

LUIZA LACERDA MARTINS FONTES

**DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA POR
ALUMÍNIO DE VALÊNCIA ZERO (Al(vz))**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2017

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

F682d
2017
Fontes, Luiza Lacerda Martins, 1991-
Degradação de agrotóxicos em água por Alumínio de
valência zero (Al(vz)) / Luiza Lacerda Martins Fontes. – Viçosa,
MG, 2017.
xiv, 63f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Antônio Augusto Neves.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.59-63.

1. Descontaminação ambiental. 2. Águas contaminadas.
3. Poluentes orgânicos. 4. Processos redutivos. I. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Química. Programa de
Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22 ed. 632.954

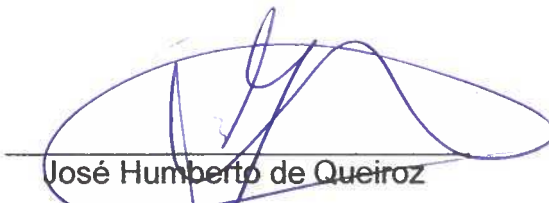
LUIZA LACERDA MARTINS FONTES

DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ÁGUA POR ALUMÍNIO DE VALÊNCIA ZERO (Al(vz))

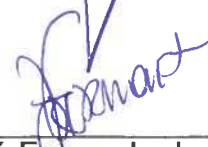
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

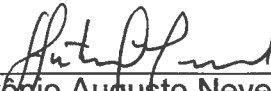
APROVADA: 04 de agosto de 2017.


Efraim Lázaro Reis


José Humberto de Queiroz


Maria Eliana L. Ribeiro de Queiroz
(Coorientadora)


André Fernando de Oliveira
(Coorientador)


Antônio Augusto Neves
(Orientador)

*A Deus,
A minha mãe Alzira
Aos meus irmãos
Ao Heitor*

Com muito amor, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me dar forças para tornar tudo isto possível, através do seu amor incondicional e sua presença constante em minha vida.

À minha mãe, Maria Alzira, pelas orações, amor, dedicação e por sempre acreditar em mim.

À minha família, em especial meu padrinho Charles, minha avó Elza e meus irmãos Laura e Mateus, pelo apoio e alegria dos momentos compartilhados.

Ao Heitor, pelo amor, respeito e paciência durante todos estes anos. Obrigada por estar sempre presente, mesmo que distante.

À Tatiana, minha “gêmea”, por ter sido minha companhia diária, obrigada pelo acolhimento e pelos momentos felizes.

À Raquel, minha companheira nesta guerra, por toda palavra amiga, sabedoria, dicas e amizade.

Ao meu orientador Antônio Augusto, pela confiança, amizade, incentivo e orientação.

Aos professores Maria Eliana e André Fernando, pela dedicação, amizade e por todos os conhecimentos compartilhados.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, pela oportunidade de realização do curso.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudo.

A todos os amigos do LAQUA, por serem minha família em Viçosa. Em especial, à Malu, Carol, Ariany, Thais L., Laurence, Cris, Liany e Rafael.

A todos os meus poucos, mas melhores amigos, agradeço imensamente por todo o apoio, carinho e amizade. Minha eterna gratidão a todos!

BIOGRAFIA

LUIZA LACERDA MARTINS FONTES, filha de Maria Alzira Lacerda Martins e Paulo César Gonçalves Fontes, nasceu na cidade de Belo Horizonte, Minas Gerais, em 28 de dezembro de 1991.

Em março de 2010 iniciou o curso de Química pela Universidade Federal de Viçosa – *Campus* Rio Paranaíba. Em junho de 2013 iniciou o estágio supervisionado na empresa de papel e celulose – CENIBRA, em Ipatinga, Minas Gerais, finalizando-o em junho de 2014.

Em agosto de 2014 prosseguiu com o curso de Química pela Universidade Federal de Viçosa – *Campus* Viçosa, diplomando-se como bacharela em 07 de agosto de 2015.

No mesmo mês e ano, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Agroquímica da Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa – Minas Gerais, em nível de mestrado, submetendo-se à defesa de sua dissertação em 04 de agosto de 2017.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1 Agrotóxicos.....	5
3.2 Organofosforados.....	5
3.3 Outras classes de agrotóxicos	6
3.4 Métodos de degradação de compostos orgânicos	8
3.5 Alumínio de valência zero (Al(vz)).....	9
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
4.1 Reagentes e soluções.....	13
4.2 Procedimentos experimentais	13
4.2.1 Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME)	13
4.2.2 Instrumentação e condições cromatográficas	14
4.2.3 Sistema reacional para degradação da parationa metílica da água por Al(vz). 15	
4.2.4 Ativação da placa de Al(vz) em H ₂ SO ₄ 2,5 mol/L	16
4.2.5 Ensaio de degradação da parationa metílica utilizando placa de alumínio Al(vz) pré-ativada	17
4.2.6 Liberação de alumínio (Al ³⁺) durante o processo de degradação da parationa metílica por Al(vz).....	19
4.2.7 Degradação do "pool" de agrotóxicos por Al(vz)/H ⁺ /Fe ³⁺	19
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
5.1 Validação do método DLLME/GC-FID	20
5.2 Efeito do tempo de ativação da placa de alumínio	22

5.2	Efeito do pH na degradação da parationa metílica por Al(vz)	23
5.2.1	Estudo da cinética de degradação da parationa metílica	27
5.3	Efeito da temperatura na degradação da parationa metílica por Al(vz).....	31
5.4	Estudo do mecanismo de degradação da parationa metílica em água por Al(vz)/H ⁺	38
5.4.1	Efeito da oxigenação/desoxigenação na degradação da parationa metílica por Al(vz)	39
5.4.2	Efeito da concentração do peróxido de hidrogênio	41
5.4.3	Efeito da adição dos íons Fe ²⁺ e Fe ³⁺ na degradação da parationa metílica por Al(vz)	44
5.5	Degradação de um “pool” de agrotóxicos por Al(vz) na presença de íons Fe ³⁺ . 51	
5.6	Liberação de Al ³⁺ em solução	53
6	CONCLUSÕES	55
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	56
	Identificação do produto de degradação da parationa metílica	57
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural da parationa metílica.	6
Figura 2: Estruturas químicas dos agrotóxicos (A) atrazina; (B) azoxistrobina e (C) flutriafol.....	7
Figura 3: Diagrama esquemático do mecanismo de reação para geração de radicais $\cdot\text{OH}$ "in situ" pelo sistema $\text{Al}(\text{vz})/\text{H}^+/\text{ar}$	10
Figura 4: Distribuição de espécies do Al^{3+} em função do pH.	12
Figura 5: Montagem do sistema reacional para a degradação da parationa metílica da água utilizando a placa de $\text{Al}(\text{vz})$. (1) solução aquosa do agrotóxico 1 mg/L; (2) placa de $\text{Al}(\text{vz})$; (3) agitador magnético; (4) pHmetro.	15
Figura 6: Efeito do tempo de ativação da placa de $\text{Al}(\text{vz})$ na degradação da parationa metílica em água. Condições: massa da placa ($\text{Al}(\text{vz})$) \approx 20 g; 25 °C; C_{inicial} (parationa metílica)= 1 mg/L; volume de solução= 500 mL; pH= 1,5.	22
Figura 7: Efeito do pH na degradação da parationa metílica da água por $\text{Al}(\text{vz})$. Condições: massa da placa de $\text{Al}(\text{vz})$ \approx 20 g; 25 °C; C_{inicial} (parationa metílica)= 1 mg/L; volume de solução= 500 mL; pH= 1,5; 2,5; 4,0; 7,0; 9,0 e 12,0.	24
Figura 8: Porcentagens de degradação da parationa metílica por $\text{Al}(\text{vz})$ em diferentes valores de pH após 90 min de reação. Condições: massa da placa de $\text{Al}(\text{vz})$ \approx 20 g; 25 °C; C_{inicial} (parationa metílica)= 1 mg/L; volume de solução= 500 mL; pH= 1,5; 2,5; 4,0; 7,0; 9,0 e 12,0.	26
Figura 9: Porcentagens de degradação da parationa metílica após 180 min para o sistema A) na presença do $\text{Al}(\text{vz})$ em pH 1,5; B) na ausência do $\text{Al}(\text{vz})$ em pH 1,5; C) na presença do $\text{Al}(\text{vz})$ em pH 12; D) na ausência do $\text{Al}(\text{vz})$ em pH 12.	27
Figura 10: Esquema representativo mostrando os parâmetros da equação de Boltzmann (Adaptado de Leite, 2010).	29
Figura 11: (A) Cinética de degradação da parationa metílica em pH 1,5 ajustada aos modelos de Boltzmann e pseudo 1ª ordem; e seus respectivos resíduos. (B) Cinética de degradação da parationa metílica em pH 12,0 ajustada aos modelos de Boltzmann e pseudo 1ª ordem; e seus respectivos resíduos.	30
Figura 12: Efeito da temperatura na degradação da parationa metílica em pH 1,5. (A) Ajustes do modelo de pseudo 1ª ordem nas diferentes temperaturas avaliadas; e seus	

respectivos resíduos. (B) Ajustes do modelo de Boltzmann nas diferentes temperaturas; e seus respectivos resíduos.....	32
Figura 13: Efeito da temperatura na degradação da parationa metílica em pH 12. (A) Ajustes do modelo de pseudo 1ª ordem nas diferentes temperaturas avaliadas; e seus respectivos resíduos. (B) Ajustes do modelo de Boltzmann nas diferentes temperaturas; e seus respectivos resíduos.....	35
Figura 14: Gráfico de Arrhenius para o efeito da temperatura na degradação da parationa metílica por Al(vz) em pH (A) 1,5 e (B) 12,0.....	37
Figura 15: Efeito da oxigenação/desoxigenação do sistema na degradação da parationa metílica por Al(vz). Condições: massa Al(vz)≈ 20 g; 25 °C; C _{inicial} (parationa metílica)= 1 mg/L; volume de solução= 500 mL; pH= 1,5; tempo de borbulhamento= 60 min.	40
Figura 16: Efeito da adição de H ₂ O ₂ na degradação da parationa metílica da água. Condições: (▪) sistema contendo o Al(vz) e 10 mmol/L de H ₂ O ₂ ; (•) sistema contendo o Al(vz) e 20 mmol/L de H ₂ O ₂ ; (▲) sistema contendo o Al(vz) e sem a presença do H ₂ O ₂ e (▼) sistema sem a presença do Al(vz) e contendo 20 mmol/L de H ₂ O ₂ ; pH 1,5; 25 °C; C _{inicial} (parationa)= 1 mg/L; volume de solução: 500 mL; massa da placa de Al(vz)≈ 20 g.	42
Figura 17: Efeito da adição de (A) íons Fe ²⁺ e (B) íons Fe ³⁺ em diferentes concentrações na presença e ausência da placa de Al(vz). Condições: massa Al(vz)≈ 20 g; 25 °C; C _{inicial} (parationa metílica)= 1 mg/L; volume de solução= 500 mL; pH= 1,5; concentrações dos íons Fe ²⁺ e Fe ³⁺ = 0, 10 e 100 µmol/L.....	45
Figura 18: Ajuste do modelo de pseudo 1ª ordem aos dados do efeito da adição de (A) Fe ²⁺ e (B) Fe ³⁺ na degradação da parationa metílica por Al(vz) e seus respectivos resíduos.....	46
Figura 19: Constantes de velocidade (min ⁻¹) para cada concentração estudada dos íons Fe ²⁺ e Fe ³⁺	47
Figura 20: Comparação dos tempos de 40, 60, 120 e 180 min de reação na adição de Fe ²⁺ e Fe ³⁺ 100 µmol/L no sistema de degradação da parationa metílica por Al(vz). Condições: massa Al(vz)≈ 20 g; 25° C; C _{inicial} (parationa metílica)= 1 mg/L; volume de solução= 500 mL; pH= 1,5.	49

Figura 21: Degradação simultânea de um "pool" de agrotóxicos utilizando o sistema: Al(vz)/H ⁺ /Fe ³⁺ . Condições: massa Al(vz) ≈ 20 g; C _{inicial} (agrotóxicos) = 1mg/L; pH= 1,5; 25 °C; C _{inicial} (Fe ³⁺)= 100 μmol/L.	51
Figura 22: Cromatogramas obtidos nos ensaios de degradação do "pool" de agrotóxicos (pH 1,5; 25 °C e C _{inicial} (agrotóxicos)= 1 mg/L). Compostos: 1) Atrazina (t _r = 3,7 min); 2) Parationa metílica (t _r = 4,3 min); 3) Flutriafol (t _r = 5,2 min) e 4) Azoxistrobina (t _r = 9,0 min). Cromatogramas: a) Sem a presença do Al(vz) (0 min); b) após 60 min de reação; c) 120 min; d) 180 min; e) 240 min; f) 300 min de reação.	52
Figura 23: Liberação de Al ³⁺ durante o processo de degradação da parationa metílica da água por Al(vz). (A) pH 1,5 e (B) pH 12,0. Condições: massa Al(vz)≈ 20 g; 25 °C; C _{inicial} (parationa metílica)= 1 mg/L; volume de solução= 500 mL.	53
Figura 24: Comportamento do potencial eletroquímico e da concentração analítica do Al ³⁺ . (A) meio ácido – pH 1,5 e (B) meio básico – pH 12,0.....	56
Figura 25: Cromatograma dos extratos obtidos por GC/FID/DLLME. (a) tempo de reação: 0 min; (b) tempo de reação: 60 min. Condições: massa Al(vz) ≈ 20 g; C _{inicial} (parationa metílica)= 1mg/L; pH= 1,5; 25 °C.	58
Figura 26: Espectros de massa obtidos pelas análises de GC-MS. A) espectro de massa da parationa metílica e sua estrutura química; B) espectro de massa do produto de degradação da parationa metílica observado no cromatograma por GC-FID com tempo de retenção em 3,6 min.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Semi-reações e potenciais-padrão de redução de alguns metais.	9
Tabela 2: Parâmetros de validação: precisão (CV) e exatidão (%E) do método DLLME-GC/FID.	20
Tabela 3: Parâmetros de validação analítica obtidos pelo método DLLME-GC/FID.	21
Tabela 4: Funções sigmoide e de pseudo 1ª ordem avaliadas para a cinética de degradação da parationa metílica por Al(vz).	28
Tabela 5: Coeficientes de determinação (R^2) de cada modelo, valores das constantes de velocidade (k) do modelo de pseudo 1ª ordem e valores de x_0 e dx do modelo de Boltzmann para cada temperatura avaliada em pH= 1,5.	33
Tabela 6: Coeficientes de determinação (R^2) de cada modelo, valores das constantes de velocidade (k) do modelo de pseudo 1ª ordem e valores de x_0 e dx do modelo de Boltzmann para cada temperatura avaliada em pH= 12.	36
Tabela 7: Parâmetros: R^2 , ΔH^* e ΔS^* obtidos pelo gráfico de Arrhenius em pH 1,5 e 12,0.	37
Tabela 8: Parâmetros obtidos pelo ajuste de pseudo 1ª ordem para os ensaios do efeito da adição de íons Fe^{2+} e Fe^{3+}	47

RESUMO

FONTES, Luiza Lacerda Martins, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2017. **Degradação de agrotóxicos em água por alumínio de valência zero (Al(vz))**. Orientador: Antônio Augusto Neves. Coorientadores: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz e André Fernando de Oliveira.

É frequente a utilização de agrotóxicos na agricultura para controlar as pragas e manter a qualidade dos produtos. Entretanto, o uso abusivo destes compostos pode trazer problemas para a população e o meio ambiente. Por consequência, técnicas baseadas na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (Processos Oxidativos Avançados - POA's), pelo sistema $\text{Al(vz)/H}^+/\text{ar}$, vêm sendo investigada nos últimos anos com o objetivo de degradar compostos orgânicos responsáveis pela contaminação da água. Diante disso, neste trabalho, buscou-se avaliar a capacidade de uma placa de alumínio (Al(vz)) para a degradação de agrotóxicos em água. O estudo dos parâmetros que influenciam no mecanismo de degradação foi realizado utilizando-se como composto modelo o agrotóxico parationa metílica. Foram avaliados os efeitos dos seguintes parâmetros: tempo de ativação da placa de Al(vz) por lavagem ácida, pH e temperatura, oxigenação/desoxigenação da solução, adição de H_2O_2 e de catalisadores Fe^{2+} e Fe^{3+} no sistema reacional. Os resultados obtidos mostraram que em valores baixos de pH (pH 1,5), 97% da parationa metílica foi degradada após 3 horas de reação. Já em meio fortemente alcalino (pH 12,0), com apenas 60 min de reação, 100% de degradação foi alcançada a 25 °C. A temperatura da solução também influenciou diretamente na cinética de degradação da parationa metílica, uma vez que temperaturas elevadas (55 °C) necessitaram de menores tempos para a completa degradação da parationa metílica. A oxigenação/desoxigenação da solução não teve influência na degradação do agrotóxico, uma vez que as constantes cinéticas de degradação foram próximas em todos os sistemas estudados. Entretanto, a adição do agente oxidante H_2O_2 no meio reacional nas concentrações de 10 e 20 mmol/L influenciaram de forma negativa a cinética de degradação, indicando que possivelmente não houve a formação de radicais $\cdot\text{OH}$ *in situ*. Já a adição de Fe^{2+} e Fe^{3+} nas concentrações de 100 $\mu\text{mol/L}$ catalisaram a degradação da parationa metílica, sendo o Fe^{2+} mais eficiente do que o Fe^{3+} (constante de velocidade $k = 0,0377$ e $0,0275 \text{ min}^{-1}$, respectivamente). As cinéticas de degradação foram estudadas

seguindo o modelo de pseudo 1ª ordem. O processo de degradação otimizado foi aplicado para outros agrotóxicos de diferentes classes (atrazina, parationa metílica, flutriafol e azoxistrobina). Todos os agrotóxicos tiveram porcentagens de degradação entre 88% e 100% após 300 min de reação. Durante os ensaios de degradação, observou-se que a placa de Al(vz) sofria o processo de corrosão em meio ácido e básico. As concentrações encontradas de Al^{3+} em pH 1,5 e 12 foram de aproximadamente 10 mg/L e 1,6 g/L, respectivamente. Portanto, diante do exposto, o sistema Al(vz)/H⁺/ar mostrou-se prático e eficiente para a degradação de agrotóxicos em água.

ABSTRACT

FONTES, Luiza Lacerda Martins, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2017. **Degradation of pesticides from water by zero-valent aluminum (Al(vz))**. Adviser: Antônio Augusto Neves. Co-advisers: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz and André Fernando de Oliveira.

Agrochemicals are often used in agriculture to control pests and to maintain the products qualities. However, abuse of these compounds can cause problems for the population and environment. Therefore, techniques based on generation of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) (Advanced Oxidative Processes - AOPs) by Al(zv)/ H^+ / air system have been investigated in recent years objectifying degrading organic compounds, which are responsible for water contamination. The aim of this work was to evaluate the capacity of an aluminum plate (Al(zv)) for the pesticides degradation in water. The study of the parameters that influence the mechanism of degradation was carried out using the agrochemical methyl parathion as model. The following parameters effects was evaluated: Al(zv) plate activation time by acid washing, pH and temperature, oxygenation/deoxygenation of the solution, addition of H_2O_2 , Fe^{2+} and Fe^{3+} catalysts in the reaction system. The results showed that at low pH values (pH 1.5), 97% of the methyl parathion was degraded after 3 hours of reaction. At strongly alkaline medium (pH 12.0), with only 60 min of reaction, 100% of degradation was reached at 25 °C. The temperature of the solution also directly influenced the degradation kinetics of methyl parathion, since high temperatures (55 °C) required shorter times for the complete degradation of the agrochemical. The oxygenation/deoxygenation of the solution had no influence on the degradation of the pesticide, since the degradation kinetics constants were close in all systems studied. However, the addition of the H_2O_2 oxidizing agent in the reaction medium at concentrations of 10 and 20 mmol/L had a negative influence on degradation kinetics, indicating that maybe no $\cdot\text{OH}$ *in situ* was generated. On the other hand, 100 $\mu\text{mol/L}$ Fe^{2+} and Fe^{3+} catalyzed the degradation of methyl parathion, with Fe^{2+} being more efficient than Fe^{3+} (constant velocity $k = 0.0377$ and 0.0275 min^{-1} , respectively). The kinetics of degradation were studied following the pseudo first order model. The optimized degradation process was applied to other agrochemicals of different classes (atrazine, methyl parathion, flutriafol and azoxystrobin). All agrochemicals had percentages of degradation between 88% and

100% after 300 min of reaction. During the degradation tests, the Al(zv) plate was observed to undergo acid and basic corrosion. The concentrations found of Al³⁺ at pH 1.5 and 12 were approximately 10 mg/L and 1.6 g/L, respectively. Therefore, in view of the above, the Al (zv)/H⁺/air system proved to be practical and efficient for the degradation of pesticides in water

1 INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos foram introduzidos na agricultura e pecuária com a finalidade de erradicar ou controlar pragas, de modo a preservar a produtividade e atender às crescentes necessidades da população. Entretanto, o uso constante e abusivo destes agrotóxicos pode trazer efeitos negativos sobre a população, além de representar uma das principais fontes de poluição do solo, subsolo e corpos de água doce (PEREIRA & FREIRE, 2005).

Dentre os agrotóxicos mais utilizados na agricultura, estão os organofosforados, utilizados como inseticidas desde a década de 1970. Essa classe de agrotóxicos, além de ser bastante eficiente no controle de pragas, possui um curto tempo de meia vida, representando um avanço frente aos agrotóxicos organoclorados (ANVISA, 2017a). Porém, apesar de sua baixa persistência, os organofosforados apresentam elevado efeito tóxico para os seres humanos e mamíferos, pois inibem a ação da enzima acetilcolinesterase e afetam o sistema nervoso dos seres vivos.

Em 2012, Jurado e colaboradores verificaram a presença de diversos agrotóxicos em lençóis freáticos na Espanha. Dentre eles, estavam a parationa metílica e o herbicida atrazina, detectados em concentrações acima de 400 ng/L. Em outro estudo realizado por Velasco e colaboradores, (2014), foi detectada a presença de parationa metílica em 62,5% das amostras de solo analisadas, com concentrações em torno de 47,48 µg/kg.

