



Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação
Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

Marcos Cesar de Oliveira

Degradação eletroquímica do herbicida metano arseniato ácido monossódico

Uberaba
2016

Marcos Cesar de Oliveira

Degradação eletroquímica do herbicida metano arseniato ácido monossódico

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, como requisito final para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass

Uberaba

2016

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

O48d Oliveira, Marcos Cesar de
 Degradação eletroquímica do herbicida metano arseniato ácido
 monossódico / Marcos Cesar de Oliveira. -- 2016.
 86 f. : il., fig., graf., tab.

 Dissertação (Mestrado em Química) -- Universidade Federal do
 Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2016
 Orientador: Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass

 1. Produtos químicos agrícolas. 2. Solos - Contaminação. 3. Herbi-
 cidas. 4. Arsênio. 5. Oxidação. 6. Eletroquímica. I. Malpass, Geoffroy
 Roger Pointer. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 631.874



PPGMQ - MG



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO**

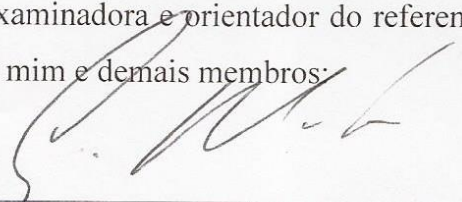
**Av. Dr. Randolpho Borges Júnior, 1400 – Univerdecidade – CEP: 38 064-200 –
UBERABA – MG - Fone: (34) 33313144**

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos dezessete dias do mês de março do ano de dois mil e dezesseis, das quatorze às dezoito horas, na sala B301 da Unidade II - Campus Univerdecidade, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, foi realizado exame de avaliação da dissertação de mestrado do aluno **MARCOS CÉSAR DE OLIVEIRA**, que apresentou o trabalho intitulado: “Degradação eletroquímica do herbicida Metano Arseniato Ácido Monossódico”.

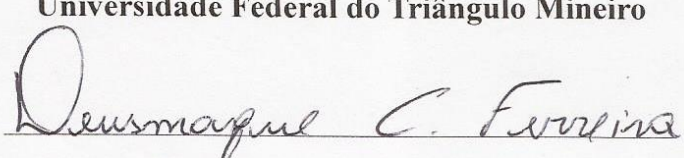
A banca examinadora, composta pelos Professores Doutores Geoffroy Roger Pointer Malpass, Deusmaque Carneiro Ferreira e Nelson Diniz Velasco, após avaliação e deliberação, considerou o aluno APROVADO.

Eu, presidente da banca examinadora e orientador do referente aluno, lavrei a presente ata que segue assinada por mim e demais membros:



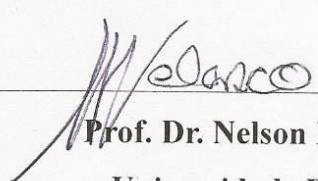
Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass

Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira

Universidade Federal do Triângulo Mineiro



Prof. Dr. Nelson Diniz Velasco

Universidade De Uberaba

À minha esposa Gilvânia, minhas filhas Juliana e Isabela
e meus pais Joana e Amélio (*in memoriam*) por todo apoio
e incentivo recebido.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente, a Deus, Jesus Cristo e a Nossa Senhora por minha vida e por me guiar, permitindo que eu completasse mais essa etapa.

" (venho) Agradecer Tua intercessão junto a Deus e ao Teu Santíssimo Filho Nosso Senhor Jesus Cristo, pela proteção a minha família, pelas graças e bênçãos a nós concedidas. Mesmo nos momentos mais difíceis de minha vida nunca me imagino sozinho, pois sinto Tua presença quando em Tua infinita misericórdia e bondade guia os meus pés, mãos e mente pelo caminho certo, no momento certo e aos aliados certos" (Giovanna D.).

À minha amada esposa Gilvânia e minhas filhas Juliana e Isabela, que sempre foram as maiores incentivadoras das minhas escolhas, compreendendo e me apoiando nas diversas fases desse trabalho.

" Observa o teu culto a família e cumpre teus deveres para com teu pai, tua mãe e todos os teus parentes. Educa as crianças e não precisarás castigar os homens" (Pitágoras).

