMMLER, K.; VON GUNTEN, U. The kinetics of degradation of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: a preferential tool for water treatment. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 34, n. 4, p. 591-597, Jan. 2000.
- BAILEY, G. W.; WHITE, J. L. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. In: SYMPOSIUM BY THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. **Residue e review, the triazines herbicides**: residues of pesticides and other foreign chemicals in foods and feeds. New York: Springer Verlag, 1970. v. 32, p. 29-92.
- BARREIRO, J. C. **Study of the mechanism of oxidation of herbicide Atrazine in the presence of minerals and humic substitions in the anaerobic environment**. 2005. 151 p. Thesis (Doctorate in Exact Sciences and Earth) - Federal University of São Carlos, São Carlos, 2005.
- BESOAIN, E. **Mineralogy of soil clays**. San Jose: IICA, 1985. 1205 p.
- BRIGANTE, J. et al. **Environmental evaluation of the Mogi-Guaçu river**: results of a research with an ecosystem approach. São Carlos: Rima, 2002. 58 p.
- BRITO, J. F. et al. Adsorption of aromatic compounds under magnetic field influence. **Water, Air, & Soil Pollution**, Oxford, v. 223, n. 6, p. 3545-3551, July 2012.
- CAMPOS, M. M. C. **Study of the toxicity of two pesticides atrazine and oxyfluoride by cyanobacteria microcystis novacekii in cultivation conditions**. 2009. 93 p. Dissertation (Master in Pharmaceutical Sciences) - Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- CHAGAS, P. et al.  $\delta$ -FeOOH: a superparamagnetic material for controlled heat release under AC magnetic field. **Journal of Nanoparticle Research**, Netherlands, v. 15, n. 4, p. 1544, Mar. 2013.
- COLDEBELLA, P. et al. Moringa oleifera lam seed adsorption capacity assessment for removal of atrazine herbicide in aqueous samples. In: BRAZILIAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING, 20., 2015, Florianópolis. **Proceedings...** Florianópolis: ABEQ, 2015. v. 1, n. 2, p. 7490-7497.
- EGLER, M. **Utilizing the bentonics macroinvertebrate community of evaluation of degradation of rivers ecosystems in agricultural areas**. 2002. 147 p. Dissertation (Master in Public Health) - Oswaldo Cruz Foundation, Rio de Janeiro, 2002.
- ESSER, H. O. et al. S-triazines. In: KEARNEY, P. C.; KAUFMAN, D. D. (Ed.). **Herbicides**: chemistry, degradation and mode of action. New York: Marcel Dekker, 1985. v. 1, cap. 2, p. 129-207.
- FU, Y. et al. Photocatalytic degradation of acetochlor by  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with different morphologies in aqueous solution system. **Optik**, Munchen, v. 178, p. 36-44, Feb. 2019.

GIBSON, G.; KOIFMAN, S. Agrochemical consumption and temporal distribution of the proportion of male births in the State of Paraná, Brazil. **Pan American Journal of Public Health**, Washington, v. 24, n. 4, p. 240-247, 2008.

GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F.; ALLINSON, G. Impact of atrazine on aquatic ecosystems. **Environment International**, Oxford, v. 26, n. 7/8, p. 483-495, June 2001.

JIANG, H.; ADAMS, C. Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies. **Water Research**, Oxford, v. 40, n. 8, p. 1657-1667, May 2006.

KOCH, C. B. et al. Magnetic properties of ferrihydrite ( $\delta$ -FeOOH). **Physics and Chemistry of Minerals**, New York, v. 22, p. 333-341, 1995.

LAAT, J. et al. Comparative oxidation of atrazine acetone by  $H_2O_2/UV$ , Fe(III)/UV, Fe(III)/ $H_2O_2/UV$  and Fe(II) or Fe(III)/ $H_2O_2$ . **Chemosphere**, Oxford, v. 39, n. 15, p. 2693-2706, Dec. 1999.

MA, J.; GRAHAM, N. J. D. Degradation of atrazine by manganese-catalyzed ozonation - influence of free radicals. **Water Research**, Oxford, v. 34, n. 15, p. 3822-3828, Oct. 2000.

McBRIDE, M. B. Surface chemistry of soil minerals. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Ed.). **Minerals in soils environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. cap. 2, p. 35-88.

MEHLER, W. T.; SCHULERA, L. J.; LYDY, M. J. Examining the combined toxicity of chlorpyrifos and atrazine in aquatic species: *Lepomis macrochirus*, *Pimephales promelas* and *Chironomus tentans*. **Environmental Pollution**, Barking, v. 152, n. 2, p. 217-224, Mar. 2008.  
D'AGRELLA FILHO, M. S. **Minerais magnéticos**. São Paulo: IAG, [200-]. Disponível: <[http://www.iag.usp.br/~eder/minerais\\_magneticos.pdf](http://www.iag.usp.br/~eder/minerais_magneticos.pdf)>. Acesso em: 15 mar. 2017.

NASSERI, S. et al. Degradation of atrazine by microbial consortium in an anaerobic submerged biological filter. **Journal of Water and Health**, London, v. 12, n. 3, p. 492-503, Sept. 2014.

OZEKI, S. et al. Water-solid interactions under steady magnetic fields: magnetic-field-induced adsorption and desorption of water. **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, v. 100, n. 10, p. 4205-4212, Mar. 1996.

PEREIRA, M. C. et al. Nanostructured  $\delta$ -FeOOH: a novel photocatalyst for water splitting. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 21, n. 28, p. 10280-10282, June 2011.

PINTO, I. S. X. et al. Nanoestruturado  $\delta$ -FeOOH: um eficiente catalisador Fenton-like para a oxidação de orgânicos na água. **Applied Catalysis B. Environmental**, Amsterdam, v. 119/120, p. 175-182, 2012.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation: for application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM)**. Chicago: University of Illinois, 2004. 14 p.



SCHWERTAMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron oxides. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Ed.). **Minerais in soils environments**. Madison: Solis Science Society of America, 1989. cap. 8, p. 379-438.

SCOTT, C. et al. An enzyme-free catalyst for bioremediation of environmental contamination atrazine. **Journal of Environmental Management**, London, v. 91, n. 10, p. 2075-2078, Oct. 2010.

SILVA, F. M. et al. Adsorption of the blue textile dye from remazol r by bananeira pseudo-stem (*Musa sp.*). **Cadernos de Pesquisa**, São Luís, v. 17, n. 3, p. 71-77, set./dez. 2010.

SILVA, L. P. **Modification and immobilization of TiO<sub>2</sub> for the degradation of organic pollutants via the heterogeneous photocatalysis process**. 2007. 115 p. Dissertation (Master in Chemistry) - University of São Paulo, São Paulo, 2007.

SINGH, A. K.; KETAN, K.; SINGH, J. K. Simple and green fabrication of recyclable magnetic highly hydrophobic sorbents derived from waste orange peels for removal of oil and organic solvents from water surface. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 5, n. 5, p. 5250-5259, Oct. 2017.

SIQUEIRA, D. S.; MARQUES JÚNIOR, J.; PEREIRA, G. T. The use of landforms to predict the variability of soil and orange attributes. **Geoderma**, Amsterdam, v. 155, n. 1/2, p. 55-66, Feb. 2010.

STEIN, J. Atrazine in the water. **Mother Jones**, San Francisco, 2006. Disponível em: <[www.motherjones.com/environment](http://www.motherjones.com/environment)>. Acesso em: 15 mar. 2018.

SWAN, S. H. et al. Semen quality in relation to biomarkers of pesticide exposure. **Environmental Health Perspectives**, United States, v. 111, n. 12, p. 1478-1484, Sept. 2003.

TAVARES, T. S. et al. Soybean peroxidase immobilized on  $\delta$ -FeOOH as new magnetically recyclable biocatalyst for removal of ferulic acid. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, Berlin, v. 41, n. 1, p. 97-106, Jan. 2018.

TOLEDO, E. J. et al. Electrical field effects on dipole moment, structure and energetic of (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (2 ≤ n ≤ 15) cluster. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 915, n. 1/3, p. 170-177, Dec. 2009.

TOLEDO, E. J.; RAMALHO, T. C.; MAGRIOTIS, Z. M. Influence of magnetic field on physical-chemical properties of the liquid water: insights from experimental and theoretical models. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 888, n. 1/3, p. 409-415, Oct. 2008.

VEIGA, M. M. et al. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 11, p. 2391-2399, nov. 2006.

VENTURA, A. et al. Comparison between Fenton's classical and electrochemical systems for degradation of atrazine in acidic media. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, Berlin, v. 5, n. 1, p. 113-120, 2002.

VIEGAS, C. A. et al. Bioremediation of soils contaminated with atrazine and other s-triazine herbicides: current state and prospects. In: DANIELS, J. A. (Ed.). **Advances in environmental research**. New York: Nova Science, 2012. cap. 1, v. 6, p. 1-49.

YU, L.; ZHOU, X.; JIANG, W. Low-cost and superhydrophobic magnetic foam as an absorbent for oil and organic solvent removal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 55, n. 35, p. 9498-9506, Aug. 2016.

## APÊNDICE A - MATERIAL SUPLEMENTAR

**Tabela S1.** Valores da absorvância em relação à concentração encontrada para a curva de Atrazina.

Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Absorvância
0,010	0,032
0,025	0,220
0,050	0,344
0,100	0,595
0,200	0,916
0,250	1,192

**Tabela S2.** Valores do pH Inicial, Final e sua diferença.

pH inicial	pH final	pH Final-pH Inicial
2	2,22	0,22
3	3,13	0,13
4	4,06	0,06
5	6,38	1,38
6	7,31	1,31
7	8,05	1,05
8	8,12	0,12
9	8,38	-0,62
10	8,34	-1,66
11	8,66	-2,34
12	11,09	-0,91
13	12,61	-0,39

**Tabela S3.** Valores da porcentagem de redução da absorção, para encontrar a melhor massa de Ferroxita, para a determinação dos valores da análises de Fenton, de acordo com a remoção por adsorção, nas condições de tempo, concentração da Atrazina e massa de Ferroxita na presença do campo magnético .

Condições Experimentais	Leitura da Amostra com Campo	% Redução
1-A(0,05)/F(0,01)/0	0.122	-
1-A(0,05)/F(0,01)/1h	0.046	62.29
1-A(0,05)/F(0,01)/2h	0.031	74.59
2-A(0,05)/F(0,02)/0	0.504	-
2-A(0,05)/F(0,02)/1h	0.373	25.99
2-A(0,05)/F(0,02)/2h	0.383	24.00
3-A(0,05)/F(0,03)/0	0.202	-
3-A(0,05)/F(0,03)/1h	0.092	54.45
3-A(0,05)/F(0,03)/2h	0.069	65.84
4-A(0,05)/F(0,04)/0	0.329	-
4-A(0,05)/F(0,04)/1h	0.144	56.23
4-A(0,05)/F(0,04)/2h	0.151	54.10
5-A(0,05)/F(0,05)/0	0.461	-
5-A(0,05)/F(0,05)/1h	0.145	68.54
5-A(0,05)/F(0,05)/2h	0.101	78.09

A(x): x = concentração de Atrazina ( $\text{mg L}^{-1}$ ). F(y): y = concentração de Ferroxita (g)