Diante do exposto, e de outras constatações de contaminação de água, diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos no sentido de otimizar e melhorar os tratamentos convencionais de água e de efluentes. Os tratamentos mais utilizados pelas indústrias são baseados em processos físico-químicos, como por exemplo, adsorção, coagulação e precipitação (Fierro *et al.*, 2008; Ormad *et al.*, 2008) ou em processos biológicos (KUNZ *et al.*, 2002; LOPES, 2008; DERBALAH *et al.*, 2013).

Entretanto, grande parte destes processos não são eficientes em degradar/mineralizar contaminantes orgânicos e, por isso, apresentam algumas desvantagens quanto ao seu uso. Apesar dos processos biológicos serem eficientes, geralmente eles requerem muito tempo para que ocorra a completa mineralização do composto. Derbalah e colaboradores, (2013) quando avaliaram a eficiência de remoção do organofosforado clorpirifós por biorremediação conseguiram alcançar

100% de remoção deste composto. Porém, o tempo de tratamento foi bastante longo, cerca de 23 dias.

Dessa forma, processos químicos, como os Processos Oxidativos Avançados (POA's) vêm sendo estudados como processos alternativos e mais eficientes para o tratamento de efluentes (BASTOS, 2012; PIMENTA, *et al.*, 2017; REZENDE *et al.*, 2017). Estes processos são baseados na geração de radicais altamente reativos, capazes de promover a degradação de uma gama de compostos orgânicos (EVGENIDOU *et al.*, 2007).

Dentre os processos oxidativos descritos na literatura, em 2009 foi proposto por Bokare & Choi um sistema constituído por alumínio de valência zero/meio ácido/ar atmosférico ($Al(vz)/H^+/air$) para a geração de radicais $\cdot OH$ *in situ*. Este metal, que possui potencial de redução de $E^{\circ} = -1,66$ V, muito menor que o do ferro ($E^{\circ} = -0,44$ V), é capaz de reduzir espécies de oxigênio molecular, levando a geração de peróxido de hidrogênio *in situ* e conseqüentemente, levar à formação dos radicais $\cdot OH$.

Trabalhos recentes relatam a degradação de contaminantes orgânicos presentes em água utilizando o sistema $Al(vz)/H^+/air$. Zhang e colaboradores, (2012) alcançaram 99% de remoção do composto acetoaminofeno em solução aquosa (2 mg/L e pH 1,5), após 16 horas de tratamento. Em outro estudo, Cheng e colaboradores (2015) avaliaram a remoção de fenol em água, também em meio ácido. Em três horas de reação, a concentração deste composto reduziu de 20 mg/L para 0,3 mg/L, através do sistema $Al(vz)/H^+/air$.

Diante do exposto, considerando que os estudos de degradação de compostos orgânicos por $Al(vz)$ vêm crescendo ao longo dos anos e apresentando excelentes resultados, neste trabalho foi investigado a degradação do agrotóxico parationa metílica em água por processos envolvendo o $Al(vz)$. Este agrotóxico foi utilizado como composto modelo para o estudo do mecanismo de degradação e, em seguida, o método foi aplicado na degradação simultânea de um "pool" de agrotóxicos de diferentes classes (herbicidas, fungicidas e inseticidas).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a capacidade do alumínio de valência zero (Al(vz)), na forma de placa, em degradar agrotóxicos em água.

2.2 Objetivos específicos

- Validar o método analítico para a determinação de agrotóxicos em água pela microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) e cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização em chama (GC/FID);
- Avaliar os efeitos do tempo de ativação da placa pela lavagem ácida, do pH e da temperatura da solução na degradação da parationa metílica;
- Avaliar o efeito da oxigenação/desoxigenação da solução na degradação da parationa metílica;
- Avaliar o efeito da adição dos catalisadores, como peróxido de hidrogênio, íons Fe^{2+} e íons Fe^{3+} , na degradação da parationa metílica;
- Identificar os metabólitos intermediários formados no processo de degradação do agrotóxico parationa metílica;
- Aplicar as melhores condições para a degradação/remoção dos agrotóxicos: atrazina, flutriafol e azoxistrobina.

3 REVISÃO DE LITERATURA

A água é um dos recursos naturais mais importantes na Terra, sendo indispensável para a sobrevivência de todos os seres vivos do planeta. As principais fontes de água doce representam juntas apenas 2,7% da quantidade total, sendo apenas 0,01% a quantidade de água potável disponível. Apesar do Brasil possuir cerca de 12% da quantidade total de água doce do mundo, ainda existem problemas de má distribuição e má conservação da qualidade deste recurso hídrico, interferindo, portanto, na disponibilidade de água potável para a população (PEREIRA & FREIRE, 2005). Neste cenário, os impactos ambientais causados pela contaminação dos recursos hídricos passam a ser uma ameaça à qualidade de vida dos seres vivos. Uma das formas mais comuns de contaminação ambiental no Brasil é através da pulverização aérea de agrotóxicos nas lavouras, prática que vêm sendo discutida e questionada pela legislação brasileira, devido aos consideráveis danos causados ao meio ambiente (FERREIRA, 2014).

Em 1995, Pimentel já apresentava em seu estudo que grandes quantidades dos agrotóxicos aplicados nas culturas eram perdidas durante os processos de pulverização, causando problemas de contaminação do solo, água e atmosfera. Este autor exemplifica este fato relatando que a “deriva decorrente” da pulverização aérea de agrotóxicos já atingiu distâncias de até 32 quilômetros da área de aplicação.

Além disso, a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa, confirmou através de estudos que a prática de pulverização de agrotóxicos utilizando-se aviões pode ser perigosa tanto para o meio ambiente, quanto para os seres vivos. De acordo com a empresa, apenas 32% dos agrotóxicos pulverizados são retidos nas plantações e cerca de 49% vão para o solo e 19% vão pelo ar para áreas vizinhas, podendo ser carregados pela chuva até algum curso d’água, ou, dependendo das suas propriedades físico-químicas, podem ser lixiviados para o lençol freático (CHAIM, 2004).

3.1 Agrotóxicos

Desde a década de 1960, a partir da Revolução Verde, as práticas de utilização intensiva de agrotóxicos na agricultura vêm garantindo o aumento da produtividade através do controle de pragas, além de fornecer também produtos de melhor qualidade (ALBERGONI & PELAEZ, 2007). Entretanto, foi a partir desta década que os efeitos nocivos do uso intensivo de agrotóxicos começaram a ser observados, devido aos problemas causados por intoxicação humana e animal, além da contaminação do solo, da água e do surgimento de pragas ainda mais resistentes aos agrotóxicos (PIMENTEL 1995).

3.2 Organofosforados

Os agrotóxicos organofosforados são ésteres fosfóricos compostos por um átomo de fósforo pentavalente, sendo derivado do ácido fosfórico, tiosfosfórico ou ditiosfosfórico. Eles foram introduzidos na agricultura com o objetivo de serem substituintes dos organoclorados, já que estes compostos possuem toxicidade mais elevada e são mais persistentes no meio ambiente. No entanto, apesar de sua baixa persistência, os organofosforados também são tóxicos para os seres vivos (OPAS/OMS, 1997; GALLOWAY & HANDY, 2003).

Cocker e colaboradores (2002) mostraram que a toxicidade destes compostos está relacionada com as suas características estruturais. Em geral, os organofosforados apresentam ligações entre enxofre e fósforo (P=S), mas podem ser biotransformados à "P=O" quando absorvidos no organismo. Essas ligações P=O em sua estrutura molecular possibilitam o aumento das interações irreversíveis entre o composto e a enzima acetilcolinesterase (COCKER *et al.*, 2002). Essa enzima é a responsável por controlar os níveis do neurotransmissor acetilcolina, presente no sistema nervoso de insetos e mamíferos e relacionado à indução e transmissão de impulsos nervosos pelo corpo (ŠT'ASTNÝ *et al.*, 2016).

Essa classe é a responsável pelo maior número de intoxicações por agrotóxicos no Brasil. Os principais sintomas de intoxicação por organofosforados são sudorese,

espasmos, taquicardia, cefaleias, insônia, vômito e convulsões. São exemplos deste grupo químico os agrotóxicos clorpirifós, metamidofós, malationa, diazinona e parationa metílica (OPAS/OMS, 1997).

A parationa metílica (O,O-dimetil O-4-nitrofenil fosforotioato) é um organofosforado utilizado como inseticida e acaricida no cultivo de diversos tipos de grãos, frutas e vegetais. Ele pertence à classificação toxicológica I (extremamente tóxico), com valor máximo permitido (VMP) de 9 µg/L em água (ANVISA, 2017b; BRASIL, 2011). Na Figura 1 está representada a fórmula estrutural desse composto.

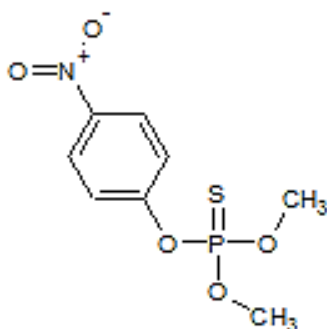


Figura 1: Fórmula estrutural da parationa metílica.

Para o monitoramento da toxicidade de alguns agrotóxicos no país, a Anvisa deu início à reavaliação toxicológica de 14 princípios ativos, dentre eles a parationa metílica, cuja comercialização no Brasil já está proibida desde junho de 2016 (ANVISA, 2017c). Apesar de sua proibição, a parationa metílica ainda continua sendo alvo de estudos, pois resíduos deste agrotóxico podem ser encontrados no ambiente (MENEZES FILHO *et al.*, 2010) e, além disso, é frequente a comercialização clandestina de agrotóxicos não autorizados nas lavouras (PARA/ANVISA, 2016).

3.3 Outras classes de agrotóxicos

A atrazina (6-cloro-N-etil-N'-(propan-2-il)-1,3,5-triazina-2,4-diamina) é um herbicida do grupo químico triazina, amplamente utilizado nas culturas de milho, cana-de-açúcar e abacaxi, pertencendo à classificação toxicológica III (moderadamente tóxico) (ANVISA, 2017b). Embora a atrazina tenha sido banida em alguns países europeus, no Brasil ela ainda é comercializada, e por esta razão, pode ser detectada

em águas superficiais e potável devido à sua persistência no meio ambiente, além da alta capacidade de lixiviação e sua utilização em larga escala (KHAN *et al.*, 2015).

O fungicida azoxistrobina (metil (2E)-2-[[6-(2-cianofenoxi)pirimidin-4-il]oxi}fenil)-3-metoxiprop-2-enoato) é um agrotóxico do grupo químico estrobilurina, pertencendo à classificação toxicológica III. É um fungicida de aplicação foliar em culturas de diversos tipos de grãos, legumes e frutas, como arroz, abóbora, cenoura, goiaba e manga (ANVISA, 2017b). Apesar deste composto ser considerado de baixa toxicidade para seres humanos, ele é considerado altamente tóxico para organismos aquáticos (RODRIGUES, *et al.*, 2013). Por isso, é importante o monitoramento constante dos níveis deste agrotóxico em matrizes aquosas.

Flutriafol (1-(2-fluorofenil)-1-(4-fluorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)etanol) é um fungicida do grupo triazol, altamente persistente em solo e água. Pertence à classificação toxicológica III, sendo utilizado na aplicação foliar em culturas de aveia, banana, soja e trigo (ANVISA, 2017b). Devido ao seu alto poder fungicida, o flutriafol é amplamente utilizado para o controle de uma grande quantidade de doenças que afetam diversas culturas. Apesar de sua eficiência, a utilização constante deste composto resulta em sérios riscos ecológicos para humanos e organismos aquáticos (GHAUCH, 2008).

Na Figura 2 estão representadas as estruturas químicas dos três agrotóxicos: atrazina, azoxistrobina e flutriafol.

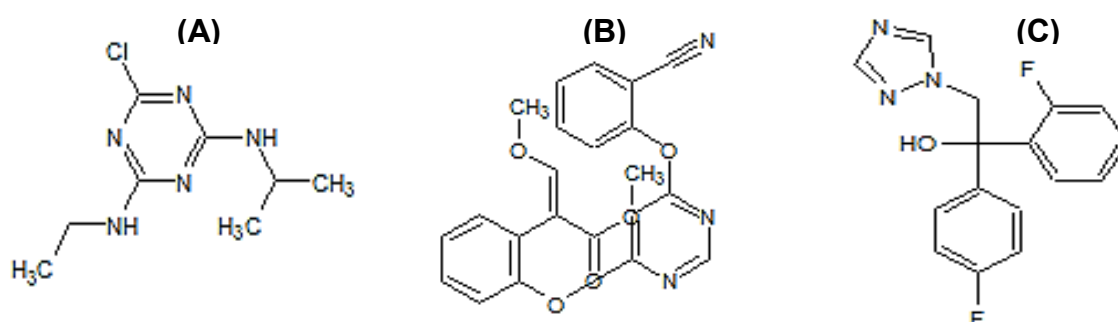


Figura 2: Estruturas químicas dos agrotóxicos (A) atrazina; (B) azoxistrobina e (C) flutriafol.

Em avaliações recorrentes, órgãos governamentais têm sugerido a proibição do uso de alguns agrotóxicos devido à alta toxicidade que eles apresentam, como

também seu efeito cumulativo e prejudicial aos seres vivos ao longo da cadeia alimentar (PARA/ANVISA, 2016). Pelo fato de alguns deles se acumularem nos diferentes compartimentos, grande parte destes compostos ainda estão presentes no solo e em corpos de água doce (JURADO, *et al.*, 2012). Por isto, o desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de contaminantes orgânicos, bem como o desenvolvimento de métodos de degradação são de extrema importância para o monitoramento e proteção ambiental.

3.4 Métodos de degradação de compostos orgânicos

Diversas técnicas vêm sendo estudadas e aplicadas na remoção/degradação de contaminantes orgânicos da água. As mais utilizadas são baseadas em processos físicos e biológicos, por exemplo, adsorção, coagulação, filtração e biorremediação (FIERRO, *et al.*, 2008; DERBALAH, *et al.*, 2013). Entretanto, estes métodos possuem desvantagens quanto à sua utilização, uma vez que são métodos que apenas transferem o contaminante de fase, não promovendo a sua mineralização (FIERRO, *et al.* 2008). Ormad *et al.* (2008) mostraram que apenas 20% da parationa metílica foi removida quando realizado os processos convencionais de coagulação-floculação-decantação. Dessa forma, estes métodos convencionais utilizados em estações de tratamento de água (ETA's) são na maioria das vezes ineficientes para remoção de agrotóxicos da água. Já os processos biológicos, sob certas condições, podem produzir substâncias mais tóxicas que o composto original. Além disso, geralmente estes métodos requerem tempos longos de tratamento, se tornando um processo desfavorável para a indústria (DERBALAH, *et al.*, 2013).

Diante disso, os processos químicos surgem como alternativas a esses tratamentos ineficientes de águas contaminadas. Dentre estes processos, encontra-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's), o qual utilizam oxidantes químicos (H_2O_2 , ânions persulfato, ozônio) ou fótons de alta energia (radiação ultravioleta) para produzir intermediários altamente reativos de elevado potencial de oxidação, principalmente radicais hidroxila (HO^{\bullet}) para a degradação de compostos orgânicos (EVGENIDOU, *et al.*, 2007; RASTOGI *et al.*, 2009). Entretanto, apesar destes tipos de POA's apresentarem uma série de vantagens frente aos demais tipos de tratamentos

(físicos e biológicos), estes processos também possuem desvantagens, uma vez que são técnicas relativamente caras, requerem reagentes e equipamentos específicos (ozonizador e/ou luz UV) e também podem gerar produtos ou subprodutos de degradação mais tóxicos que os agrotóxicos iniciais (ORMAD, 2008; PEREIRA & FREIRE, 2005).

Dessa forma, faz-se necessário o desenvolvimento de técnicas de remediação que sejam eficientes em degradar estes contaminantes orgânicos em subprodutos atóxicos ou até mesmo que promovam a sua mineralização. Nesse contexto, o uso de alumínio de valência zero (Al(vz)) para a geração de radicais $\cdot\text{OH}$ “*in situ*” surge como uma alternativa a estes processos de tratamento de águas contaminadas.

3.5 Alumínio de valência zero (Al(vz))

A utilização de metais de valência zero, como o Fe^0 e Al^0 , vem sendo estudada para a redução/oxidação de diversos contaminantes orgânicos, como corantes (WANG *et al.*, 2014), agrotóxicos (KHEUM & LI, 2004) e também para contaminantes inorgânicos (JIANG *et al.*, 2017; HSU *et al.*, 2016).

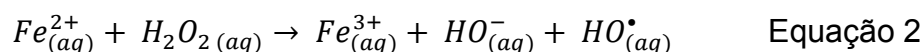
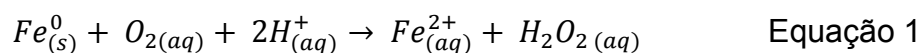
O metal alumínio é um forte agente redutor com potencial padrão de redução mais negativo que o do ferro (Tabela 1). Tal como o ferro metálico, que já é utilizado para degradação de compostos orgânicos, o alumínio metálico também pode ser utilizado para produzir espécies reativas como H_2O_2 , radicais superóxidos ($\cdot\text{O}_2$) e radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) (WANG *et al.*, 2014), devido à elevada força eletromotriz (potencial) deste metal para transferência de elétrons (LIU *et al.*, 2011).

Tabela 1: Semi-reações e potenciais-padrão de redução de alguns metais.

Semi-reação de redução	Potenciais-padrão de redução/ V
$\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}^0$	-0,23
$\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}_{(\text{aq})}$	-0,41
$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^0$	-0,44
$\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^0$	-1,18
$\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}^0$	-1,66

Fonte: ATKINS, 2001.

Diversos trabalhos na literatura mostram que o oxigênio dissolvido (O₂) pode ser reduzido à H₂O₂ pelo ferro de valência zero (Fe(vz)) através das reações de Fenton (equações 1 e 2) (ROY *et al.*, 2003). Dessa forma, espera-se que, de maneira análoga, o Al(vz) também produza espécies de H₂O₂ *in situ* através do sistema Al(vz)/H⁺/O₂.



Bokare & Choi (2009) afirmaram que o sistema Al(vz)/H⁺/O₂ de fato necessita de um meio ácido e oxigenado para que haja a formação de espécies radicalares e, conseqüentemente, ocorra a degradação de compostos orgânicos. Diante disso, Zhang *et al.* (2012) propuseram um mecanismo para a formação de radicais hidroxilas na presença de O₂ e meio ácido por Al(vz). Um diagrama esquemático representando o mecanismo deste sistema Al(vz)/H⁺/ar é mostrado na Figura 3.

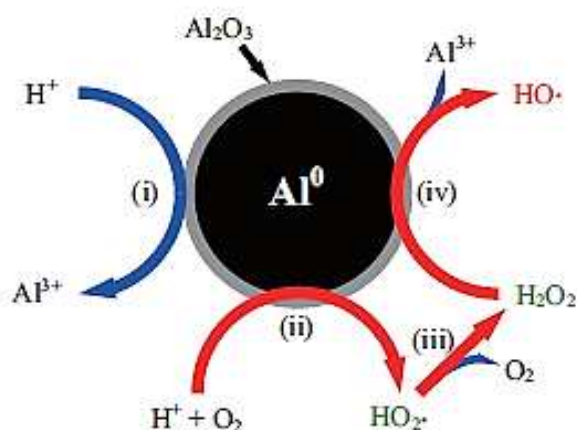
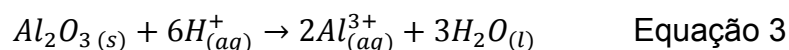


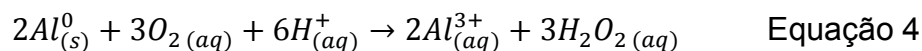
Figura 3: Diagrama esquemático do mecanismo de reação para geração de radicais [•]OH “*in situ*” pelo sistema Al(vz)/H⁺/ar.

Fonte: Zhang *et al.* (2012).

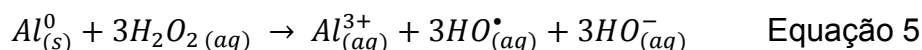
Inicialmente, a camada superficial de Al₂O₃ é removida através da lavagem ácida do alumínio metálico (via i; equação 3):



Em seguida, ocorre simultaneamente a dissolução corrosiva do alumínio e a redução do oxigênio molecular na superfície do metal, levando à formação do radical HO₂[•] (via ii; equação 4); logo após, este radical é rapidamente convertido à espécie H₂O₂, precursor do radical hidroxila (via iii):



Por fim, os radicais hidroxila (HO[•]) são gerados através da transferência de elétrons entre o Al(vz) e o H₂O₂ (via iv; equação 5):



Este mecanismo proposto foi confirmado em diversos trabalhos, uma vez que vários autores mostraram a dependência da degradação oxidativa dos poluentes orgânicos com o pH e a oxigenação do meio (LIN *et al.*, 2013; ALATON *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2011; BOKARE & CHOI, 2009).

As espécies dos hidroxio-complexos de alumínio são solúveis em meios fortemente ácido e básico, conforme pode ser observado pela Figura 4, na qual é mostrada a distribuição de espécies do alumínio em função do pH. Em valores intermediários de pH (4 a 10), ocorre a formação da espécie neutra dos hidroxio-complexos (Al(OH)₃), cuja solubilidade é muito baixa. Dessa forma, estes precipitados formados nesta faixa de pH se depositam na superfície do metal de Al(vz), passivando a superfície e dificultando a transferência de elétrons (BOKARE & CHOI, 2009).