À meus pais, Amélio (*in memoriam*) e Joana, pelo esforço e empenho em minha criação, certos de que sempre souberam transmitir os valores fundamentais em minha formação, sempre apoiando e incentivando meus projetos.

" Bons pais corrigem erros, pais brilhantes ensinam a pensar" (Augusto Cury).

À meu Orientador Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass pela orientação, paciência, amizade e principalmente pela confiança depositada em mim para realização desse trabalho.

" Todo o seu acúmulo de conhecimentos se torna deveras evasivo quando você não dedica algum tempo a aprimorar um pouco a curiosidade do outro" (Allan Barretto).

Aos amigos e colaboradores Prof. Me. Alexandre de Faria Lima, Prof^a. Me. Fernanda Ferraz e Prof. Dr. David Maikel pela ajuda e colaboração neste trabalho. O seu profissionalismo e sua amizade foram muito importantes.

" Para conseguir a amizade de uma pessoa digna é preciso desenvolvermos em nós mesmos as qualidades que naquela admiramos" (Sócrates).

Aos colegas de pesquisa Karla e Ellen pela convivência e apoio em variados momentos.

" Quem tem um amigo, mesmo que um só, não importa onde se encontre, jamais sofrerá de solidão; poderá morrer de saudades, mas não estará só (Amyr Klink).

À UFTM, PPGMQ, CAPES, CNPq, FAPEMIG e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho: muito obrigado!

" Nas nossas vidas diárias, devemos ver que não é a felicidade que nos faz agradecidos, mas a gratidão é que nos faz felizes" (Albert Clarke).

" Se você tem metas para um ano. Plante arroz...
Se você tem metas para 10 anos. Plante uma árvore...
Se você tem metas para 100 anos então eduque uma criança...
Se você tem metas para 1000 anos, então preserve o meio ambiente."

Confúcio

RESUMO

Varias toneladas de produtos agrotóxicos apresentando o elemento químico arsênio como princípio ativo, são utilizados todos os anos, nos mais diversos tipos de lavouras e culturas, produzindo uma quantidade considerável de resíduos de arsênio que irão contaminar o solo e a água. Essa contaminação se deve principalmente a utilização fora das normas técnicas, sem a orientação e a supervisão de profissional credenciado, sendo comum a utilização de concentrações dos agroquímicos muito superiores às recomendadas. O metano arseniato ácido monossódico, conhecido pela sigla MSMA, é um agrotóxico muito utilizado sobretudo no plantio da lavoura de cana-de-açúcar e algodão. Esse herbicida possui o elemento químico arsênio em sua fórmula, sendo esse o principal responsável pelos efeitos do herbicida sobre as plantas invasoras e sobre o meio ambiente. O estudo de métodos de degradação desse composto é importante para evitar casos de contaminação que possam levar à morte de animais e até biomas inteiros. Essa pesquisa teve como objetivo principal a degradação do herbicida metano arseniato ácido monossódico através da produção de radicais livres, com alto poder oxidante, em eletrodos de titânio metálico e óxidos de titânio e rutênio, em solução eletrolítica de cloreto de sódio, em presença de radiação UV, empregando ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs), caracterizando dessa forma o Processo Oxidativo Avançado (POA). Os ensaios foram separados em dois grupos, sendo o primeiro realizado somente com tratamento eletroquímico das amostras e o segundo grupo sofreu tratamento eletroquímico fotoassistido. Testes de comportamento das soluções contendo o herbicida comercial e o princípio ativo, capazes de determinar a demanda química de oxigênio e concentração de arsênio presente nas soluções, foram realizadas antes e após cada tratamento, e o resultado obtido foi a eliminação completa do carbono orgânico das soluções, independentemente do tratamento utilizado, e um percentual de remoção do arsênio solúvel de 99,85% e 99,89% nas soluções do herbicida comercial e 99,71 e 99,82 no princípio ativo. Mesmo com a pequena diferença percentual observada entre o tratamento eletroquímico e o tratamento eletroquímico fotoassistido, torna-se clara a maior efetividade do tratamento com utilização de radiação UV.

Palavras-chave: agrotóxico, oxidação eletroquímica, arsênio.