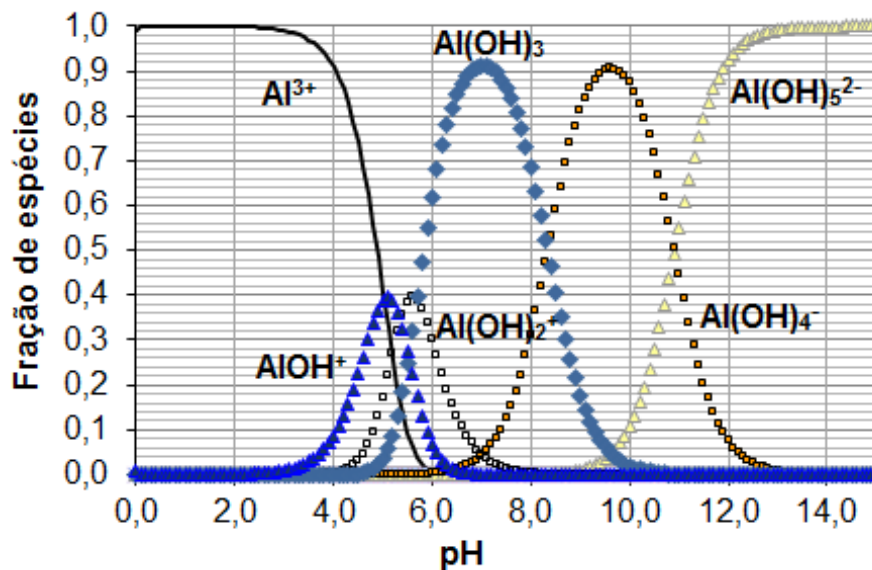


Figura 4: Distribuição de espécies do Al^{3+} em função do pH.

Bokare & Choi, (2009) avaliaram o sistema $\text{Al}(\text{vz})/\text{H}^+/\text{ar}$ na degradação de 4-clorofenol em água e alcançaram degradação > 95% em 10 horas de reação (pH 2,5 e 1 g/L de $\text{Al}(\text{vz})$ em pó). Estes autores compararam a eficiência entre o $\text{Al}(\text{vz})$ e o $\text{Fe}(\text{vz})$ em degradar o 4-clorofenol nas mesmas condições. Eles observaram que a reação de degradação utilizando o sistema $\text{Fe}(\text{vz})/\text{H}^+/\text{ar}$ foi interrompida após 3 horas, com aproximadamente 40% de remoção. Essa diferença de remoção entre os dois metais foi justificada pelo aumento, *in situ*, do pH da solução, uma vez que o ferro é insolúvel em valores menores de pH do que o alumínio e impossibilitou a transferência de elétrons mais rapidamente com o aumento do pH.

Diante do exposto, o sistema $\text{Al}(\text{vz})/\text{H}^+/\text{ar}$ mostra-se como uma alternativa viável e eficiente para a geração de radicais $\cdot\text{OH}$ *in situ*, sendo capaz de promover a degradação de diversos contaminantes orgânicos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e soluções

Acetonitrila e tolueno, ambos de grau HPLC, foram adquiridos da Sigma Aldrich. Peróxido de hidrogênio 29% (m/m) em água, foi adquirido da Synth (São Paulo, Brasil). Soluções de cloreto férrico e sulfato ferroso foram preparadas previamente, ambas na concentração de 0,05 mol/L. Soluções de H₂SO₄ e NaOH 1 mol/L foram utilizadas para ajuste de pH. Soluções padrão estoque e de trabalho de parationa metílica (pureza de 99,8 % m/m – Sigma-Aldrich, Brasil Ltda) foram preparadas em acetonitrila. Padrões analíticos dos agrotóxicos flutriafol, azoxistrobina e atrazina foram adquiridos da Fluka Analytical, Brasil Ltda. Soluções padrão estoque destes agrotóxicos foram preparadas em acetonitrila para a aplicação do método previamente otimizado. Todos os reagentes foram utilizados sem nenhuma etapa de purificação adicional.

4.2 Procedimentos experimentais

4.2.1 Microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME)

O método de extração dos analitos de amostras aquosas para análise cromatográfica foi realizado pela técnica de microextração líquido-líquido dispersiva, segundo o procedimento realizado por Victor (2017). Este método consistiu em adicionar rapidamente à 5 mL de amostra aquosa, 600 µL da mistura de solventes dispersor e extrator (acetonitrila:tolueno (5:1)) com o auxílio de uma micropipeta de 1000 µL. A solução turva foi agitada em vórtex por 30 s e centrifugada a 8000 rpm (11.500xG) por 5 min. Em seguida, 60 µL do sobrenadante (fase orgânica) foram recolhidos com uma micropipeta e transferidos para um *vial*, contendo um *insert* de 150 µL. Por fim, 1 µL foi injetado no cromatógrafo à gás, equipado com detector de ionização em chama.

O método DLLME/GC-FID foi validado antes de ser aplicado às análises de degradação dos agrotóxicos em água, seguindo os critérios estabelecidos pelos órgãos regulamentadores nacionais (ANVISA, 2003; INMETRO, 2010). Os parâmetros avaliados foram: seletividade, precisão, exatidão, fator de enriquecimento, LOD e LOQ.

4.2.2 Instrumentação e condições cromatográficas

Um microlitro do extrato obtido pela DLLME foi injetado em um cromatógrafo à gás (GC Shimadzu® 2014) equipado com um auto injetor (AOC-20i), um detector de ionização em chama (FID) e uma coluna capilar RTX-5 (30 m, 0,25 mm d.i., 0,10 µm de espessura do filme). As temperaturas do injetor e detector foram mantidas em 280 e 300 °C, respectivamente. A razão do modo *split* foi de 1:5. Nitrogênio foi usado como gás de arraste (1,2 mL/min) e hidrogênio/ar sintético foram os gases usados para manter acesa a chama do detector. A programação de temperatura da coluna foi: 150 °C (mantida por 1 min), sendo aquecida a 30 °C/min até 210 °C e em seguida aumentada para 290 °C a 40 °C/min e mantida por 5 min. O tempo de retenção dos agrotóxicos foram: atrazina: 3,7 min; parationa metílica: 4,3 min; flutriafol: 5,2 min e azoxistrobina: 9,0 min.

A confirmação da degradação do agrotóxico parationa metílica foi realizada pelas análises qualitativas dos extratos de DLLME em um cromatógrafo a gás equipado com um espectrômetro de massas (GC-MS – 7820A/GC – 5977BMDS Agilent Technologies), um auto injetor G4513A e uma coluna capilar HP-5 MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm de espessura de filme). Hélio de alta pureza (99,99%) foi usado como gás de arraste (1,2 mL/min), o tempo de corte do solvente foi de 3 min e as análises foram realizadas no modo *splitless*. Os espectros de massa foram obtidos por impacto de elétrons em 70 eV no modo *full-scan*. O método de extração e as condições cromatográficas foram idênticas às utilizadas no GC-FID.

4.2.3 Sistema reacional para degradação da parationa metílica da água por Al(vz)

A placa de alumínio (Al(vz)) utilizada neste estudo foi adquirida no comércio da cidade de Viçosa – Minas Gerais. Suas dimensões eram 27,6 cm de comprimento x 5,3 cm de largura, com massa de aproximadamente 20 g.

Todos os experimentos de degradação foram realizados em um reator de vidro, com capacidade de 1000 mL, colocado sob um agitador magnético e com auxílio de um pHmetro Mettler Toledo FiveEasy Plus™ e um termômetro (Figura 5). O potencial redox do sistema também foi monitorado em alguns ensaios de degradação com auxílio de um potenciômetro da Homis contendo um eletrodo combinado de platina com um eletrodo de referência Ag/AgCl (solução saturada de KCl).



Figura 5: Montagem do sistema reacional para a degradação da parationa metílica da água utilizando a placa de Al(vz). (1) solução aquosa do agrotóxico 1 mg/L; (2) placa de Al(vz); (3) agitador magnético; (4) pHmetro.

Durante todos os ensaios de degradação, em intervalos regulares de tempo (0, 15, 40, 60, 90, 120, 150 e 180 min), alíquotas de 5 mL foram coletadas em tubos de ensaio de vidro com tampa rosqueável e submetidas à microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME), descrita no item 4.2.1. O extrato obtido foi analisado em um cromatógrafo à gás. Cada estudo foi realizado em duplicata.

A eficiência de remoção dos agrotóxicos por Al(vz) foi determinada segundo a equação 6:

$$\% \text{ remoção} = \frac{A_i - A_t}{A_i} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Em que: A_i e A_t , são as áreas dos picos atribuídos ao agrotóxico no tempo inicial e em cada intervalo de tempo, respectivamente

4.2.4 Ativação da placa de Al(vz) em H₂SO₄ 2,5 mol/L

A placa de Al(vz) foi submetida à lavagem ácida, a fim de melhorar a sua performance na degradação da parationa metílica. Para isso, a placa foi colocada dentro de um béquer de vidro contendo 350 mL de solução aquosa de H₂SO₄ 2,5 mol/L, mantida sob agitação por 30 ou 60 min, em temperatura ambiente. Decorrido este tempo, a placa foi retirada do béquer, lavada várias vezes com água destilada para retirada do excesso de ácido e utilizada nos ensaios de degradação. A placa foi submetida a este procedimento de ativação antes de todos os ensaios realizados durante o trabalho.

Para avaliar o efeito do tempo de ativação da placa de Al(vz) na degradação da parationa metílica, foi realizado o seguinte experimento: inicialmente, 500 mL de água destilada foi ajustada para pH 1,5 e 25 °C. Foi então adicionado 1 mL de solução aquosa do agrotóxico parationa metílica (500 mg/L), perfazendo a concentração inicial de 1 mg/L do agrotóxico em solução. Em seguida, adicionou-se a placa de Al(vz) pré-ativada ao reator e manteve-se a reação sob agitação durante 180 min, com monitoramento constante do pH e temperatura da solução. As alíquotas de 5 mL recolhidas foram submetidas às análises de DLLME conforme procedimento descrito no item 4.2.1 e posteriormente injetadas no cromatógrafo a gás.

4.2.5 Ensaio de degradação da parationa metílica utilizando placa de alumínio Al(vz) pré-ativada

O desempenho da placa de alumínio (Al(vz)) pré-ativada, na degradação do agrotóxico parationa metílica, foi estudado de forma univariada, avaliando-se as seguintes variáveis: pH; temperatura da solução, concentração de peróxido de hidrogênio, oxigenação/desoxigenação da solução e adição de diferentes concentrações de Fe^{2+}/Fe^{3+} ao meio reacional.

4.2.5.1 Efeito do pH e da temperatura da solução

Os valores de pH inicial estudados neste trabalho foram: 1,5; 2,5; 4,0; 7,0; 9,0 e 12,0. Estes valores foram mantidos durante toda a reação, monitorando-se com o auxílio de um pHmetro. O efeito do pH na degradação da parationa metílica foi estudado realizando-se o procedimento descrito a seguir: adicionou-se ao reator 500 mL de solução aquosa do agrotóxico ($C_{inicial} = 1$ mg/L) com os valores de pH previamente ajustados. Em seguida, foi adicionado a placa de Al(vz) pré-ativada à solução, mantendo a reação por 180 min. Coletou-se alíquotas de 5 mL nos intervalos de tempo regulares pré-determinados, e em seguida, foram submetidas à extração (DLLME) e injetadas no cromatógrafo a gás.

Para o estudo do efeito da temperatura na degradação do agrotóxico, foram avaliadas as temperaturas de 25; 35; 45 e 55 °C, nos valores de pH ótimo previamente determinados (pH 1,5 e 12,0). Para isso, 500 mL de água destilada foi aquecida inicialmente até atingir a temperatura em estudo. Em seguida, adicionou-se o agrotóxico ($C_{inicial} = 1$ mg/L) à solução e, logo após, adicionou-se a placa de Al(vz) pré-ativada. A reação foi mantida por 180 min, com monitoramento constante do pH e temperatura. As alíquotas coletadas foram submetidas às análises conforme descrito no item 4.2.1.

4.2.5.2. Efeito da oxigenação/desoxigenação do sistema reacional

Para estudar o efeito da oxigenação (sob fluxo de O_2) e desoxigenação (fluxo de N_2) do sistema reacional, foi realizado o seguinte experimento: 500 mL de água em pH 1,5 foi mantida sob fluxo dos gases (N_2 ou O_2) durante 60 min, afim de saturar o meio reacional com os gases. Em seguida, sob o mesmo fluxo dos gases, 1 mL da solução de parationa metílica (500 mg/L) foi adicionada ao reator ($C_{inicial} = 1$ mg/L) e, logo depois, adicionou-se a placa de alumínio pré-ativada. A reação foi mantida durante 180 min com alíquotas de 5 mL sendo recolhidas nos intervalos de tempo estabelecidos e submetidas ao procedimento de extração e análise (item 4.2.1).

4.2.5.3 Efeito da concentração de H_2O_2 e íons Fe^{2+} e Fe^{3+}

O efeito da adição de peróxido de hidrogênio na degradação da parationa metílica por Al(vz) foi avaliado adicionando-se à 500 mL de solução aquosa do agrotóxico ($C_{inicial} = 1$ mg/L), em pH 1,5 e 25 °C, volumes de H_2O_2 correspondentes às concentrações de 0, 10 e 20 mmol/L. Logo em seguida, a placa de Al(vz) pré-ativada foi adicionada ao reator e a reação foi mantida por 180 min, sendo recolhida alíquotas de 5 mL nos intervalos de tempo estabelecidos, e submetidas às análises de extração (DLLME) conforme descrito no item 4.2.1.

Para os ensaios de degradação da parationa metílica na presença dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , foi utilizado soluções aquosas de $FeCl_3$ e $FeSO_4$, ambos na concentração de 0,05 mol/L. Para este ensaio, à 500 mL de solução aquosa do agrotóxico ($C_{inicial} = 1$ mg/L) em pH 1,5 e 25 °C, foi adicionado, separadamente, os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , perfazendo as concentrações iniciais de 0, 10 e 100 μ mol/L de cada íon. Em seguida, a placa de Al(vz) pré-ativada foi adicionada ao reator e a reação foi mantida por 180 min. As alíquotas de 5 mL recolhidas nos intervalos de tempo estabelecidos foram submetidas ao procedimento de extração descrito no item 4.2.1.

Avaliou-se também a capacidade dos íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} em solução, na degradação da parationa metílica em água, na ausência da placa de alumínio (Al(vz)). Para isso, foi adicionado à 500 mL de solução do agrotóxico $C_{inicial} = 1$ mg/L (pH 1,5 e 25° C), os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , separadamente, na concentração de 100 μ mol/L. A reação

foi mantida por 180 min e as alíquotas recolhidas foram analisadas conforme descrito no item 4.2.1. O mesmo procedimento foi realizado na presença do íon Al^{3+} , porém na concentração de 10 mg/L.

4.2.6 Liberação de alumínio (Al^{3+}) durante o processo de degradação da parationa metílica por Al(vz)

As concentrações de Al^{3+} liberadas durante o processo de degradação do agrotóxico parationa metílica em água foram determinadas utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica (Agilent Technologies – 240 FS) em chama de N_2O -acetileno (11,0: 6,95 L/min), utilizando como fonte uma lâmpada de cátodo oco (Agilent Technologies). A concentração de alumínio foi medida em 309,3 nm.

Para essas análises, à 500 mL de solução aquosa de parationa metílica ($C_{\text{inicial}} = 1$ mg/L) em pH 1,5 ou 12,0, foi adicionada a placa de Al(vz) pré-ativada, mantendo a reação por 180 min, com monitoramento constante do pH. Alíquotas de 5 mL foram recolhidas nos intervalos de tempo de 0, 15, 40, 60, 90, 120, 150 e 180 min, e coletadas em frascos de polietileno, sendo logo em seguida submetidas às análises.

As alíquotas coletadas nos ensaios realizados em pH 1,5 não necessitaram de diluição. Entretanto, quando realizado o experimento em pH 12,0, todas as alíquotas foram diluídas em 250 vezes, devido aos altos valores de Al^{3+} liberados durante o processo de corrosão da placa em meio básico.

4.2.7 Degradação do “pool” de agrotóxicos por Al(vz)/ H^+ / Fe^{3+}

O ensaio de degradação dos agrotóxicos atrazina, parationa metílica, flutriafol e azoxistrobina foi realizado como descrito no item 4.2.4. Para isso, à 500 mL de solução dos agrotóxicos $C_{\text{inicial}} = 1$ mg/L (pH= 1,5 e 25 °C), foram adicionados o íon Fe^{3+} na concentração de 100 $\mu\text{mol/L}$ e a placa de alumínio (Al(vz)) pré-ativada. A reação foi mantida por 180 min, com monitoramento constante do pH e temperatura da solução. As alíquotas de 5 mL foram recolhidas nos intervalos de tempo estabelecidos e foram submetidas ao procedimento de extração, descrito no item 4.2.1.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Validação do método DLLME/GC-FID

Os dados das Tabelas 2 e 3 mostram que o método de análise DLLME-GC/FID pôde ser utilizado na determinação de resíduos dos agrotóxicos parationa metílica, atrazina, flutriafol e azoxistrobina em água. O método mostrou-se seletivo, uma vez que nenhum interferente foi observado nos respectivos tempos de retenção dos agrotóxicos. Também se mostrou preciso, com valores de coeficiente de variação (CV) próximo a 10%, e exato, já que os valores de porcentagem de recuperação ficaram entre os limites permitidos pelos órgãos regulamentadores (80% \geq recuperação \leq 120%) (ANVISA, 2003; INMETRO, 2010).

Tabela 2: Parâmetros de validação: precisão (CV) e exatidão (%E) do método DLLME-GC/FID.

Compostos/ Concentração ($\mu\text{g/L}$)	Atrazina		Parationa		Flutriafol		Azoxistrobina	
	CV ^b	%E ^c	CV	%E	CV	%E	CV	%E
200 ^a	1,9	114	1,8	114	0,9	101	7,8	84
500 ^a	11,2	119	7,5	120	7,8	117	7,8	87
1000 ^a	11,5	108	5,0	116	5,7	105	1,8	99

^a Concentrações correspondentes à 3LQ; 10LQ e 20LQ respectivamente.

^b Coeficiente de variação (%) de 3 repetições independentes de três concentrações diferentes (200; 500 e 1000 $\mu\text{g/L}$).

^c Porcentagem de recuperação do método.

Tabela 3: Parâmetros de validação analítica obtidos pelo método DLLME-GC/FID.

Parâmetros	Atrazina	Parationa metílica	Flutriafol	Azoxistrobina
Curva analítica na matriz ^a	Área = 22132C -173 ± 123	Área = 29277C -267 ± 187	Área = 36534C -348 ± 209	Área = 62539C -598 ± 351
Fator de enriquecimento ^b	30	54	32	49
Coefficiente de determinação (R ²)	0,999	0,999	0,999	0,999
LOD (µg/L) ^c	16,6	19,2	17,1	16,9
LOQ (µg/L) ^d	55,5	63,9	57,2	56,2

^a Curva obtida através das análises de DLLME; C = concentração em mg/L entre 0,01 mg/L e 1 mg/L.-

^b F.E. = Concentração do analito na fase orgânica / concentração inicial do analito na fase aquosa.

^c Limite de detecção = 3,3 x s/S (s= estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da equação; e S= inclinação da curva analítica)

^d Limite de quantificação = 10 x s/S.

5.2 Efeito do tempo de ativação da placa de alumínio

De acordo com Cheng *et al.* (2015), o alumínio em pó comercial geralmente possui camadas de óxido de alumínio (Al_2O_3) em sua superfície, que podem interferir diretamente na disponibilidade do Al(vz) em reagir com o oxigênio e formar espécies reativas. Por este motivo, é necessário que os materiais de alumínio passem por etapas de pré-tratamento, como lavagens ácidas, de forma a dissolver essas camadas de óxido, expondo, portanto, o alumínio metálico para realizar a transferência de elétrons.

Diante disso, como a placa de alumínio foi obtida comercialmente, realizou-se o processo de lavagem ácida deste material, a fim de melhorar a performance do Al(vz) para a degradação da parationa metílica da água. O procedimento foi realizado em solução de H_2SO_4 2,5 mol/L, e avaliou-se os tempos de 30 e 60 min de ativação. As porcentagens de degradação do agrotóxico obtidas são mostradas na Figura 6.

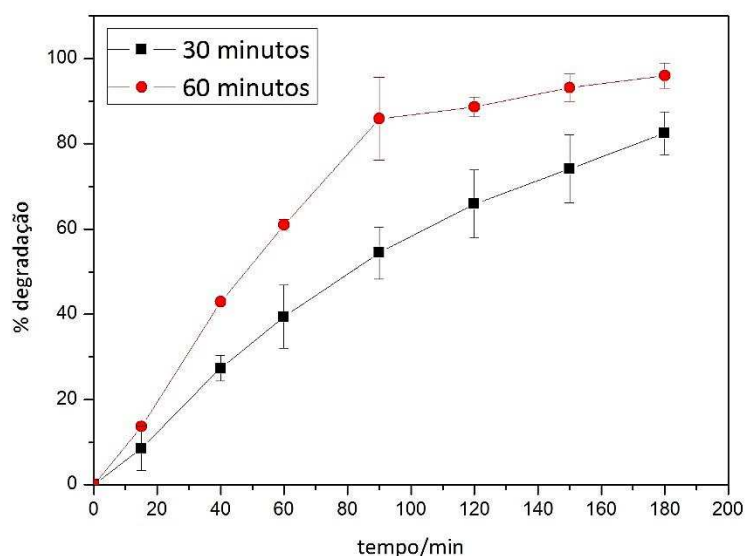


Figura 6: Efeito do tempo de ativação da placa de Al(vz) na degradação da parationa metílica em água. Condições: massa da placa (Al(vz)) \approx 20 g; 25 °C; C_{inicial} (parationa metílica)= 1 mg/L; volume de solução= 500 mL; pH= 1,5.

Como pode ser observado na Figura 6, o maior tempo de ativação da placa de alumínio permitiu aumentar a eficiência de degradação da parationa metílica.

Ativando-se a placa por apenas 30 min, cerca de 80% do agrotóxico foi removido após 180 min de reação, enquanto que com maior tempo de ativação, 60 min, obteve-se 96% de degradação após três horas.

Cheng *et al.* (2015) obtiveram resultados similares usando Al(vz) em pó, uma vez que avaliando os tempos de 2, 3 e 5 horas de lavagem ácida em água destilada (pH 2), os autores observaram que, à medida que se aumentava o tempo de ativação, a eficiência de remoção do fenol era maior, chegando a 100% após 5 horas de ativação do alumínio e mantendo a reação por 90 min. Além disso, estes autores relataram que o pré-tratamento do Al(vz), além de dissolver a camada de óxido da superfície do metal, também faz com que a área superficial do material aumente (devido à diminuição do tamanho da partícula), melhorando portanto a eficiência da remoção dos poluentes orgânicos. Dessa forma, o tempo de 60 min de lavagem ácida da placa de alumínio foi utilizado para a ativação do material nos ensaios posteriores.

5.2 Efeito do pH na degradação da parationa metílica por Al(vz)

O pH é um parâmetro importante nos estudos de remoção/degradação de compostos orgânicos por Al(vz). Diversos autores mostraram que a remoção de alguns poluentes foi significativamente dependente do pH do meio reacional (LIU *et al.*, 2011; CHENG *et al.*, 2015; ALATON, *et al.* 2017). A fim de se estudar o efeito deste parâmetro na degradação do agrotóxico parationa metílica, foram avaliados os seguintes valores de pH: 1,5; 2,5; 4,0; 7,0; 9,0 e 12,0. Na Figura 7 estão representados os resultados obtidos na degradação deste composto em função do tempo de reação, em todos os valores de pH estudados.

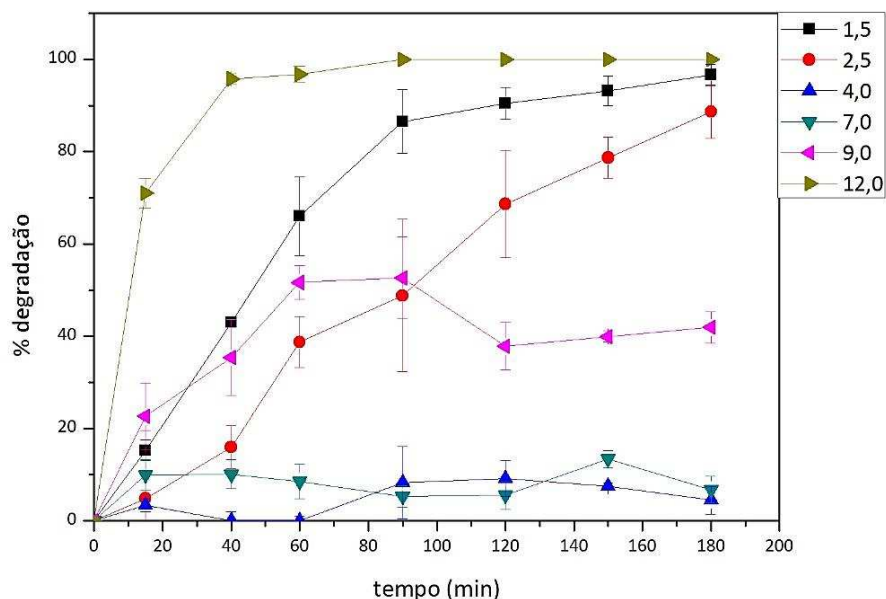


Figura 7: Efeito do pH na degradação da parationa metílica da água por Al(vz). Condições: massa da placa de Al(vz)≈ 20 g; 25 °C; $C_{inicial}$ (parationa metílica)= 1 mg/L; volume de solução= 500 mL; pH= 1,5; 2,5; 4,0; 7,0; 9,0 e 12,0.

Pode-se observar pela Figura 7 que a degradação da parationa metílica foi dependente do pH do meio. Em condições ácidas ($pH < 4,0$) a reação foi favorecida, já que 96% do composto foi removido em $pH = 1,5$ e cerca de 88% de remoção foi alcançada em $pH = 2,5$, após 180 min de reação. Apesar de excelentes porcentagens de degradação terem sido alcançadas nestes dois valores de pH ao fim da reação, pode-se perceber que o comportamento cinético foi diferente. Essa diferença pôde ser observada durante toda a reação, já que com 40 min cerca de 43% e 16% de remoção foram obtidas em pH 1,5 e 2,5, respectivamente.

Entretanto, em condições neutras ($4,0 < pH < 9,0$), a remoção do agrotóxico não foi observada, uma vez que a sua concentração se manteve constante após os 180 min de reação. Nestes valores de pH, ocorre a formação de $Al(OH)_3$, espécie neutra dos hidroxio-complexos de alumínio, estáveis nesta faixa de pH (Figura 4). Estes precipitados formados podem passivar a superfície do metal, dificultando a transferência de elétrons e, conseqüentemente, desfavorecendo a degradação (CHENG *et al.*, 2015).

Em condições alcalinas (pH= 9,0), cerca de 40% de remoção foi alcançada após 180 min de reação. Isto porque grande parte do $\text{Al}(\text{OH})_3$ gerado já foi solubilizado, e a espécie predominante é a $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, solúvel neste valor de pH (Figura 4). Dessa forma, a superfície do metal estaria sendo exposta novamente, ficando disponível para realizar a transferência de elétrons.

Já em pH 12,0, obteve-se 100% de degradação em apenas 60 min de reação, mostrando uma cinética bem mais rápida que nos demais valores de pH. Com apenas 15 min de reação foi possível alcançar cerca de 70% de remoção. As espécies solúveis dos hidróxido-complexos de alumínio são predominantes neste valor de pH (Figura 4) e, conseqüentemente, o metal estaria disponível para que ocorresse as reações (BOKARE & CHOI, 2009).

De acordo com o mecanismo proposto por Zhang e colaboradores, (2012), comprovado em diversos trabalhos na literatura, para que ocorra a formação de H_2O_2 e a conseqüente geração de radicais $\cdot\text{OH}$ *in situ*, é necessário que tenha a presença de H^+ no sistema. Liu *et al.* (2011) observaram que a remoção de bisfenol da água era mais favorável em valores baixos de pH. Estes autores alcançaram 75% de remoção em pH=1,5 após 12 horas de reação e apenas 25% de bisfenol foi removido quando o pH foi aumentado para 2,5. O mesmo comportamento foi observado por Zhang *et al.* (2012) na remoção de acetoaminofeno da água. A porcentagem de remoção deste composto diminuiu de 99% em pH=1,5 para 46% em pH 2,5, após 16 horas de reação.

Bokare & Choi (2009) também avaliaram o efeito do pH na degradação de 4-clorofenol da água. Em condições ácidas, o composto foi 100% removido, entretanto, em condições alcalinas (pH>10), nenhuma remoção foi observada. Os autores justificaram o fato de não haver a formação de radicais $\cdot\text{OH}$ em pH > 9 através do mecanismo conhecido utilizando o sistema com alumínio ($\text{Al}(\text{vz})$).

Apesar deste mecanismo não propor a formação de espécies reativas de oxigênio em meio alcalino, o fato de a parationa metálica ter tido uma cinética mais eficiente em pH 12,0 revela que estudos mais detalhados devem ser feitos para se entender os mecanismos nessas condições.

Observa-se pela Figura 8 que o pH influenciou diretamente na degradação da parationa metálica, sendo favorável em condições extremas (meio muito ácido ou muito básico). As porcentagens de degradação apresentadas em cada valor de pH foram obtidas após 90 min de reação.

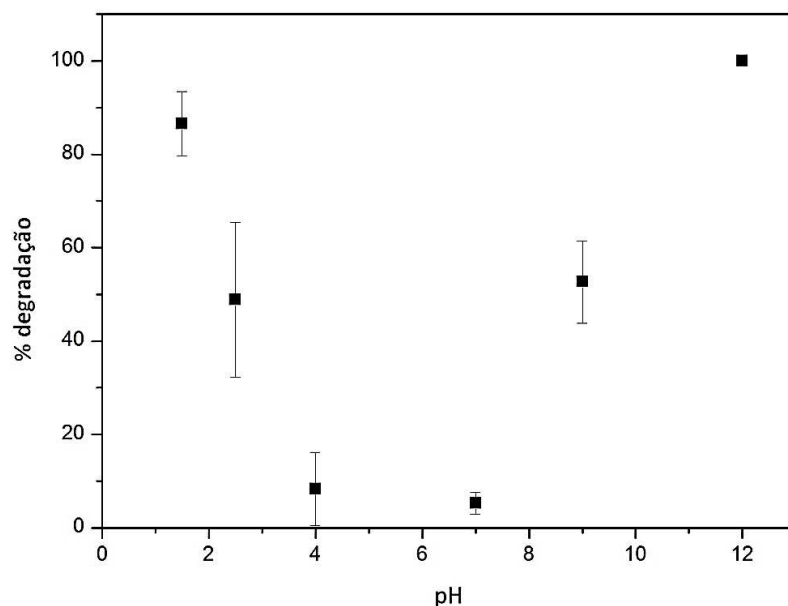


Figura 8: Porcentagens de degradação da parationa metílica por Al(vz) em diferentes valores de pH após 90 min de reação. Condições: massa da placa de Al(vz)≈ 20 g; 25 °C; C_{inicial} (parationa metílica)= 1 mg/L; volume de solução= 500 mL; pH= 1,5; 2,5; 4,0; 7,0; 9,0 e 12,0.

A diferença do comportamento cinético da degradação da parationa metílica por Al(vz), em pH 1,5 e 12,0, sugerem que mecanismos diferentes podem estar acontecendo durante os processos. O consumo de Al(vz) durante as reações pode estar acontecendo para a geração de radicais $\cdot\text{OH}$ *in situ*, segundo o mecanismo proposto por Zhang e colaboradores (2012), como também pode estar sendo para uma redução direta da parationa metílica, já que este composto possui um grupo NO_2 que pode ser reduzido à NH_2 .

É importante salientar que foi realizado um experimento como “branco”, ou seja, sem a presença da placa de alumínio no meio reacional nos valores extremos de pH (1,5 e 12,0), mostrado na Figura 9. Este ensaio foi realizado a fim de se confirmar que a degradação de praticamente 100% da parationa metílica nestes valores de pH estivesse acontecendo devido a presença do Al(vz). Isto foi confirmado, já que a sua concentração se manteve constante na ausência de Al(vz) decorrido 180 min de reação. Dessa forma, foi descartada a hipótese de que este agrotóxico estivesse sofrendo hidrólise ácida e/ou básica.

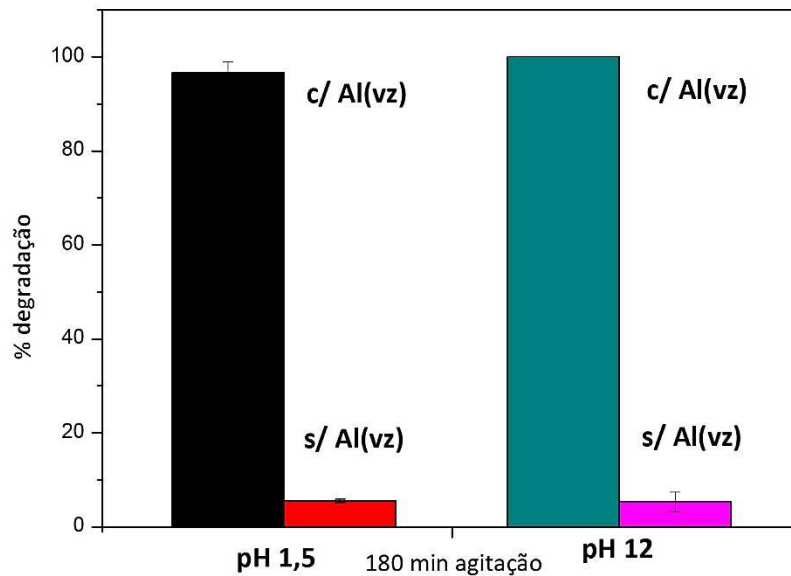


Figura 9: Porcentagens de degradação da parationa metilica após 180 min para o sistema A) na presença do Al(vz) em pH 1,5; B) na ausência do Al(vz) em pH 1,5; C) na presença do Al(vz) em pH 12; D) na ausência do Al(vz) em pH 12.

Durante os ensaios de degradação, medidas de perda de massa da placa de Al(vz) foram realizadas com a finalidade de monitorar o processo de corrosão, sendo mais pronunciado sob condições alcalinas (resultados não apresentados). Dessa forma, apesar da degradação da parationa metilica ter sido mais eficiente em condições alcalinas, optou-se por realizar os demais experimentos em pH 1,5, já que o processo de corrosão foi menos acentuado e excelentes porcentagens de degradação também foram alcançadas após 180 min de reação.

5.2.1 Estudo da cinética de degradação da parationa metilica

O estudo da cinética de degradação da parationa metilica foi realizado avaliando-se dois tipos de funções matemáticas, sigmoide e de pseudo 1º ordem, no intuito de se avaliar qual dessas funções descreveria melhor o sistema. A cinética foi estudada nos dois valores de pH em que o agrotóxico foi 100% degradado, ou seja,

pH 1,5 e 12,0. Na Tabela 4 estão apresentadas as duas funções estudadas e suas características.

Tabela 4: Funções sigmoide e de pseudo 1ª ordem avaliadas para a cinética de degradação da parationa metílica por Al(vz).

Função	Expressão matemática	Modelo de regressão não-linear no OriginPro 8
Pseudo 1º ordem	$y = A \cdot (1 - \exp[-k \cdot (t - t_0)])$	MnMolecular
Sigmoide	$y = \frac{A_2 + (A_1 - A_2)}{(1 + \exp[\frac{t - t_0}{dx}])}$	Boltzmann

Fonte: *Software* OriginPro 8.

Na função do modelo de pseudo 1ª ordem (Tabela 4), y é a quantidade do agrotóxico removido no tempo t; A é uma constante de proporcionalidade; k é a constante de velocidade da reação e t e t₀ são os tempos t e t_{inicial}, respectivamente.

Já para o modelo de Boltzmann: A₁ e A₂ são as porcentagens mínima e máxima de degradação do agrotóxico, respectivamente; os valores de x₀ correspondem ao tempo necessário para uma % de degradação igual a 50% da porcentagem total de degradação do agrotóxico e os valores de dx representam os intervalos do eixo x (tempo) correspondente à inclinação da curva sigmoide (mostrado no esquema da Figura 10). Portanto, quanto menor estes valores de x₀ e dx, menos tempo seria necessário para degradar a metade do agrotóxico e mais inclinada seria a curva, respectivamente, sendo mais rápida a cinética de degradação (VICTOR, 2017).

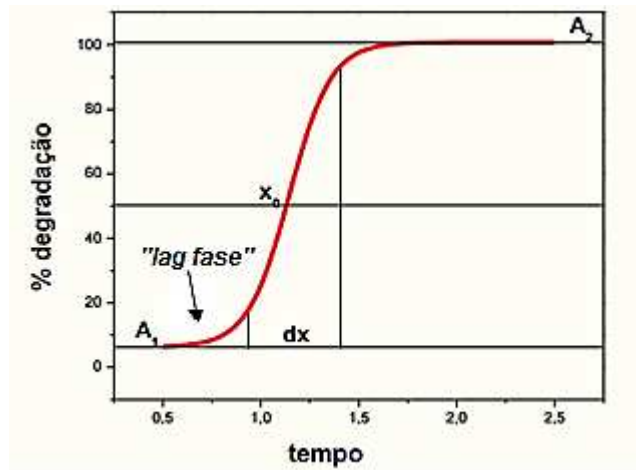
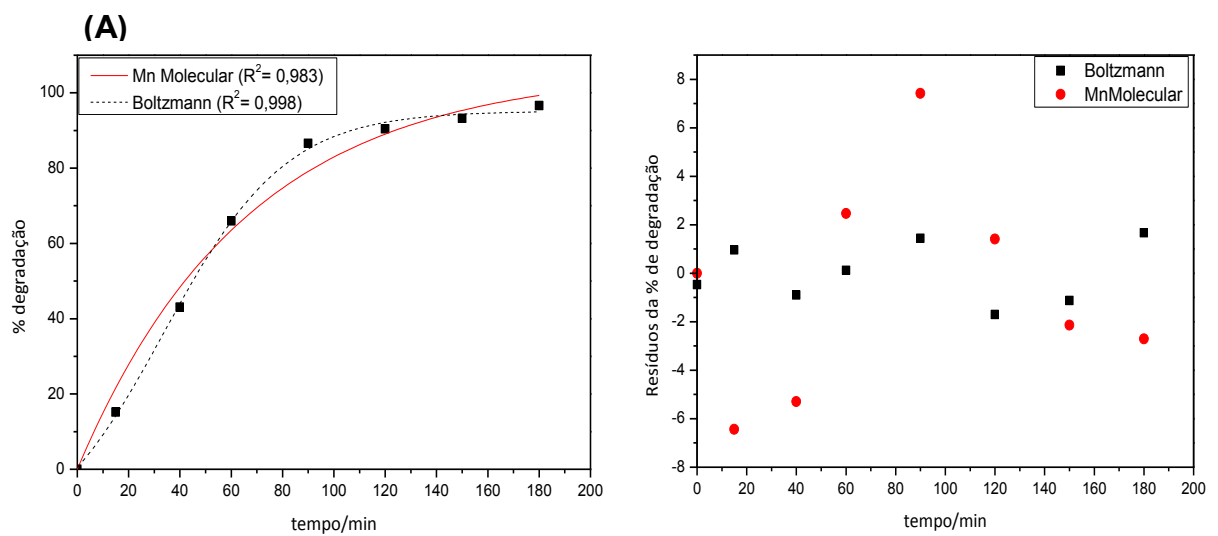


Figura 10: Esquema representativo mostrando os parâmetros da equação de Boltzmann (Adaptado de Leite, 2010).

Na Figura 11 estão apresentados os modelos ajustados aos dados para o estudo da cinética de degradação da parationa metílica nos valores de pH 1,5 e 12,0, assim como seus respectivos gráficos de resíduos.



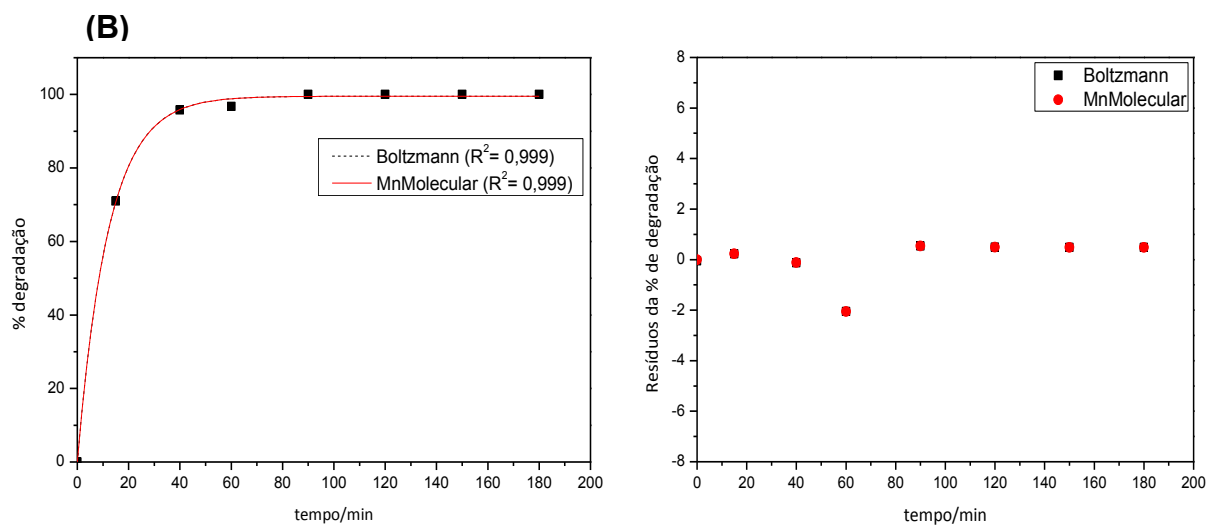


Figura 11: (A) Cinética de degradação da parationa metílica em pH 1,5 ajustada aos modelos de Boltzmann e pseudo 1ª ordem; e seus respectivos resíduos. **(B)** Cinética de degradação da parationa metílica em pH 12,0 ajustada aos modelos de Boltzmann e pseudo 1ª ordem; e seus respectivos resíduos.

Conforme pode ser observado pela Figura 11(A), o modelo de Boltzmann apresentou maior coeficiente de determinação (R^2), quando comparado ao modelo de pseudo 1º ordem (0,998 e 0,983, respectivamente). Além disso, os resíduos do modelo de Boltzmann ficaram mais próximos do eixo zero, indicando melhor ajuste aos dados do experimento realizado em meio ácido. Observando a Figura 11(B), percebe-se que ambos os modelos ajustaram bem os dados dos experimentos realizados em meio alcalino, já que os coeficientes de determinação foram superiores a 0,99 e os resíduos tiveram comportamento semelhante, ambos em torno do eixo zero, com valores baixos.

Victor, (2017) ao avaliar a degradação dos agrotóxicos parationa metílica, clorpirifós e difenoconazol utilizando Al(vz) em pó em meio ácido (pH 1,5), observou comportamento semelhante ao deste estudo, sendo o modelo de Boltzmann o que apresentou melhor ajuste nos ensaios em meio ácido. A parationa metílica foi 100% degradada quando utilizou-se 1,5 g de Al(vz) em pó, 90 min de ativação e 90 min de reação.

5.3 Efeito da temperatura na degradação da parationa metílica por Al(vz).

A temperatura é um dos parâmetros que influenciam diretamente a velocidade de diversas reações químicas. Geralmente, o aumento da temperatura faz com que a velocidade da reação também aumente (ATKINS, 2001). Entretanto, se a temperatura for muito elevada, algumas espécies químicas presentes podem ser alteradas, interrompendo ou mudando o sentido da reação. No entanto, a faixa ótima deste parâmetro na degradação de compostos orgânicos pode variar, pois depende das espécies químicas presentes no meio reacional (KHAMARUDDIN *et al.*, 2011).

Dessa forma, com o objetivo de se avaliar a influência deste parâmetro na degradação da parationa metílica por Al(vz), foram avaliadas as temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C, nos valores ótimos de pH, obtidos no item anterior (pH 1,5 e 12,0). Foram ajustados os modelos sigmoide e de pseudo 1º ordem, a fim de se estudar o efeito deste parâmetro na cinética de degradação da parationa metílica.

Inicialmente, foi avaliado o efeito da temperatura em meio ácido (pH=1,5). O procedimento foi realizado conforme descrito no item 4.2.3.

A Figura 12 mostra os ajustes do modelo de pseudo 1º ordem e Boltzmann aos dados obtidos para as diferentes temperaturas estudadas, e seus respectivos resíduos das porcentagens de degradação. Já na Tabela 5, são apresentados os valores dos coeficientes de determinação (R^2), os valores de k para cada ajuste do modelo de pseudo 1ª ordem e os valores de x_0 e dx, parâmetros do modelo de Boltzmann.