ABSTRACT

Several tons of pesticide products having the chemical element arsenic as active ingredient, are used every year in various types of crops and cultures, producing a huge amount of waste that will contaminate the soil and water. This contamination is mainly due to use outside of technical standards, without the guidance and supervision of licensed professional and is common to use the concentrations much higher than the recommended pesticides. The methane arsenate monosodium acid, known by the acronym MSMA, belongs to this group of pesticides being used mainly in the planting of sugarcane and cotton crops. This herbicide has the chemical element arsenic in its formula, which is the main responsible for the effects of the herbicide on the weeds and on the environment. The study of this compound degradation methods is important to avoid cases of contamination that could lead to the death of animals and even entire biomes. This research was the basic objective of the degradation of MSMA herbicide through the production of free radicals with high oxidizing power in metallic titanium electrodes and titanium and ruthenium oxides in the electrolyte solution of sodium chloride, UV radiation presence, employing dimensionally stable anodes (DSA®), thus characterizing the oxidative process Advanced (POA). The tests were divided into two groups, the first being performed only with electrochemical treatment of samples and the second group underwent electrochemical photo assisted treatment. Behavioral testing of solutions containing the commercial herbicide and the active principle, capable of determining the chemical oxygen demand and the concentration of arsenic present in the solutions were measured before and after each treatment and the result obtained was the complete elimination of organic carbon in solutions, regardless of the treatment used, and a removal percentage of soluble arsenic 99.85% and 99.89% in the solution of the commercial herbicide and 99.71 and 99.82 in the active principle. Even with the small percentage difference observed between the electrochemical treatment and electrochemical treatment photo assisted becomes clear more effective treatment with the use of UV radiation.

Keywords: pesticides, electrochemical oxidation, arsenic.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1:	Valores obtidos com o PIB do Agronegócio Nacional (R\$ bilhões*)...	23
Figura 2:	Evolução da área cultivada e da produção de grãos	26
Figura 3:	Variação acumulada da produção de cana (em relação a safra anterior).....	27
Figura 4:	Participação percentual de cada classe de defensivo agrícola na venda total dos agroquímicos, Brasil, 2012	28
Figura 5:	Evolução do consumo de agrotóxicos e fertilizantes químicos nas lavouras do Brasil de 2002 a 2011	28
Figura 6:	Série histórica de casos confirmados de intoxicação por agrotóxicos notificados ao SINAN, 1999 - 2013*, no Brasil	30
Figura 7:	Movimentação do agrotóxico no solo, água e ar	31
Figura 8	Possíveis reações relativas à aceitação ou liberação do H^+ , pelo MSMA em solução aquosa	35
Figura 9:	Fórmulas estruturais de substâncias contendo arsênio	36
Figura 10:	Ordem decrescente de toxicidade dos compostos contendo arsênio...	38
Figura 11:	Efeitos biológicos causados pela intoxicação com compostos de Arsênio	39
Figura 12:	Princípios eletrônicos da geração do par: elétron (BC) / vacância (BV)	42
Figura 13:	Representação geométrica da propriedade da Rotacionalidade	50
Figura 14:	(a) vista lateral da célula eletroquímica, (b) vista superior, com foco na tampa de teflon da célula, (c) vista inferior da tampa de teflon com o eletrodo de trabalho e os contra-eletrodos e (d) vista da célula eletroquímica em funcionamento	52
Figura 15:	(a) Câmara para irradiação UV, (b) irradiação sobre toda a célula eletroquímica, (c) detalhe da lâmpada UV	53
Figura 16:	Desenho esquemático da célula eletrolítica encamisada. (1) Eletrodo de trabalho $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, (2) Contra-eletrodos de Titânio, (3) fonte de UV e (4) EPH	58
Figura 17:	Fenômenos químicos e físicos que ocorrem na chama de um espectrofotômetro de emissão	63