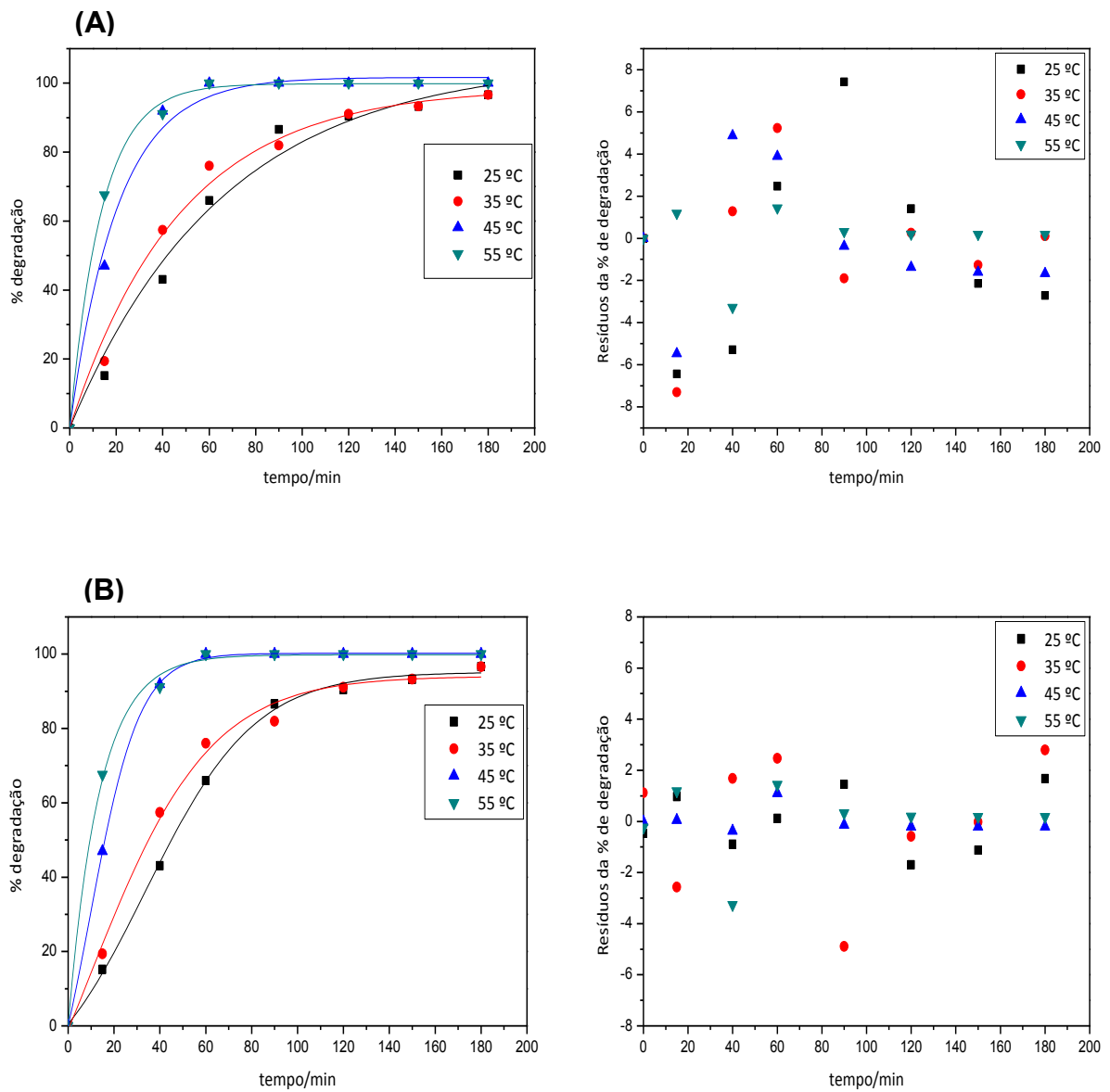


Figura 12: Efeito da temperatura na degradação da parationa metílica em pH 1,5. **(A)** Ajustes do modelo de pseudo 1^a ordem nas diferentes temperaturas avaliadas; e seus respectivos resíduos. **(B)** Ajustes do modelo de Boltzmann nas diferentes temperaturas; e seus respectivos resíduos.

Tabela 5: Coeficientes de determinação (R^2) de cada modelo, valores das constantes de velocidade (k) do modelo de pseudo 1ª ordem e valores de x_0 e Dx do modelo de Boltzmann para cada temperatura avaliada em pH= 1,5.

Temperatura (°C)	Pseudo 1ª ordem		Boltzmann		
	R^2	k (min ⁻¹)	R^2	x_0	Dx
25	0,983	0,0152 ± 0,002	0,998	33,9 ± 3,87	23,7 ± 2,37
35	0,989	0,0210 ± 0,002	0,991	8,5 ± 20,25	26,5 ± 6,65
45	0,991	0,0484 ± 0,004	0,999	9,5 ± 1,05	10,8 ± 0,51
55	0,998	0,0729 ± 0,003	0,997	-92,4 ± 5449,5	13,7 ± 3,81

Pode ser observado pela Figura 12(A) que o modelo cinético de pseudo 1ª ordem avaliado apresentou coeficientes de determinação entre 0,983 – 0,998 para as diferentes temperaturas. As constantes de velocidade (k) variaram de 0,0152 a 0,0729 min⁻¹, sendo maior à medida que se aumentava a temperatura. A parationa metílica foi 100% degradada após 60 min de reação em temperaturas maiores que 45 °C, enquanto que, para valores menores, o máximo de 97% de degradação foi alcançada após 180 min.

Achille & Yilian, (2010) observaram este mesmo comportamento quando estudaram a remoção de matéria orgânica da água usando reagente Fenton. Estes autores avaliaram diferentes temperaturas (10 °C a 50 °C) e observaram que, em temperaturas elevadas, a cinética era favorecida, ou seja, a constante de velocidade era maior (0,00635 min⁻¹ a 10 °C e 0,03 min⁻¹ a 50 °C). Khamaruddin *et al.* (2011) também estudaram o efeito da temperatura na degradação de diisopropanolamina, usando o reagente Fenton. Os autores alcançaram 91,7% de degradação deste composto na temperatura de 60 °C após 30 min de reação.

Observando-se a Figura 12(B) e a Tabela 5, o modelo de Boltzmann também ajustou bem aos dados experimentais, já que os resíduos do modelo tiveram baixas

variações e os valores de R^2 foram superiores à 0,99. Em temperatura ambiente (25 °C), obteve-se pelos ajustes os valores de x_0 e dx iguais a 33,98 e 23,68, respectivamente. Já em temperaturas maiores, como por exemplo em 45 °C, obteve-se valores iguais a 9,51 e 10,8 para x_0 e dx , respectivamente. Isso indica que a cinética de degradação foi favorecida quando a temperatura foi aumentada, já que, como mencionado, menores valores de x_0 e dx indicam menores tempos para que ocorra a degradação da parationa metílica.

Entretanto, os valores dos parâmetros x_0 e dx obtidos pelo ajuste do modelo de Boltzmann nas diferentes temperaturas não mostraram uma tendência definida. Além disso, os valores discrepantes obtidos nos ensaios em 55 °C mostraram que o modelo não ajustou bem a estes dados. Isto porque no modelo de Boltzmann, a *“lag fase”*, ou período de indução, é uma etapa determinante que acontece no início da reação (Figura 10). Se a reação for muito rápida, como ocorreu em 55 °C (70% de remoção em 15 min de reação), o período de indução não é observado, e o ajuste do modelo não fica adequado.

Após estudar a cinética de degradação da parationa metílica em pH 1,5, avaliou-se também o efeito da temperatura em meio básico (pH=12). Na Figura 13 são apresentados os ajustes dos modelos de pseudo 1º ordem e Boltzmann aos dados obtidos para as diferentes temperaturas estudadas, e seus respectivos resíduos. Já na Tabela 6, são apresentados os valores dos coeficientes de determinação (R^2), os valores de k para cada ajuste do modelo de pseudo 1ª ordem e os valores de x_0 e dx , parâmetros do modelo de Boltzmann.

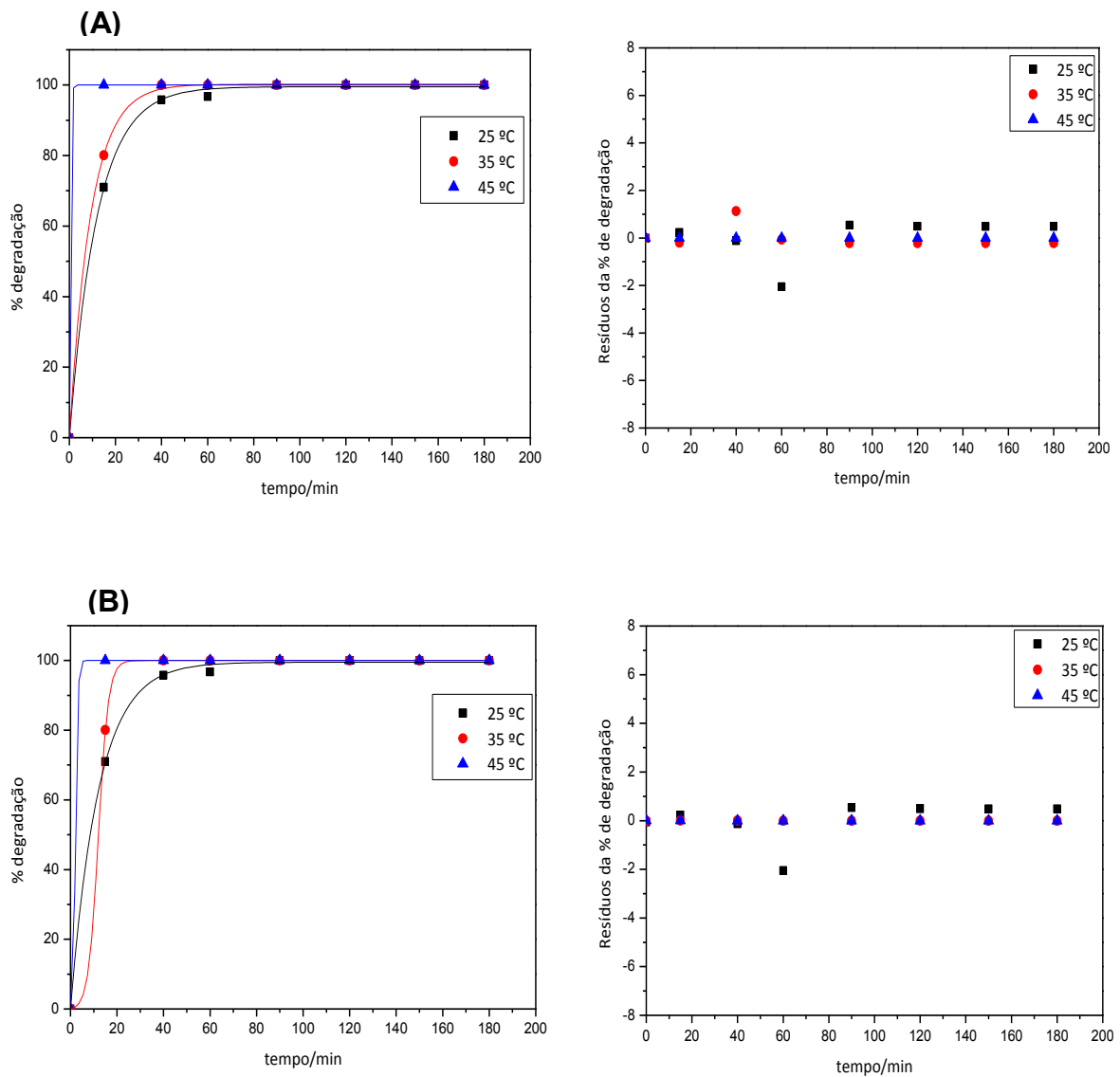


Figura 13: Efeito da temperatura na degradação da parationa metílica em pH 12. **(A)** Ajustes do modelo de pseudo 1ª ordem nas diferentes temperaturas avaliadas; e seus respectivos resíduos. **(B)** Ajustes do modelo de Boltzmann nas diferentes temperaturas; e seus respectivos resíduos.

Tabela 6: Coeficientes de determinação (R^2) de cada modelo, valores das constantes de velocidade (k) do modelo de pseudo 1ª ordem e valores de x_0 e dx do modelo de Boltzmann para cada temperatura avaliada em pH= 12.

Temperatura (°C)	Pseudo 1ª ordem		Boltzmann		
	R^2	k (min ⁻¹)	R^2	x_0	dx
25	0,999	0,0827 ± 0,002	0,998	-68,7 ± 1360,6	12,1 ± 2,6
35	0,999	0,1076 ± 0,002	1,0	12,0 ± 0,13	2,1 ± 0,1
45	1,0	2,66	1,0	2,16	0,5 ± 0,05

Pela Figura 13(A), observa-se que o modelo de pseudo 1ª ordem ajustou bem aos dados obtidos em pH 12, com altos valores de R^2 e poucas variações dos resíduos. As constantes de velocidade (k) também aumentaram à medida que a temperatura era maior, o que pode ser visto pelos gráficos de cinética, já que a parationa metílica foi 100% degradada em menos de 15 min à temperatura de 45 °C. Em temperaturas menores, 100% de degradação foi alcançado após 60 min de reação. Os valores obtidos da constante de velocidade em pH 12 foram bem maiores que em pH 1,5, em todas as temperaturas avaliadas, como pode ser visto pelas Tabelas 5 e 6, confirmando que a degradação da parationa metílica foi favorecida quando realizado o procedimento em meio alcalino e altas temperaturas.

O modelo de Boltzmann também ajustou bem aos dados obtidos em pH 12, como pode ser observado na Figura 13(B) e na Tabela 6. Os valores de dx foram menores à medida que a temperatura aumentava (12,1 e 0,5 para 25 e 45 °C, respectivamente), indicando que a inclinação da curva era maior, ou seja, uma cinética de degradação mais favorecida. Porém, os valores de x_0 também não mostraram uma tendência definida, pois o ajuste não fica adequado para reações que não tem o período de indução (“lag fase”), assim como nos resultados obtidos em pH 1,5.

Os resultados da degradação da parationa metílica na temperatura de 55 °C não são mostrados, pois durante a realização do procedimento, houve a formação de um precipitado branco no qual impossibilitou a aplicação do método de extração.

Na Figura 14 está representada a correlação entre a temperatura e os valores de constante de velocidade (k) nos valores de pH estudados (1,5 e 12). A Tabela 7 apresenta os valores termodinâmicos de entalpia (ΔH^*) e entropia (ΔS^*), obtidos através do modelo linear da equação de Arrhenius pela Teoria do Complexo Ativado. O coeficiente angular da reta corresponde aos valores de ΔH^* e o coeficiente linear corresponde aos valores de ΔS^* , ambos do complexo ativado.

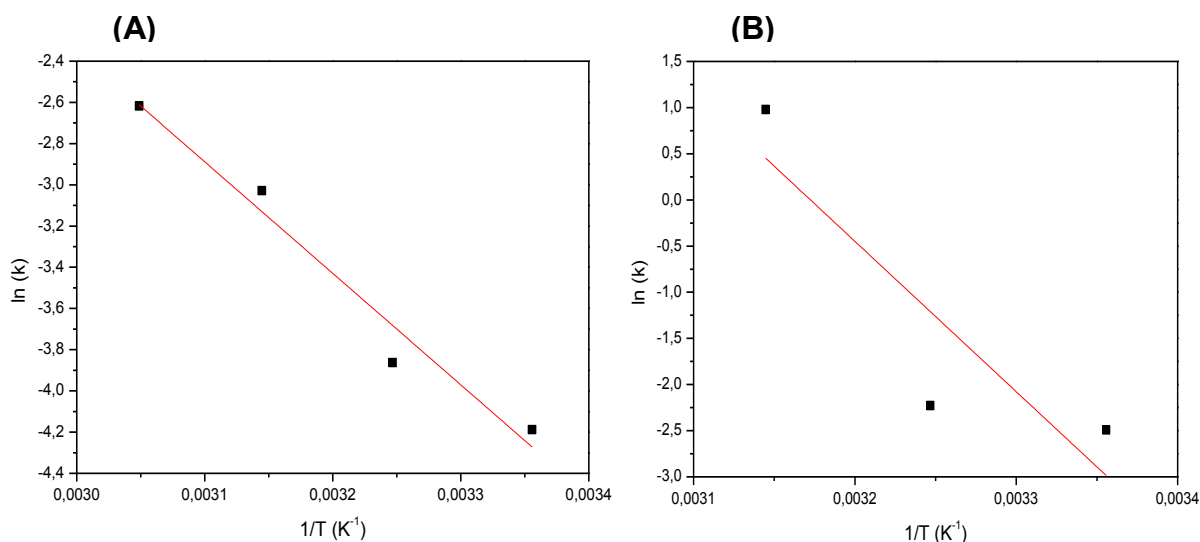


Figura 14: Gráfico de Arrhenius para o efeito da temperatura na degradação da parationa metílica por Al(vz) em pH **(A)** 1,5 e **(B)** 12,0.

Tabela 7: Parâmetros: R^2 , ΔH^* e ΔS^* obtidos pelo gráfico de Arrhenius em pH 1,5 e 12,0.

Parâmetros	pH 1,5	pH 12,0
R^2	0,952	0,583
ΔH^* (J/mol)/R	-5410,2 ± 691,3	-16288,9 ± 8360,2
ΔS^* (J/mol.K)/R	13,9 ± 2,2	51,7 ± 27,2

Observa-se pela Tabela 7 e Figura 14 que o modelo linear não ajustou bem aos dados experimentais obtidos em pH 12, pois obteve-se um valor de R^2 de 0,583, mostrando que a constante de velocidade em função da temperatura não segue o comportamento do modelo de Arrhenius. Já o ajuste para os dados em pH 1,5 mostrou boa linearidade entre o $\ln(k)$ e o recíproco da temperatura ($1/T$), com R^2 de 0,95, seguindo portanto, o comportamento do modelo de Arrhenius.

A partir dos parâmetros mostrados na Tabela 7, pode-se perceber que o efeito da temperatura foi mais pronunciado quando o experimento foi realizado em meio alcalino, uma vez que os valores de ΔH^* e ΔS^* foram cerca de três vezes maiores neste valor de pH (-16288 e -5410 J/mol para ΔH^* e 13,9 e 51,7 J/mol.K para ΔS^* , em pH 1,5 e 12 respectivamente). Estes valores corroboram com o fato de a cinética de degradação da parationa metílica em condições básicas ter sido mais eficiente.

Diante do exposto, os resultados do efeito da temperatura na degradação da parationa metílica mostraram que, apesar da cinética ter sido favorecida em temperaturas elevadas, optou-se por realizar os demais experimentos em temperatura ambiente, já que excelentes porcentagens de degradação também foram alcançadas sem a necessidade de aquecimento do sistema. Além disso, embora o modelo de Boltzmann tenha apresentado melhores ajustes, este modelo não é específico para experimentos de degradação, e sim utilizado em sistemas de crescimento microbiano. Por este motivo, optou-se por utilizar o modelo de pseudo 1ª ordem para os demais experimentos.

5.4 Estudo do mecanismo de degradação da parationa metílica em água por Al(vz)/H⁺

Como já mencionado, similarmente ao sistema Fe/H⁺/O₂, Zhang e colaboradores (2012) propuseram um mecanismo para a geração de radicais ([•]OH) através da transferência de elétrons entre o alumínio de valência zero (Al(vz)) e O₂, sob condições ácidas, conhecido como o sistema Al(vz)/H⁺/O₂. Este mecanismo tem sido amplamente aceito e confirmado em diversos trabalhos na literatura (LIN *et al.*, 2013; ALATON *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2011).

Diante disso, buscou-se estudar o efeito de alguns parâmetros considerados importantes para se entender o mecanismo de degradação do agrotóxico parationa metílica em água, utilizando o sistema $Al(vz)/H^+$ (pH 1,5). Foram avaliados o efeito da oxigenação/desoxigenação da solução; da adição de diferentes concentrações de H_2O_2 na solução e, por fim, a adição de catalisadores (íons Fe^{2+} e Fe^{3+}) para a geração de radicais hidroxila.

5.4.1 Efeito da oxigenação/desoxigenação na degradação da parationa metílica por $Al(vz)$

Cheng *et al.*, (2015) afirmaram que a presença de O_2 no sistema reacional é fundamental para que ocorra a geração de H_2O_2 , corroborando com o mecanismo de degradação proposto por Zhang *et al.*, (2012). Dessa forma, esperava-se que sob condições desoxigenadas, ou seja, na ausência de O_2 no meio, as reações para a geração dos radicais $\cdot OH$ não ocorreriam e nenhuma degradação fosse observada.

Com o objetivo de avaliar o efeito da presença ou ausência de oxigênio em solução na degradação da parationa metílica em água, foram borbulhados isoladamente, sob fluxo constante, os gases O_2 e N_2 no sistema reacional. Estes resultados também foram comparados aos resultados obtidos sem nenhum tipo de gás sendo borbulhado no sistema, sendo mostrados na Figura 15.

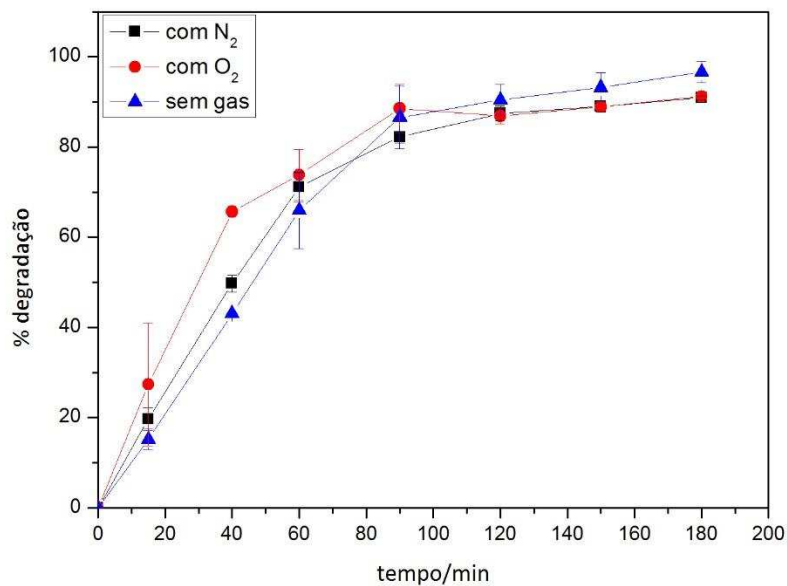
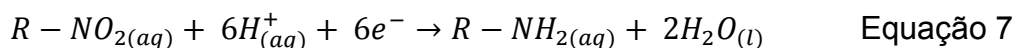


Figura 15: Efeito da oxigenação/desoxigenação do sistema na degradação da parationa metílica por Al(vz). Condições: massa Al(vz)≈ 20 g; 25 °C; C_{inicial} (parationa metílica)= 1 mg/L; volume de solução= 500 mL; pH= 1,5; tempo de borbulhamento= 60 min.

Como pode ser observado pela Figura 15, a oxigenação/desoxigenação do sistema não teve nenhum efeito aparente na degradação da parationa metílica, já que aproximadamente 90%, 91% e 97% do agrotóxico foi degradado sob condições de N₂, O₂ e sem a presença dos gases, respectivamente, após 180 min de reação. Entretanto, ajustando-se o modelo de pseudo 1^a ordem a estes dados, foi possível observar pelos valores obtidos de constante de velocidade que a presença de oxigênio no sistema não foi essencial, mas ajudou na cinética de degradação do agrotóxico (0,0285; 0,0201 e 0,0152 min⁻¹ para as condições de O₂, N₂ e sem os gases, respectivamente).

Diversos autores mostraram a importância da presença de oxigênio para degradação oxidativa utilizando o sistema Al(vz)/H⁺ na geração de radicais [•]OH *in situ* (ZHANG *et al.*, 2012; CHENG *et al.*, 2015). Entretanto, estes resultados mostraram que a presença de oxigênio no sistema não foi essencial para que ocorresse a degradação da parationa metílica por Al(vz), não corroborando, portanto, com os trabalhos encontrados na literatura.

O Al(vz) é um forte agente redutor e, neste sistema em estudo, ele está em excesso. A parationa metílica contém um grupo nitro em sua estrutura (Figura 1), no qual pode ser facilmente reduzido à sua amina correspondente (KHEUM & LI, 2004), como mostrado pela equação 7.



Dessa forma, se não estiver ocorrendo a formação de radicais $\cdot OH$ *in situ*, provavelmente a parationa metílica pode estar sendo reduzida pelo Al(vz), através de uma oxirredução direta entre o agrotóxico e o alumínio.

Jiang e colaboradores (2017) utilizaram um sistema contendo Al(vz)¹ (SZVAI/Cr^{VI}/H⁺) para avaliar a redução de Cr^{VI} em água. Sob condições oxigenadas, eles obtiveram cerca de 40% de redução de Cr^{VI}. Os autores observaram que, devido ao alto potencial do Cr^{VI}/Cr³⁺ (1,14 V) em relação ao O₂/H₂O₂ (0,68 V)², nestas condições o Cr^{VI} era reduzido através de uma transferência de elétrons direta entre ele e o alumínio, sem a produção *in situ* de H₂O₂. Esta hipótese foi confirmada pelos resultados obtidos sob condições desoxigenadas (fluxo de gás argônio), no qual os autores alcançaram cerca de 26% de redução de Cr^{VI}.

Portanto, uma vez que a oxigenação do sistema não influenciou na degradação da parationa metílica, visto pela cinética das três condições estudadas, os demais experimentos foram realizados sem a presença de nenhum dos gases sendo borbulhados no meio reacional.

5.4.2 Efeito da concentração do peróxido de hidrogênio

Zhang e colaboradores (2012) ao proporem o mecanismo de degradação de compostos orgânicos pelo sistema Al(vz)/H⁺/ar (mostrado pelo diagrama esquemático da Figura 3), afirmaram que, inicialmente ocorre a geração de H₂O₂ *in situ* através da redução do O₂ sob condições ácidas. Em seguida, este peróxido atua como precursor

¹ Os autores utilizaram placas de sucata de alumínio (SZVAI) nas dimensões: 3mm x 3mm, sem o prévio tratamento ácido.

² Apesar da concentração do O₂ em solução ser maior que do Cr^{VI} (1,25 mmol/L e 100 umol/L respectivamente), as diferenças de potenciais dos dois pares redox é tão significativa ao ponto de a reação predominante no sistema ser entre o Cr^{VI} e Al(vz), de acordo com a equação de Nernst.

para a formação de radicais $\cdot\text{OH}$. Logo, esperava-se que a adição de H_2O_2 no sistema acelerasse a formação destes radicais e, conseqüentemente melhorasse a degradação da parationa metílica.

Dessa forma, foi avaliado inicialmente, o efeito da adição de diferentes concentrações de H_2O_2 no sistema reacional (0, 10 e 20 mmol/L) na presença da placa de $\text{Al}(\text{vz})$. Os resultados são mostrados na Figura 16.

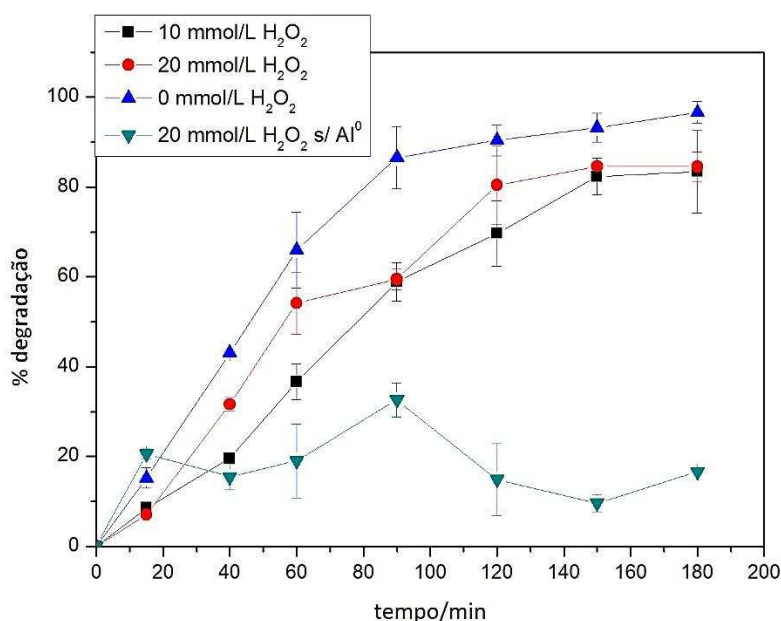


Figura 16: Efeito da adição de H_2O_2 na degradação da parationa metílica da água. Condições: (■) sistema contendo o $\text{Al}(\text{vz})$ e 10 mmol/L de H_2O_2 ; (●) sistema contendo o $\text{Al}(\text{vz})$ e 20 mmol/L de H_2O_2 ; (▲) sistema contendo o $\text{Al}(\text{vz})$ e sem a presença do H_2O_2 e (▼) sistema sem a presença do $\text{Al}(\text{vz})$ e contendo 20 mmol/L de H_2O_2 ; pH 1,5; 25 °C; C_{inicial} (parationa)= 1 mg/L; volume de solução: 500 mL; massa da placa de $\text{Al}(\text{vz}) \approx 20$ g.

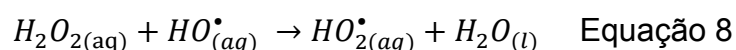
Observando-se a Figura 16, percebe-se que na ausência de peróxido de hidrogênio (0 mmol/L), 97% de degradação pôde ser alcançada após 180 min de reação. Entretanto, quando foi adicionado ao sistema 10 ou 20 mmol/L do agente oxidante, pode-se observar que a degradação diminuiu para 85% após as 3 horas. Este efeito negativo causado pela adição do H_2O_2 foi observado durante todo o processo e comprovado pela diminuição das constantes de velocidade obtidas nos

ajustes do modelo de pseudo 1ª ordem (0,0152; 0,0049 e 0,0100 min⁻¹ para 0, 10 e 20 mmol/L, respectivamente).

Além disso, sem a presença do Al(vz), apenas o H₂O₂ (20 mmol/L) não foi eficiente para a degradação, já que cerca de 20% da parationa metílica foi removida após os 180 min de reação. Isto mostra que para que ocorra a degradação da parationa metílica há a necessidade da presença do Al(vz) e não necessita do H₂O₂ no meio reacional.

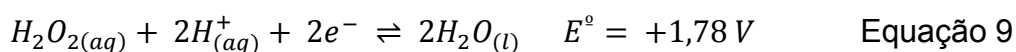
Cheng e colaboradores (2015), estudaram a remoção de fenol da água por Al(vz). Quando os autores avaliaram o efeito da adição de diferentes concentrações (0 a 8 mmol/L) de H₂O₂ no sistema, eles observaram que, em baixas concentrações de H₂O₂ (2 mmol/L), a remoção do fenol aumentava. Entretanto, em concentrações maiores (acima de 4 mmol/L), o efeito era negativo, ou seja, a quantidade degradada de fenol era menor. Cai e colaboradores (2015) também avaliaram o efeito deste parâmetro na degradação do corante Orange G por Al(vz). Os autores observaram que concentrações maiores que 80 mmol/L do agente oxidante no sistema, fazia com que a porcentagem de descoloração do corante diminuísse. Estes autores concluíram que existe uma “faixa ótima” de concentração de H₂O₂ para a degradação de cada poluente orgânico.

A adição em excesso de agente oxidante, neste caso o peróxido de hidrogênio, faz com que ele atue como um “scavenger”, ou “capturador” de radicais hidroxila. O peróxido pode reagir com estes radicais e formar produtos radicalares menos reativos e menos eficientes para a degradação oxidativa de compostos orgânicos (KHAN, *et al.* (2015); CAI *et al.* (2015); WU *et al.* (2010)), conforme mostrado pela equação 8 abaixo.



Entretanto, de acordo com os resultados obtidos, a degradação da parationa metílica provavelmente não ocorreu pela formação de radicais [•]OH, seguindo o mecanismo já conhecido na literatura. Dessa forma, o efeito negativo observado na degradação do agrotóxico pela adição de H₂O₂ em excesso, pode ser devido à

competição pelos sítios do Al(vz), ocorrendo entre a parationa metílica e o H₂O₂. Neste último caso, o H₂O₂ também pode ser reduzido de acordo com a equação 9.



5.4.3 Efeito da adição dos íons Fe²⁺ e Fe³⁺ na degradação da parationa metílica por Al(vz)

A redução do O₂ na presença de Al(vz), pode levar à formação de H₂O₂, como mostrado na equação 3. Este H₂O₂ é consumido durante a reação de formação dos radicais ·OH. Porém, a presença de íons ferro no sistema é capaz de acelerar este consumo de H₂O₂, através das reações Fenton. Estas reações consistem na decomposição do H₂O₂ pelos íons ferrosos (Fe²⁺) para a geração dos radicais hidroxilas (HO·), levando à degradação oxidativa de compostos orgânicos (BOKARE & CHOI, (2014); WU, *et al.*, (2013)).

Portanto, a fim de se estudar a capacidade dos íons ferro em catalisar a reação de degradação da parationa metílica, foi estudado o efeito da adição de íons Fe²⁺ e íons Fe³⁺ em diferentes concentrações ao sistema na presença e ausência do Al(vz). As concentrações estudadas foram de 0, 10 e 100 µmol/L, e os resultados estão apresentados na Figura 17.

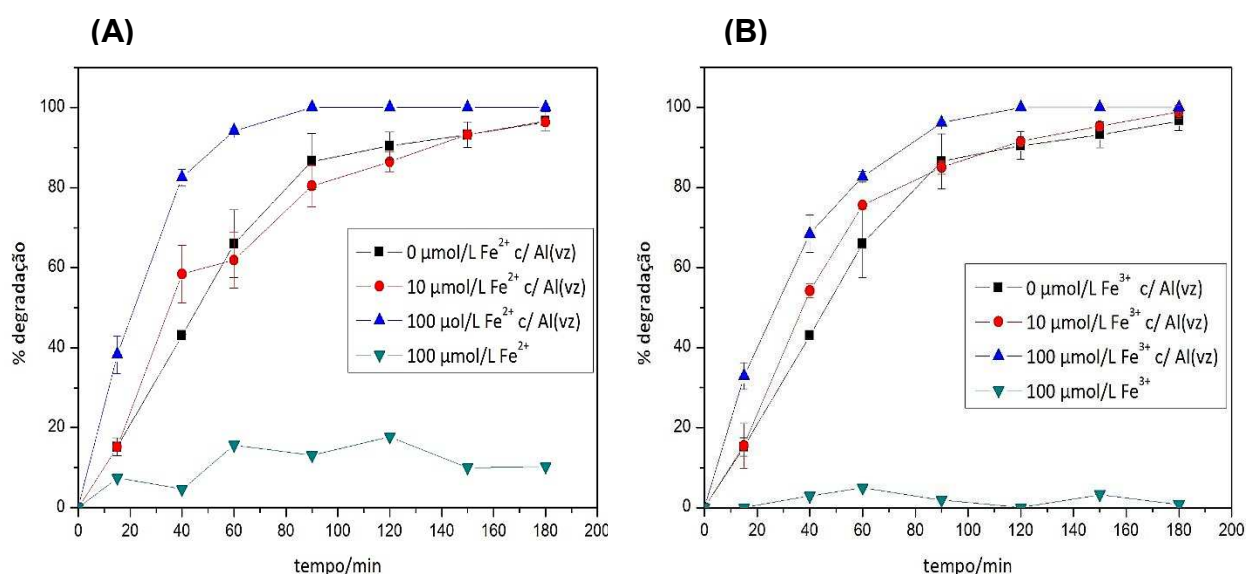


Figura 17: Efeito da adição de **(A)** íons Fe^{2+} e **(B)** íons Fe^{3+} em diferentes concentrações na presença e ausência da placa de $\text{Al}(\text{vz})$. Condições: massa $\text{Al}(\text{vz}) \approx 20 \text{ g}$; $25 \text{ }^\circ\text{C}$; C_{inicial} (parationa metílica) = 1 mg/L ; volume de solução = 500 mL ; $\text{pH} = 1,5$; concentrações dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} = $0, 10$ e $100 \text{ } \mu\text{mol/L}$.

Como pode ser observado pela Figura 17(A), ao adicionar o íon Fe^{2+} à solução, na concentração de $100 \text{ } \mu\text{mol/L}$ e na ausência da placa de $\text{Al}(\text{vz})$, este íon sozinho não foi eficiente para degradar a parationa metílica, já que somente $\sim 15\%$ de degradação foi alcançada após 180 min de reação. Já na presença do $\text{Al}(\text{vz})$, com 0 ou $10 \text{ } \mu\text{mol/L}$ do íon Fe^{2+} , observa-se que cerca de 97% de degradação do agrotóxico foi alcançada em ambos os sistemas. Entretanto, aumentando-se a concentração do íon Fe^{2+} para $100 \text{ } \mu\text{mol/L}$, a degradação foi mais eficiente, uma vez que em apenas 90 min de reação, obteve-se 100% de degradação do agrotóxico.

Similarmente aos ensaios realizados com o íon Fe^{2+} , também foi estudada a adição de íons Fe^{3+} ao sistema. Os resultados apresentados na Figura 17(B) mostraram que a adição de $100 \text{ } \mu\text{mol/L}$ de Fe^{3+} sem a presença do $\text{Al}(\text{vz})$ no sistema, também não foi eficiente para a degradação da parationa metílica, já que a sua porcentagem de degradação se manteve constante decorridos os 180 min de reação. Comparando-se as concentrações de 0 e $10 \text{ } \mu\text{mol/L}$ de Fe^{3+} na presença do $\text{Al}(\text{vz})$, aparentemente este íon também não gerou nenhum efeito positivo na degradação. Porém, quando a concentração do Fe^{3+} foi aumentada para $100 \text{ } \mu\text{mol/L}$, observou-se

que em apenas 120 min de reação a parationa metílica já havia sido degradada totalmente.

Na Figura 18 são mostrados os ajustes do modelo de pseudo 1ª ordem aos dados obtidos e seus respectivos resíduos. Já na Tabela 8 são apresentados os parâmetros encontrados pelo modelo para cada ajuste realizado.

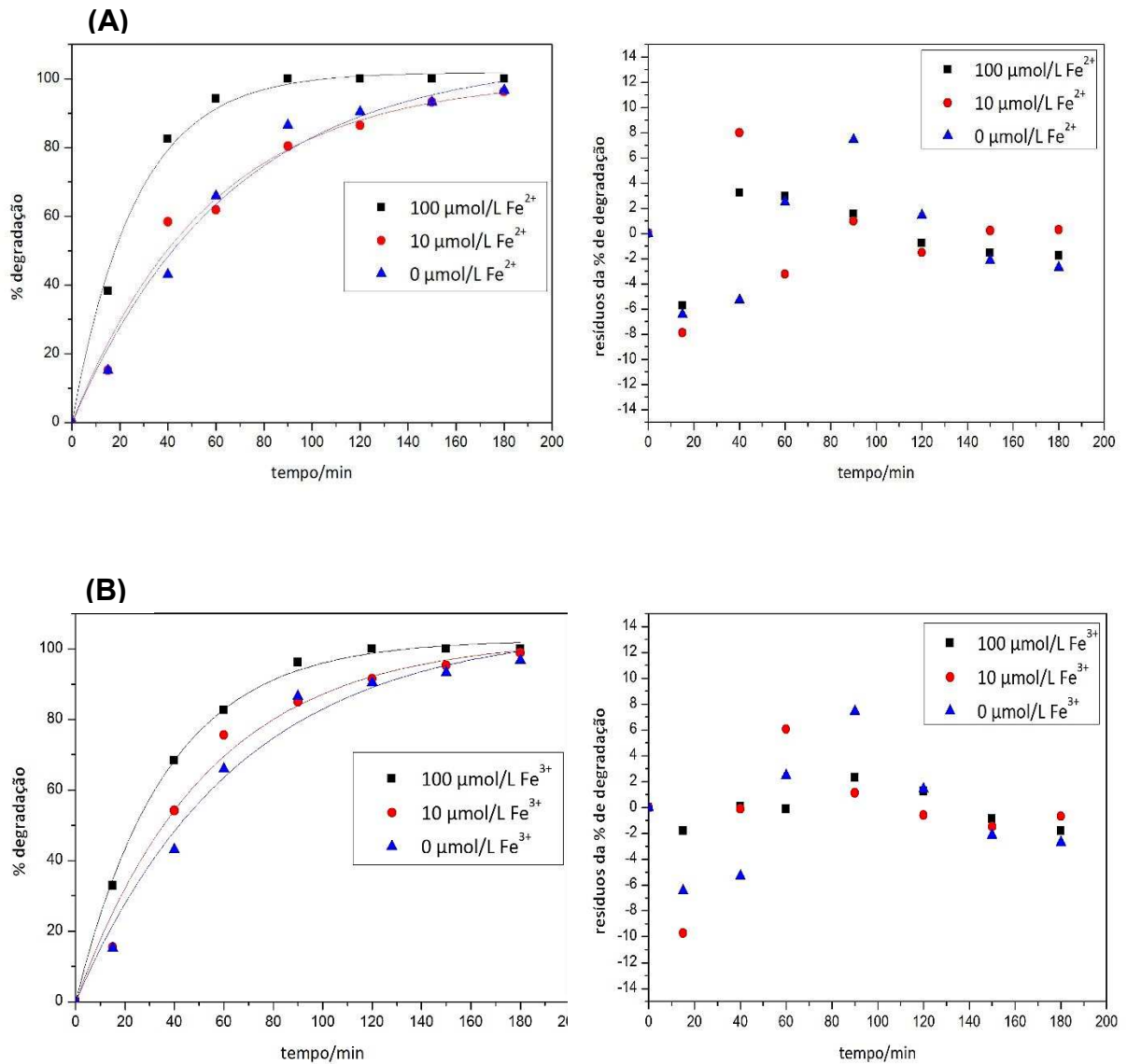


Figura 18: Ajuste do modelo de pseudo 1ª ordem aos dados do efeito da adição de (A) Fe²⁺ e (B) Fe³⁺ na degradação da parationa metílica por Al(vz) e seus respectivos resíduos.

Tabela 8: Parâmetros obtidos pelo ajuste de pseudo 1ª ordem para os ensaios do efeito da adição de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Íons	Fe^{2+}		Fe^{3+}	
	Concentração	R^2	k (min^{-1})	R^2
0 $\mu\text{mol/L}$	0,983	0,0152 $\pm 0,002$	0,983	0,0152 $\pm 0,002$
10 $\mu\text{mol/L}$	0,982	0,0174 $\pm 0,002$	0,984	0,0187 $\pm 0,002$
100 $\mu\text{mol/L}$	0,993	0,0377 $\pm 0,003$	0,998	0,0275 $\pm 0,001$

Já na Figura 19, estão representados graficamente os valores de constante de velocidade (k) mostrados na Tabela 8, em cada concentração estudada, para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} .

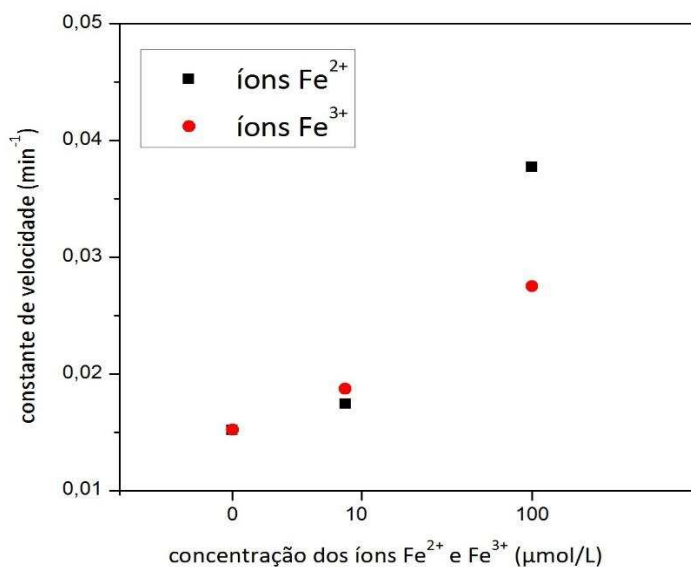


Figura 19: Constantes de velocidade (min^{-1}) para cada concentração estudada dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Os valores de R^2 apresentados na Tabela 8 mostraram que o modelo de pseudo 1ª ordem ajustou bem a estes dados. Os parâmetros obtidos por este modelo

confirmaram que a adição de Fe^{2+} ajudou na degradação da parationa metílica, e que na concentração de $100 \mu\text{mol/L}$, a eficiência foi maior. Observa-se pelos valores de constante de velocidade (k), apresentados na Figura 19 que, à medida que a concentração de Fe^{2+} aumentava, o valor de k também aumentava, sendo $0,0152$ contra $0,0377$ para os ensaios com adição de 0 e $100 \mu\text{mol/L}$ de Fe^{2+} , respectivamente.