Figura 18:	Resultados da produção de cloro livre utilizando os experimentos gerados na elaboração do PCC	66
Figura 19:	Diagrama de Pareto para os termos lineares e quadráticos das variáveis corrente e concentração de NaCl	68
Figura 20:	Relação entre valores preditos e valores obtidos na produção de cloro	69
Figura 21:	Análise de Superfície para produção de cloro livre em função da variação da concentração de NaCl e da corrente aplicada	70
Figura 22:	Análise de Contorno para produção de cloro livre em função da variação da concentração de NaCl e da corrente aplicada	70
Figura 23:	Demanda química de oxigênio do herbicida comercial Volcane® antes e depois do tratamento eletroquímico e eletroquímico fotoassistido	72
Figura 24:	Comparação entre as concentrações de arsênio dissolvido antes e após cada tratamento.	75
Figura 25:	Resultado da pesagem dos contra-eletrodos e massa depositada...	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Valores de mínimos e máximos para as variáveis analisadas (corrente e concentração)	55
Tabela 2:	Valores de corrente (A) e concentração (mol.L^{-1}) de NaCl gerados pelo software STATISTICA 7.0® para elaboração do Planejamento Composto Central	57
Tabela 3:	Resultados da produção de cloro livre utilizando os experimentos gerados na elaboração do PCC	65
Tabela 4:	Estimativa de relação dos efeitos das variáveis na elaboração do PCC	67
Tabela 5:	Valores da concentração de arsênio obtido por análise espectrométrica de amostras do herbicida comercial e do princípio ativo MSMA.....	73

LISTA DE QUADROS

Quadro 1:	Produção de cana-de-açúcar por estado brasileiro (safra 2014/2015)	25
Quadro 2:	Produtos de degradação ou metabólicos de alguns agrotóxicos	33
Quadro 3:	Potenciais padrão de redução (E^0_{red}) de algumas substâncias.....	43
Quadro 4:	Relação de reagentes utilizados para o desenvolvimento da parte experimental do estudo.....	54
Quadro 5:	Esquema do Planejamento Composto Central (PCC) com 2 variáveis	56

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Ampère
A.cm⁻²	Ampère por centímetro quadrado
ADE	Ânodo dimensionalmente estável
As	Elemento químico arsênio
ATP	Adenosina trifosfato
CL₅₀	Concentração na qual a substância tem efeito letal em 50% dos indivíduos observados
cm	centímetro
conc	Concentrada
ddp	Diferença de potencial
DL₅₀	Dosagem na qual a substância provoca efeito letal em 50% dos indivíduos observados
DMA	Dimetil arseniato
DPP	Técnica de decomposição térmica de precursores poliméricos
DQO	Demanda química de oxigênio
e⁻_{BC}	Elétron da banda de condução
ECL	Espécies de cloro livre
e⁻_{hid}	elétron hidratado
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
E⁰_{red}	Potencial de redução
F	Constante de Faraday
<i>f</i>	Função
g, mg	Grama, miligrama
ha	Hectare
h⁺_{BV}	Lacuna positiva banda de valência
hν	Radiação ultravioleta
I	Corrente
k	Número de variáveis
kg	Quilograma
L, mL	Litro, mililitro
Ltda	Limitada

MMA	Monometi arseniato
MO_x	Óxido metálico
MSMA	Metano arseniato ácido monossódico
M⁺X⁻	Composto genérico formado por um cátion metálico
N	Normalidade
n_c	Número de pontos centrais
nm	Nanômetros
OGM	Organismos Geneticamente Modificados
P.A.-A.C.S.	Para análise com especificação conforme a American Chemical Society
PCC	Planejamento composto central
PIB	Produto interno bruto
pH	Potencial hidrogeniônico
pK_{a1}	Cologaritmo da constante de acidez (ionização do primeiro hidrogênio)
POA	Processos oxidativos avançados
POR	Poluente orgânico resistente
rpm	Rotações por minuto
s	Segundos
t	Tempo
Ti	Elemento químico titânio
Ton.	Tonelada
UV	Ultravioleta
v	Volt
°C	Grau Celsius
λ	Comprimento de onda
λ_{max}	Comprimento de onda máximo alcançado
μg	Micrograma
α	Pontos axiais