A adição do íon Fe^{3+} também favoreceu a cinética de degradação, como mostrado pelos valores de k na Tabela 8 e pela Figura 19, sendo que na concentração de $100 \mu\text{mol/L}$ de Fe^{3+} , obteve-se maior eficiência. A constante de velocidade aumentou de $0,0152$ para $0,0275$ na presença deste íon. Portanto, estes resultados revelam que a adição de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} ao sistema favoreceram a degradação da parationa metílica por $\text{Al}(\text{vz})$.

Zhang e colaboradores (2012) estudaram a degradação de acetoaminofeno em solução aquosa utilizando $\text{Al}(\text{vz})$ e $\text{pH } 1,5$. Neste sistema, o tempo necessário para a completa degradação do composto era cerca de 16 horas de reação. Porém, quando estes autores adicionaram $100 \mu\text{mol/L}$ de Fe^{2+} ao sistema, apenas 5 horas de reação foram necessárias para alcançar 100% de degradação de acetoaminofeno. Além disso, os autores também avaliaram a adição de Fe^{3+} ao sistema. Com a adição de $100 \mu\text{mol/L}$ de Fe^{3+} ao sistema, a completa degradação do composto acontecia em apenas 3 horas de reação.

Em um trabalho realizado por Liu e colaboradores (2011) utilizando o $\text{Al}(\text{vz})$ para a remoção de bisfenol da água, os autores observaram que a adição de Fe^{2+} no sistema reacional também aumentava significativamente a eficiência de remoção deste composto. Os autores alcançaram cerca de 75% de remoção em 12 horas de reação sem a adição de Fe^{2+} . Já na presença de $10 \mu\text{mol/L}$ deste íon, 99% de remoção foi obtida em 8 horas de reação.

5.4.3.1 Comparação da eficiência dos íons Fe²⁺ e Fe³⁺ (100 µmol/L) ao sistema de degradação da parationa metílica por Al(vz)

Comparando-se a eficiência dos dois íons estudados, na concentração de 100 µmol/L, o íon Fe²⁺ foi mais eficiente em catalisar a reação, como pode ser observado pelo maior valor da constante de velocidade cinética (0,0377 e 0,0275 para Fe²⁺ e Fe³⁺, respectivamente). Além disso, as porcentagens de degradação da parationa metílica obtidas em 40 e 60 min foram 82% e 94% para o sistema contendo Fe²⁺, enquanto que com a presença do Fe³⁺, obteve-se 68% e 82% de degradação, respectivamente, apresentados na Figura 20.

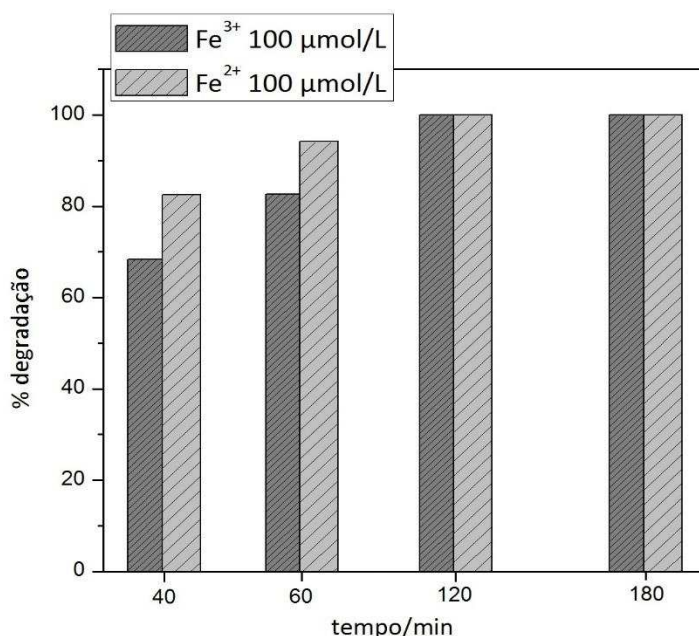
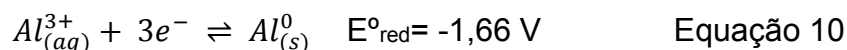
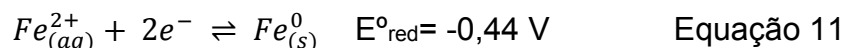


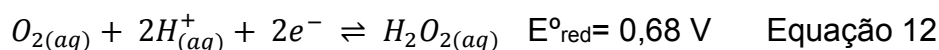
Figura 20: Comparação dos tempos de 40, 60, 120 e 180 min de reação na adição de Fe²⁺ e Fe³⁺ 100 µmol/L no sistema de degradação da parationa metílica por Al(vz). Condições: massa Al(vz)≈ 20 g; 25° C; C_{inicial} (parationa metílica)= 1 mg/L; volume de solução= 500 mL; pH= 1,5.

Devido ao alto potencial de redução do alumínio (equação 10), estes resultados sugerem que primeiramente ocorreu uma reação de oxirredução entre o alumínio e o íon Fe²⁺, (equação 11), o qual levou à formação de Fe⁰ *in situ* no sistema.

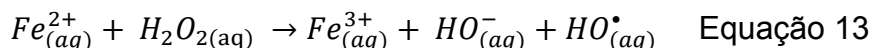




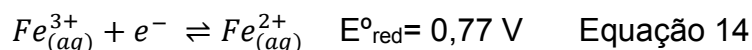
Em seguida, com a presença de oxigênio dissolvido no meio, este pode ser reduzido na presença do Fe^0 gerado *in situ*, levando à formação do íon radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), o qual reage rapidamente em meio ácido, formando o radical hidroperoxila (HO_2^{\cdot}) e o desproporcionamento destes radicais instáveis leva à formação de H_2O_2 *in situ* (ROY *et al.*, 2003), mostrado na equação 12.



O H_2O_2 gerado *in situ* reage com o Fe^{2+} (equação 13), resultando na geração de radicais hidroxila ($\cdot OH$) através das reações Fenton.



Na presença do íon Fe^{3+} , o início da reação foi mais lento. Provavelmente porque, numa primeira etapa, deve ocorrer a redução do Fe^{3+} à Fe^{2+} (equação 14) na presença do Al(vz). Em seguida, estes íons Fe^{2+} gerados também foram reduzidos à Fe^0 (via equação 11) pelo Al(vz), levando à formação de H_2O_2 e, conseqüentemente, de radicais $\cdot OH$ (via equação 13). Dessa forma, a redução do Fe^{3+} , é uma etapa limitante da velocidade de reação (BOKARE & CHOI, (2014); HSU *et al.*, (2016)).



Apesar da adição do Fe^{2+} ter melhorado a cinética de degradação, quando comparado ao íon Fe^{3+} , em ambos os sistemas com apenas 120 min de reação obteve-se 100% de degradação da parationa metílica. Isto mostra que qualquer um destes íons seria eficiente para ser utilizado como catalisador dessa reação.

Nestas condições em que estes experimentos foram realizados (presença de O_2 , meio ácido e na presença de íons Fe^{2+} e Fe^{3+}), sugere-se que os mecanismos de degradação da parationa metílica tenham sido através das reações do tipo Fenton, com a geração dos radicais $\cdot OH$. Nos demais experimentos realizados (ausência dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+}) e a partir dos resultados obtidos, provavelmente não houve a

formação destes radicais e outros mecanismos de degradação podem estar acontecendo.

5.5 Degradação de um "pool" de agrotóxicos por Al(vz) na presença de íons Fe^{3+} .

Com a finalidade de avaliar a capacidade do sistema $Al(vz)/H^+/Fe^{3+}$ em degradar outras classes de agrotóxicos, além da parationa metílica, realizou-se um experimento nas condições ótimas previamente estabelecidas, com os compostos atrazina (herbicida), flutriafol e azoxistrobina (fungicidas), juntamente com a parationa metílica (inseticida), monitorando a reação por 300 min. O resultado da degradação deste "pool" de compostos está mostrado na Figura 21.

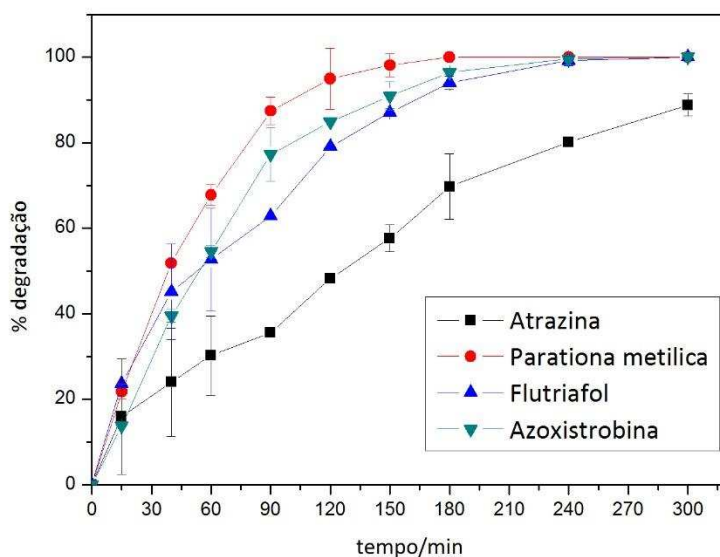


Figura 21: Degradação simultânea de um "pool" de agrotóxicos utilizando o sistema: $Al(vz)/H^+/Fe^{3+}$. Condições: massa $Al(vz) \approx 20$ g; $C_{inicial}$ (agrotóxicos) = 1 mg/L; pH= 1,5; 25 °C; $C_{inicial}(Fe^{3+})= 100 \mu mol/L$.

Observando-se a Figura 21, percebe-se que os 4 compostos foram degradados pelo sistema $Al(vz)/H^+/Fe^{3+}$ simultaneamente. Após os 300 min de reação, a parationa metílica, o flutriafol e azoxistrobina foram 100% removidos, e cerca de 88% de remoção foi alcançada para a atrazina, sendo o composto mais difícil de degradar. Estes resultados sugerem que o responsável pela degradação destes compostos são

provavelmente os radicais $\cdot\text{OH}$, na qual foram gerados *in situ* devido à presença de íons Fe^{3+} no meio reacional. Estes radicais apresentam baixa seletividade de ataque, sendo capazes de oxidar diversos compostos orgânicos simultaneamente (EVGENIDOU *et al.*, 2007).

Bokare & Choi (2009) estudaram a degradação do 4-clorofenol em água por $\text{Al}(\text{vz})$, e avaliaram as melhores condições da reação. Esses pesquisadores também aplicaram o método para outros três compostos e obtiveram 100% de degradação para o fenol e nitrobenzeno, e cerca de 80% para o dicloroacetato após 10 horas de reação. Segundo estes autores, o nitrobenzeno, além de ter sido reduzido à anilina, também gerou produtos intermediários formados pela degradação oxidativa, no mesmo sistema de tratamento.

Na Figura 22 estão apresentados os cromatogramas obtidos por GC-FID, após análise dos extratos gerados nos ensaios de degradação dos agrotóxicos. Observa-se que as áreas dos compostos diminuem ao decorrer do tempo, e outros picos em diferentes tempos de retenção aparecem. Após os 300 min de reação, praticamente nenhum pico é observado no cromatograma. Provavelmente os compostos de degradação também estão sendo degradados, ou a concentração destes é muito baixa, sendo menor que o limite de detecção do método.

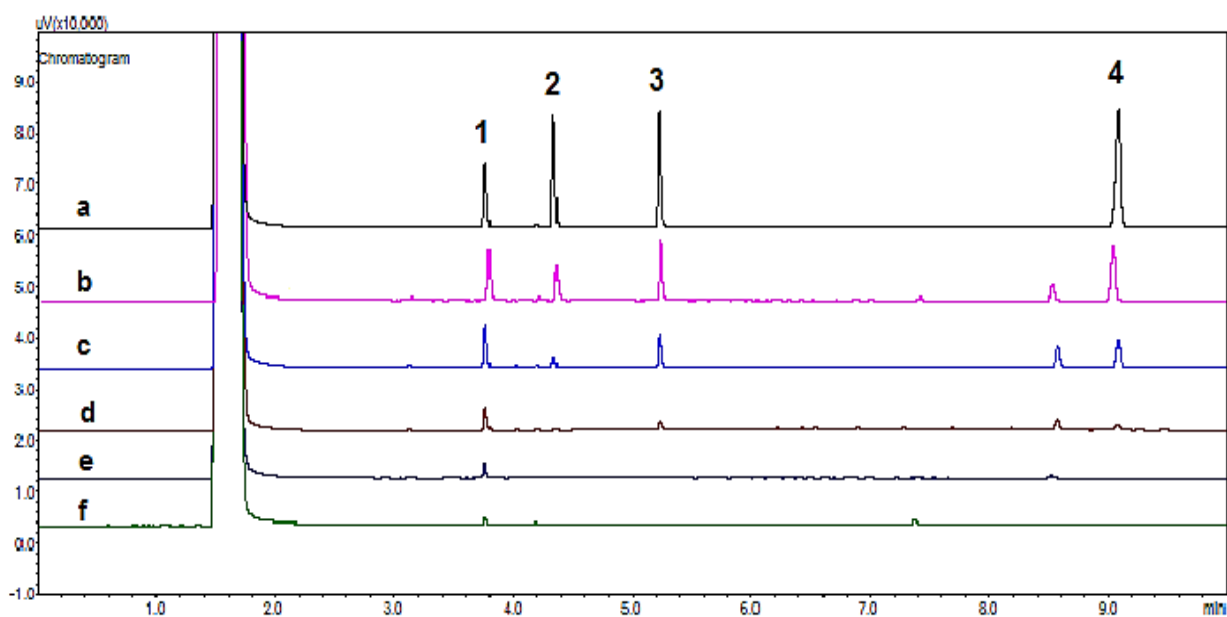


Figura 22: Cromatogramas obtidos nos ensaios de degradação do “pool” de agrotóxicos (pH 1,5; 25 °C e C_{inicial} (agrotóxicos)= 1 mg/L). Compostos: **1**) Atrazina ($t_r= 3,7$ min); **2**) Parationa metílica ($t_r= 4,3$ min); **3**) Flutriafol ($t_r= 5,2$ min) e **4**) Azoxistrobina

($t_r = 9,0$ min). Cromatogramas: **a**) Sem a presença do Al(vz) (0 min); **b**) após 60 min de reação; **c**) 120 min; **d**) 180 min; **e**) 240 min; **f**) 300 min de reação.

5.6 Liberação de Al^{3+} em solução

Nos estudos de degradação de compostos orgânicos por Al(vz), um parâmetro importante a ser avaliado é a liberação de Al^{3+} em solução. Este parâmetro pode fornecer informações essenciais sobre o mecanismo de reação, como também se há riscos ecotoxicológicos associados ao uso deste metal durante o tratamento (ALATON *et al.*, 2017). A Figura 23 mostra a liberação de Al^{3+} (em mg/L) durante todo o processo de degradação da parationa metílica (180 min), em pH 1,5 e 12,0.

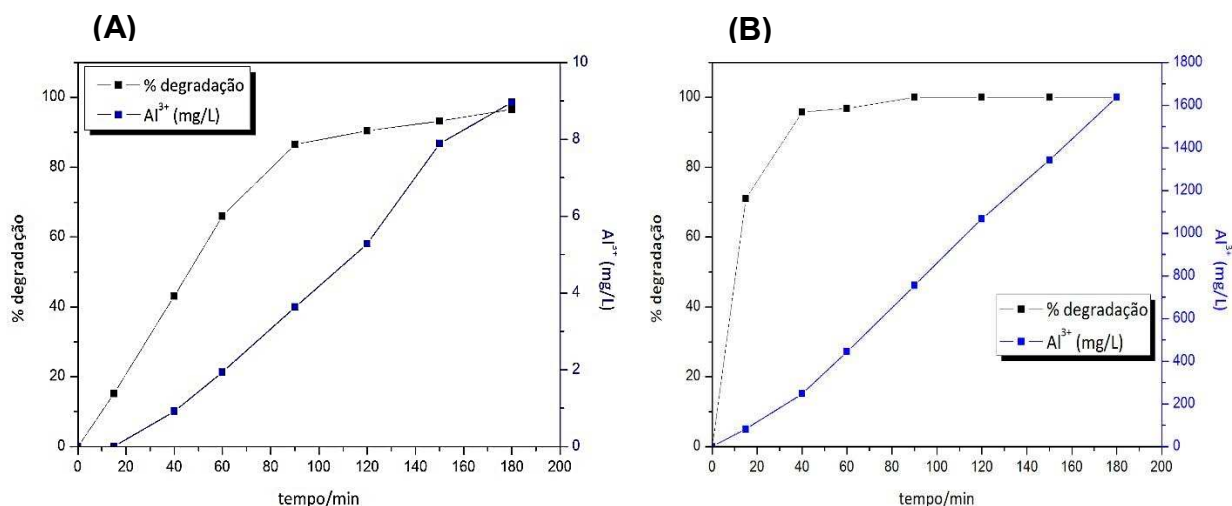
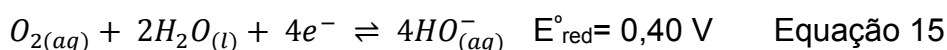


Figura 23: Liberação de Al^{3+} durante o processo de degradação da parationa metílica da água por Al(vz). **(A)** pH 1,5 e **(B)** pH 12,0. Condições: massa Al(vz) \approx 20 g; 25 °C; $C_{inicial}$ (parationa metílica) = 1 mg/L; volume de solução = 500 mL.

Observando-se a Figura 23, pode-se perceber que durante todo o processo de degradação, ocorreu um aumento da concentração de íons Al^{3+} sendo liberados em solução. Após os 180 min de reação, cerca de 9 mg/L de Al^{3+} foi liberado no sistema em pH 1,5. Bokare & Choi (2009) encontraram cerca de 35 mg/L de Al^{3+} no sistema de degradação do 4-clorofenol (100 μ mol/L) em pH 2,5 por Al(vz). Já Alaton *et al.* (2017), também observaram um aumento gradual na concentração de Al^{3+} durante o processo de degradação de iopamidol (2 mg/L) em pH 3,0 por Al(vz), chegando à aproximadamente 10 mg/L após 120 min.

Foi avaliado também o processo de liberação de Al^{3+} em meio básico, na qual o processo de corrosão deste metal também ocorre (CODARO, 2006). A liberação de Al^{3+} foi muito mais acentuada em meio básico, cerca de 1,6 g/L do metal foi medido após 180 min. Codaro (2006), ao estudar diferentes ligas de alumínio e avaliar o efeito do pH na corrosão das mesmas, observou que em meio fortemente alcalino, as ligas se corroíam mais facilmente. Isto corrobora com o fato da concentração final de Al^{3+} ter sido maior sob condições alcalinas.

Para que uma reação de corrosão ocorra, é necessário que ocorram simultaneamente as semi-reações anódica e catódica. Neste sistema em estudo, o alumínio metálico foi oxidado à Al^{3+} , representando, portanto, a semi-reação anódica (equação 10). No entanto, para a semi-reação catódica, não se sabe qual espécie foi reduzida³, uma vez que tanto o agrotóxico parationa metílica (equação 7), quanto o oxigênio em solução (equação 15) estão disponíveis para receber elétrons.



Em ambos valores de pH (1,5 e 12,0) observa-se que, apesar da parationa metílica já ter sido totalmente degradada, o processo de corrosão continuou acontecendo e, conseqüentemente, a concentração de Al^{3+} continuou aumentando, ficando acima do valor máximo permitido (VMP) de 0,2 mg/L (BRASIL, 2011). Essa concentração residual de Al^{3+} em solução pode ser controlada pelo ajuste de pH, levando à formação do precipitado de $Al(OH)_3$, devendo ser feito para o descarte seguro da solução após ser submetida a este tratamento. Essa prática já é realizada na etapa de coagulação/floculação dos tratamentos de água (ALATON *et al.*, (2017); BOKARE & CHOI (2009)). Portanto, o simples ajuste do pH (~6,0), reduziria a concentração de Al^{3+} em solução, diminuindo a toxicidade da água por este metal, não prejudicando as plantas, os organismos aquáticos, nem seres humanos (ALATON *et al.*, 2017).

³ Neste caso, o estudo dos potenciais eletroquímicos do sistema na presença e ausência de oxigênio e do agrotóxico parationa metílica auxiliará no melhor entendimento do equilíbrio redox do sistema.

6 CONCLUSÕES

O sistema utilizando o Al(vz) em placa mostrou potencial para ser aplicado no tratamento de águas contaminadas por resíduos do agrotóxico parationa metílica, uma vez que o processo mostrou-se rápido, prático e eficiente.

Os parâmetros tempo de lavagem ácida da placa, pH e temperatura da solução se mostraram importantes para o sistema de degradação do agrotóxico parationa metílica. Com maior tempo de ativação (60 min), a eficiência de remoção foi maior, pois disponibilizou uma superfície maior e mais homogênea para transferência de elétrons. Sob condições ácidas (pH 1,5), alcançou-se cerca de 97% de degradação da parationa metílica após 180 min de reação. Já sob condições alcalinas (pH 12), 100% de degradação foi obtida em apenas 60 min de reação. A constante de velocidade cinética da reação foi maior à medida que se aumentava a temperatura, nos dois valores de pH avaliados (1,5 e 12), com o modelo cinético de pseudo 1ª ordem sendo utilizado para ajuste aos dados.

Estudos mais detalhados devem ser feitos para se entender o mecanismo de degradação da parationa metílica na presença de Al(vz), visto que os resultados obtidos nos ensaios com a adição de H₂O₂, íons Fe²⁺ e Fe³⁺ ao sistema, bem como com a oxigenação/desoxigenação do meio não foram condizentes com o mecanismo já conhecido utilizando este tipo de sistema. Estes ensaios indicam que possivelmente a parationa metílica esteja sendo degradada de forma redutiva pelo Al(vz).

O sistema Al(vz)/H⁺/ar/Fe³⁺ foi aplicado para a degradação de um "pool" de agrotóxicos de diferentes classes (atrazina, parationa metílica, flutriafol e azoxistrobina). Os resultados obtidos mostraram excelentes porcentagens de degradação destes agrotóxicos em água. A possível formação dos radicais [•]OH *in situ* via reação Fenton pode ter acontecido. Isto porque neste sistema, além do Al(vz), contém íons Fe³⁺, meio ácido e presença de oxigênio. Estes radicais são altamente reativos, não seletivos e degradam diversos tipos de compostos orgânicos.

Diante do exposto, pode-se considerar este processo de degradação por Al(vz) como uma alternativa viável para o tratamento de águas contaminadas por agrotóxicos, destacando-se a necessidade da continuidade de novas pesquisas para melhor entendimento do sistema.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados apresentados neste trabalho proporcionaram subsídios para novos estudos, os quais podem levar a melhorias do sistema proposto, bem como melhor entendimento dos possíveis mecanismos de degradação de agrotóxicos da água por Al(vz).

Dessa forma, como sugestão para trabalhos futuros recomenda-se o estudo da cinética do potencial eletroquímico das reações, bem como o equilíbrio redox do sistema em diferentes valores de pH. Os resultados de potenciais medidos durante as reações de degradação da parationa metílica, em pH 1,5 e 12,0, e as medidas de liberação de Al^{3+} em solução estão apresentados na Figura 24.

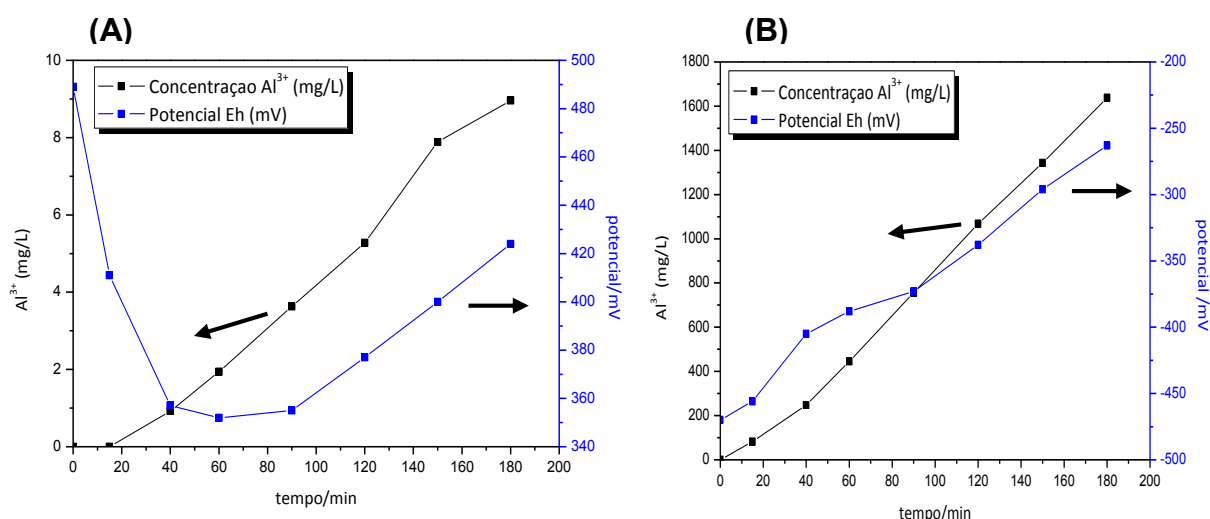


Figura 24: Comportamento do potencial eletroquímico e da concentração analítica do Al^{3+} . (A) meio ácido – pH 1,5 e (B) meio básico – pH 12,0.

Além destes estudos, sugere-se a avaliação da liberação de alumínio na ausência do agrotóxico parationa metílica, bem como as medidas de seus potenciais eletroquímicos, a fim de se determinar qual é a espécie responsável pela reação catódica do sistema de oxirredução.

Outros parâmetros que podem influenciar no sistema de degradação por Al(vz) também devem ser avaliados, tais como a adição de capturadores de radicais $\cdot OH$ (álcool tert-butílico; metanol), a fim de se comprovar o mecanismo de geração destes

radicais “*in situ*” por este sistema. Sugere-se também a realização de um estudo mais aprofundado utilizando os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na presença do $\text{Al}(\text{vz})$, avaliando-se outras diferentes concentrações destes íons, bem como a adição destes na ausência de oxigênio (sistema desoxigenado) e presença do $\text{Al}(\text{vz})$; além de realizar a determinação de oxigênio dissolvido (sob condições oxigenadas/desoxigenadas) em solução e a determinação/quantificação da formação de H_2O_2 *in situ*. Todos estes parâmetros podem ajudar no auxílio do entendimento sobre a habilidade que uma substância tem de reagir como “doadora” ou “receptora” de elétrons, fornecendo informações essenciais para a compreensão do mecanismo de reação em sistemas utilizando $\text{Al}(\text{vz})$.

Identificação do produto de degradação da parationa metílica

O cromatograma obtido pelo GC/FID após análise do processo de degradação da parationa metílica da água por $\text{Al}(\text{vz})$ mostra a formação de um produto, cujo tempo de retenção foi de 3,6 min (Figura 25). Entretanto, após análise qualitativa destes extratos utilizando o GC-MS, não foi possível a identificação deste composto de degradação, devido às baixas porcentagens de similaridade com a biblioteca do *software* (Figura 26).

Dessa forma, sugere-se a identificação e quantificação deste subproduto de degradação da parationa metílica (através de extratos mais concentrados e a utilização de padrões analíticos), bem como a avaliação do grau de toxicidade do mesmo.

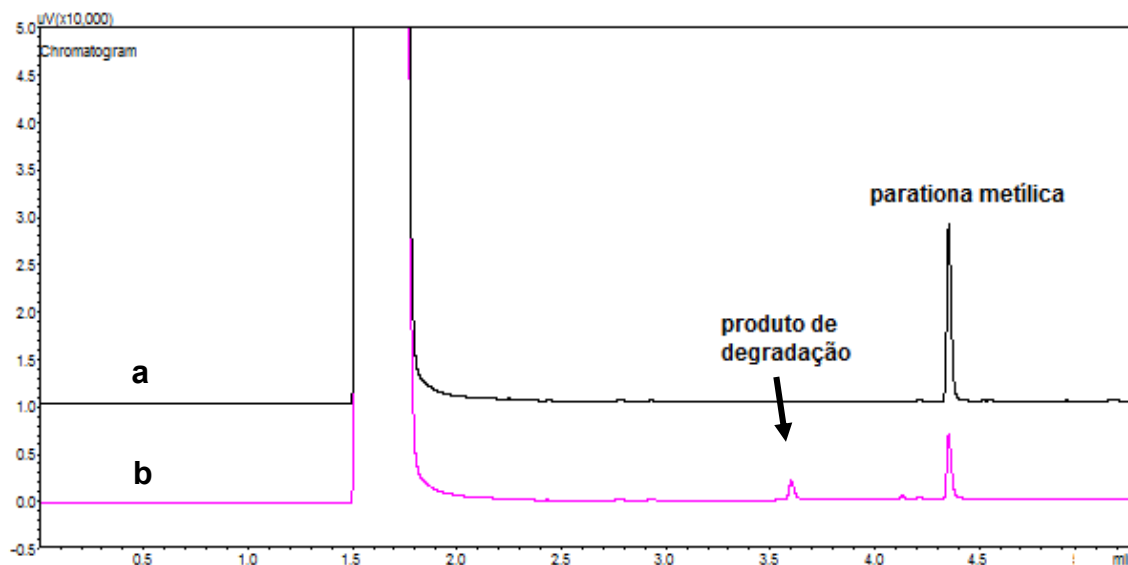


Figura 25: Cromatograma dos extratos obtidos por GC/FID/DLLME. **(a)** tempo de reação: 0 min; **(b)** tempo de reação: 60 min. Condições: massa Al(vz) \approx 20 g; C_{inicial} (parationa metilica)= 1mg/L; pH= 1,5; 25 °C.

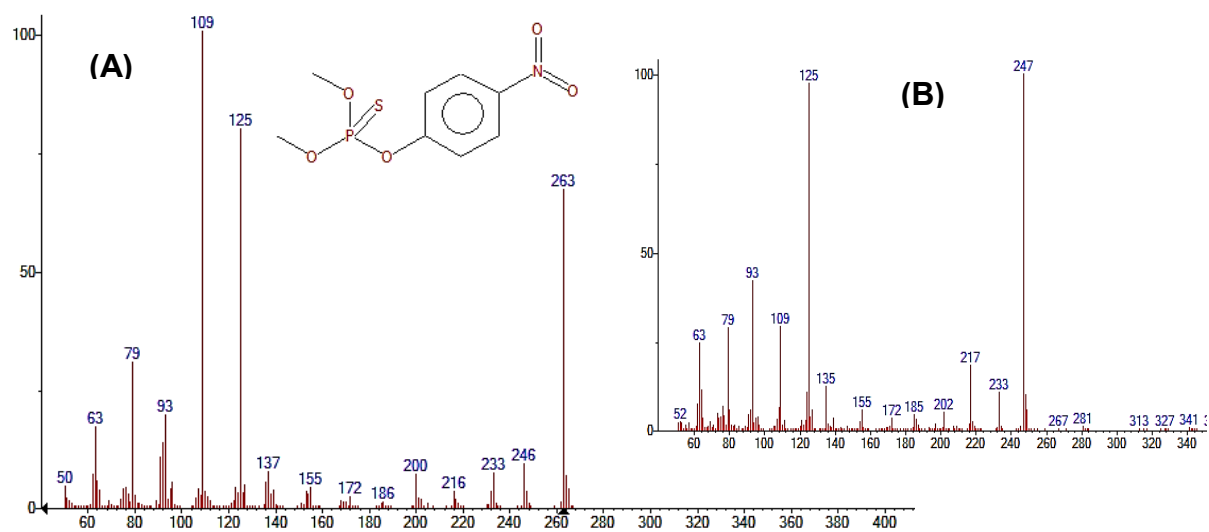


Figura 26: Espectros de massa obtidos pelas análises de GC-MS. **A)** espectro de massa da parationa metilica e sua estrutura química; **B)** espectro de massa do produto de degradação da parationa metilica observado no cromatograma por GC-FID com tempo de retenção em 3,6 min.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHILLE, G. N.; YILIAN, L. Mineralization of organic compounds in wastewater contaminated with petroleum hydrocarbon using Fenton's reagent: a kinetic study. **Journal of American Science**, v. 6, p. 58-66, 2010.

ALATON, I. A.; HANCI, T. O.; SAHIN, K. C. Removal of iopamidol, an iodinated X-ray contrast medium, by zero-valent aluminum-activated H_2O_2 and $S_2O_8^{2-}$. **Chemical Engineering Journal**. v. 318, p. 64-75, 2017.

ALBERGONI, L., PELAEZ, V. Da Revolução Verde à agrobiotecnologia: ruptura ou continuidade de paradigmas? **Revista de Economia**, v. 33, nº 1, p. 31-53, 2007.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Nota técnica: Reavaliação toxicológica do ingrediente ativo da parationa metílica**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em julho de 2017a.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografias Autorizadas**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas>>. Acesso em: julho de 2017b.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução – RDC nº 56, de 11 de dezembro de 2015**. Disponível em:<<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: julho de 2017c.

ANVISA. **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**. Poder Executivo, Brasília, DF: AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA): seção 1, p. 56-59 p. 2003.

ATKINS, P. **Princípios de química. Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Editora Bookman, Porto Alegre, 2001. Disponível em: <http://www.phbio.com.br/media/cultivo/Peter%20Atkins%20-%20Principios%20de%20Quimica.pdf>>. Acesso em: julho de 2017.

BASTOS, R. V. **Estudo da degradação do antibiótico Sulfametoxazol em solução aquosa por fotólise**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

BOKARE, A. D., CHOI, W. Zero-Valent Aluminum for Oxidative Degradation of Aqueous Organic Pollutants. **Environment Science Technology**. v. 43, p. 7130-7135, 2009.

BOKARE, A. D., CHOI, W. Review of Iron-Free Fenton-Like Systems for Activating H_2O_2 in Advanced Oxidation Processes. **Journal of Hazardous Materials**.v. 275, p. 121-135, 2014.

BRASIL. Ministério da Saúde (MS). Portaria do MS nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 dez. 2011, seção 1, p. 39-46.

CAI, M. Q.; WEI, X. Q.; SONG, Z. J.; JIN, M. C. Decolorization of azo dye Orange G by aluminum powder enhanced by ultrasonic irradiation. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 22, p. 167–173, 2015.

CHAIM, A. **Agrotóxicos e Ambiente. Capítulo 8: Tecnologia de Aplicação de Agrotóxicos: Fatores que afetam a eficiência e o impacto ambiental**. Embrapa Informação Tecnológica, Brasília/DF, 2004.

CHENG, Z.; FU, F.; PANG, Y.; TANG, B.; LU, J. Removal of phenol by acid-washed zero-valent aluminium in the presence of H₂O₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 284–290, 2015.

COCKER, J., MASON, H. J., GARFITT, S. J., JONES, K. Biological monitoring of exposure to organophosphate pesticides. **Toxicology Letters**, v. 134, p. 97–103, 2002.

CODARO, E. N. **Estudo da corrosão em ligas de alumínio utilizadas na indústria aeronáutica**. Tese de Livre-Docência, 209 f. Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia, p. 145. Guaratinguetá, 2006.

DERBALAH, A.; ISMAIL, A.; SHAHEEN, S. Monitoring of organophosphorus pesticides and remediation technologies of the frequently detected compound (chlorpyrifos) in drinking water. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 15, p. 25-34, 2013.

EVGENIDOU, E.; KONSTANTINOOU, I.; FYTIANOS, K.; POULIOS, I.; ALBANIS, T. Photocatalytic oxidation of methyl parathion over TiO₂ and ZnO suspensions. **Catalysis Today**, v. 124, p. 156-162, 2007.

FERREIRA, M. L. P. C. A pulverização aérea de agrotóxicos no Brasil: Cenário atual e desafios. **Revista de Direito Sanitário**, São Paulo/SP, v.15, n.3, p. 18-45, 2014.

FIERRO, V.; FERNÁNDEZ, V. T.; MONTANÉ, D.; CELZARD, A. Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 111, p. 276–284, 2008.

GALLOWAY, T.; HANDY, R. Immunotoxicity of organophosphorous pesticides. **Ecotoxicology**, v. 12, p. 345-363, 2003.

GHAUCH, A. Rapid removal of flutriafol in water by zero-valent iron powder. **Chemosphere**, v. 71, p. 816–826, 2008.

HSU, L. C.; CHEN, K. Y.; CHAN, Y. T.; DENG, Y.; HWANG, C. E.; LIU, Y. T.; WANG, S. L.; KUAN, W. H.; TZOU, Y. M. Catalytic oxidation and removal of arsenite in the presence of Fe ions and zero-valent Al metals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 317, p. 237-245, 2016.

INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos**. Revisão 3, fev. 2010, p.20. 2010.

JIANG, B.; XIN, S.; GAO, L.; LUO, S.; XUE, J.; WU, M. Dramatically enhanced aerobic Cr(VI) reduction with scrap zero-valent aluminum induced by oxalate. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 588–596, 2017.

JURADO, A.; SUÑÉ, E.V.; CARRERA, J.; ALDA, M. L.; PUJADES, E.; BARCELÓ, D. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. **Science of the Total Environment**, v. 440, p. 82–94, 2012.

KHEUM, Y. S.; LI, Q. X. Reduction of nitroaromatic pesticides with zero-valent iron. **Chemosphere**, v. 54, p. 255–263, 2004.

KHAMARUDDIN, P. F.; BUSTAM, M. A.; OMAR, A. A. Using Fenton's Reagents for the Degradation of Diisopropanolamine: Effect of Temperature and pH. **International Conference on Environment and Industrial Innovation**. v.12, IACSIT Press, Singapore, 2011.

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

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, vol. 25, no. 1, 78-82, 2002.

LEITE, N. B. **Contribuição Eletrostática e Não Eletrostática na Interação de Peptídeos Líticos com Membranas Modelo**. 85 f. Dissertação (Mestrado em Biofísica Molecular). Universidade Paulista Júlio de Mesquita Filho. São José do Rio Preto, SP. 2010.

LIAO, X.; ZHANG, C.; LIU, Y.; LUO, Y.; WU, S.; YUAN, S.; ZHU, Z. Abiotic degradation of methyl parathion by manganese dioxide: Kinetics and transformation pathway. **Chemosphere**, v. 150, p. 90-96, 2016.

LIN, K.; CAI, J.; SUN, J.; XUE, X. Removal of 2,4-dichlorophenol by aluminium/O₂/acid system. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, p. 2181–2187, 2013.

LIU, W.; ZHANG, H.; CAO, B.; LIN, K.; GAN, J. Oxidative removal of bisphenol A using zero valent aluminum-acid system. **Water Research**, v. 45, p. 1872-1878, 2011.

LOPES, R. P. **Estudo de processos alternativos para a degradação de compostos de relevância ambiental com monitoramento dos produtos formados por Espectrometria de Massas com Fonte de Ionização Electrospray (ESI-MS)**. Dissertação (Mestrado em Química), 125 f. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

MAPA. **Guia de Validação e Controle de Qualidade Analítica**. Brasília, DF, 2011, p.78. 2011.

MENEZES FILHO, A.; SANTOS, F. N.; PEREIRA, P. A. P. Development, validation and application of a method based on DI-SPME and GC–MS for determination of pesticides of different chemical groups in surface and groundwater samples. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 139–145, 2010.

ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DA SAÚDE (OPAS/OMS). **Manual de Vigilância da Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos**. Ministério da Saúde- Escritório Regional da Organização Mundial de Saúde. Brasília, DF, 1997, 69 p.

ORMAD, M. P.; MIGUEL, N.; CLAVER, A.; MATESANZ, J. M.; OVELLEIRO, J. L. Pesticides removal in the process of drinking water production. **Chemosphere**, v. 71, p. 97-106, 2008.

PARA/ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos. **Relatório das análises de amostras monitoradas no período de 2013 a 2015**. Brasília, DF, 2016. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/>>. Acesso em: julho de 2017.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, 130-136, 2005.

PIMENTA, G. G. **Descontaminação de água tratada contendo parationa-metílica pelo emprego de radiação UV, ozônio e Processo Oxidativo Avançado**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), 132 f. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

PIMENTA, G. G.; QUEIROZ, M. E. L. R.; VICTOR, R. P. D.; NORONHA, L. M.; NEVES, A. A.; OLIVEIRA, A. F.; HELENO, F. F. DLLME-GC/ECD Method for the Residual Analysis of Parathion-Methyl and its Application in the Study of the UV-Photodegradation Process. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28(11), p. 2045-2053, 2017.

PIMENTEL, D. Amounts of pesticides reaching target pests: Environmental impacts and ethics. **Journal of Agricultural and Environmental Ethics**, v. 8(1), p. 17-29, 1995.

RASTOGI, A.; AL-ABED, S. R.; DYONISIOU, D. D. Sulfate radical-based ferrous–peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 85, p. 171–179, 2009.

REZENDE, B. G.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Treatment of a biodiesel effluent by coupling coagulation-flocculation, membrane filtration and Fenton reactions. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 1918-1921, 2017.

RISSATO, S. R.; *et al.* Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). **Química. Nova**, v. 27, p. 739-743, 2004.

RODRIGUES, E. T.; LOPES, I.; PARDAL, M. A. Occurrence, fate and effects of azoxystrobin in aquatic ecosystems: A review. **Environment International**, v. 53, p. 18–28, 2013.

ROY, G.; DONATO, P.; GÖRNER, T.; BARRES, O. Study of tropaeolin degradation by iron—proposition of a reaction mechanism. **Water Research**, v. 37, p. 4954–4964, 2003.

SANTOS, J. M. F. **Princípios básicos da aplicação de agrotóxicos**. Fitossanidade, 2006. Disponível em: <<http://www.esalq.usp.br/visaoagricola/sites/default/files/va06-fitossanidade08.pdf>> Acesso em 13/04/2017.

SOEIRA, L. S. **Estudo da degradação do p-nitrofenol por ferro de valência zero: Avaliação de processos redutivos e oxidativos**. Dissertação (Mestrado em Química), 115 f. – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

ŠTASTNÝ, M.; ŠTENGL, V.; HENYCH, J.; TOLASZ, J.; VOMÁČKA, P.; EDERER, J. Mesoporous manganese oxide for the degradation of organophosphates pesticides. **Journal of Materials Science**, v.51, p. 2634–2642, 2016.

VELASCO, A.; HERNÁNDEZ, S.; RAMÍREZ, M.; ORTÍZ, I. Detection of residual organochlorine and organophosphorus pesticides in agricultural soil in Rio Verde region of San Luis Potosi, Mexico. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 49, p. 498–504, 2014.

VICTOR, R. P. D. **Estudo da remoção de poluentes orgânicos da água por óxidos de manganês e alumínio de valência zero**. Tese (Doutorado em Agroquímica), 147 f. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2017.

WANG, X.; WU, P.; LU, Y.; HUANG, Z.; ZHU, N.; LIN, C.; DANG, Z. NiZnAl layered double hydroxides as photocatalyst under solar radiation for photocatalytic degradation of orange G. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 195–205, 2014.

WU, C. C.; HUS, L.C.; CHIANG, P.N.; LIU, J.C.; KUAN, W.H.; CHEN, C.C.; TZOU, Y.M.; WANG, M.K.; HWANG, C.E. Oxidative removal of arsenite by Fe(II)- and polyoxometalate (POM)-amended zero-valent aluminum (VZAI) under oxic conditions. **Water Research**. v. 47, p. 2583-2591, 2013.

WU, Y.; ZHOU, S.; QIN, F.; ZHENG, K. YE, X. Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid. **Journal of Hazardous Materials**. v. 179, p. 533-539, 2010.

ZHANG, H.; CAO, B.; LIU, W.; LIN, K.; FENG, J. Oxidative removal of acetaminophen using zero valent aluminum-acid system: Efficacy, influencing factors, and reaction mechanism. **Journal of Environmental Sciences**. v. 24, p. 314–319, 2012.