LISTA DE SIGLAS

ABRASCO	Associação Brasileira de Saúde Coletiva
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CERH-MG	Conselho Estadual de Recursos Hídricos
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
EMATER	Empresa Mineira de Assistência Técnica e Extensão Rural
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EMPAER	Empresa Matogrossense de Pesquisa, Assistência e Extensão Rural
EPAMIG	Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais
FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i>
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
ICTE	Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas
OECD	<i>Organization for Economic Cooperation and Development</i>
OMS	Organização Mundial de Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
PPGMQ	Programa de Pós-Graduação Multicêntrico de Química
SINAN	Sistema Nacional de Agravos e Notificações
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
UFTM	Universidade Federal do Triângulo Mineiro
UNIUBE	Universidade de Uberaba

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REFERENCIAL TEÓRICO	22
2.1	O AGRONEGÓCIO BRASILEIRO	22
2.2	UTILIZAÇÃO DE AGROTÓXICOS NO BRASIL	25
2.3	O METANO ARSENIATO ÁCIDO MONOSSÓDICO (MSMA) E A CONTAMINAÇÃO POR ARSÊNIO	33
2.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS - POAs	40
2.4.1	Ânodos Dimensionalmente Estáveis - ADEs (DSA®).....	47
2.5	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	47
2.5.1	Planejamento Composto Central (PCC)	49
3	OBJETIVOS	51
4	METODOLOGIA	52
4.1	INSTRUMENTOS E ACESSÓRIOS	52
4.2	REAGENTES	53
4.3	UTILIZAÇÃO DO PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL	54
4.4	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CLORO EM SOLUÇÃO	57
4.5	MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA DEGRADAÇÃO DO MSMA	59
4.6	DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) ...	61
4.7	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ARSENIO POR ESPECTROFOTOMETRO DE EMISSÃO ATÔMICA	62
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
5.1	PRODUÇÃO DE CLORO LIVRE	65
5.2	DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) ...	71
5.3	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ARSÊNIO POR ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ATÔMICA EM CHAMA (MP-AES)	73
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	78
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	80
	REFERÊNCIAS	81

1 INTRODUÇÃO

À partir da segunda metade do século XX, a agricultura brasileira sofreu uma mudança de paradigma, aproveitando as mudanças mundiais do pós-guerra, abandonando o plantio de subsistência com a comercialização das sobras e aperfeiçoando os sistemas de plantio e colheita, para o aumento da produção e da produtividade de culturas de interesse internacional, mediante a adoção de inovações tecnológicas (MATOS; PESSOA, 2011).

Essa evolução é marcada pela criação de empresas estatais de fomento e pesquisa agropecuária, tais como a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), Empresa Mineira de Assistência Técnica e Extensão Rural (EMATER), Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais (EPAMIG), Empresa Matogrossense de Pesquisa, Assistência e Extensão Rural (EMPAER) e tantas outras, que através de suas pesquisas trouxeram para o campo muitos benefícios como novas variedades de plantas mais resistentes e manejo diferenciado para culturas de interesse (PEIXOTO, 2008).

Mas principalmente, essa nova agricultura tem sua base fundamentada na utilização de compostos agroquímicos (fertilizantes, herbicidas, inseticidas, corretivos), criados à partir do desenvolvimento da síntese orgânica, ocorrida durante a Segunda Guerra Mundial, distribuída e disseminada para países do terceiro mundo, em um planejamento internacional que ficou conhecido como Revolução Verde (SPADOTTO et al., 2004).

Ainda de acordo com Spadotto (2010), os chamados agrotóxicos, além de cumprirem o papel de proteger as culturas agrícolas das pragas, doenças e plantas daninhas, podem oferecer riscos à saúde humana e ao meio ambiente. O uso frequente, e muitas vezes fora das normas procedimentais, podem resultar na contaminação dos solos, do ar atmosférico, das águas superficiais e subterrâneas e dos alimentos.

Segundo a Associação Brasileira de Saúde Coletiva (2012), desde a década de 40 mais de 200 princípios ativos foram criados com a finalidade de controlar a população de insetos, ervas daninhas, roedores e outros. Essas substâncias, disseminadas através de milhares de nomes comerciais diferentes, combatem indiscriminadamente bons e maus insetos, interferindo de forma brutal nos biomas, ainda que o alvo seja apenas umas poucas espécies de ervas daninhas ou insetos.

Estes compostos não deveriam ser chamados de pesticidas, mas sim de biocidas já que seus efeitos podem provocar a eliminação de biomas completos.

A falta de preparo técnico na utilização desses agroquímicos pode estar expondo pessoas e animais a níveis excessivos de contaminantes provenientes do solo, da água ou do ar. Nas últimas safras, estudos têm comprovado essa contaminação de mananciais hídricos por vários tipos de agrotóxicos. Um estudo realizado na região sul do país, em três momentos diferentes, na safra 2007/2008 demonstrou que antes do período de cultivo, durante o cultivo e logo após a drenagem da água das lavouras para colheita, a existência de vários pesticidas em todas as amostras, independentemente da época de coleta, provavelmente devido à meia vida longa na água desses poluentes orgânicos resistentes (PORs) (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA, 2012).

Um dos herbicidas mais empregado na cultura de cana-de-açúcar apresenta o elemento químico arsênio (As) em sua composição química. Esse elemento pode se apresentar na forma de arsenitos, onde o arsênio é trivalente (número de oxidação +3) e arsenatos nos quais o arsênio se apresenta pentavalente (número de oxidação + 5). A toxicidade desses compostos varia de acordo com sua solubilidade. Segundo DANTAS et al. (2012) alguns destes herbicidas contendo arsênico tem sido responsáveis por casos de intoxicação em animais, mais comumente, em bovinos e felinos, por ingestão de alimentos e águas contaminados.

A remoção de substâncias tóxicas, como o metano arseniato ácido monossódico (MSMA) do meio ambiente, representa um desafio merecedor de diversos estudos. Várias pesquisas tem sido feitas, tendo como princípio de degradação, processos eletroquímicos que visam criar um campo elétrico, produzindo assim, reações de oxirredução de compostos contaminantes (XAVIER, 2012).

Segundo Brito (2012), vários avanços nas técnicas de tratamento tem ocorrido, em função do estudo e utilização de processos eletroquímicos. Um destaque especial, pode-se observar na utilização dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), que associa o processo da eletrólise, utilizando eletrodos especiais conhecidos como ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs), associados à radiação Ultravioleta (UV). Esse processo promove a criação de espécies altamente oxidantes, os radicais livres.

A importância desse método de tratamento de resíduos, está no fato de que os radicais produzidos apresentam uma elevada capacidade oxidante. Isso confere à espécie química gerada, uma inespecificidade de ação, tornando sua utilização ampla para a degradação de contaminantes, inclusive aqueles com toxicidade elevada e resistência à degradação (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Os radicais oxidantes são formados tanto por via eletroquímica como por via fotoquímica, em um processo conhecido como degradação eletroquímica fotoassistida (XAVIER, 2012).

O processo se baseia na utilização de Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADEs). Esses eletrodos apresentam morfologia e microestrutura porosa e, desde sua criação demonstraram excelente aptidão para reações de desprendimento de hidrogênio e oxigênio (RDH e RDO). São produzidos através da deposição de óxidos metálicos especiais, sobre uma base metálica por diversos métodos como sol-gel, spray pirólise, a eletrodeposição, decomposição térmica de solução precursora (SANTOS et al., 2011).

Essa camada de óxido nos ADEs é racionalizada misturando-se óxidos com propriedades catalíticas (RuO_2 , IrO_2) e/ou óxidos que fornecem estabilidade mecânica (TiO_2 , Ta_2O_5), necessários para melhorar a aderência da mistura no suporte e aumentar a estabilidade dimensional do eletrodo (CARVALHO et al., 2006).

Esse trabalho analisou a técnica de degradação eletroquímica fotoassistida do metano arseniato ácido monossódico (MSMA), em meio eletrolítico à base de cloreto de sódio (NaCl), visando a formação de espécies de cloro livre (Cl_2 / $\cdot\text{OCl}$ / HOCl) em solução para, em seguida, gerar o cloro radicalar, e outros radicais com elevado poder oxidante, à partir da exposição dessas espécies à radiação UV.

Esses radicais são gerados, com a utilização de ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs), formados sobre uma base de titânio recoberta por uma mistura contendo 30% de óxido de rutênio e 70% de óxido de titânio ($\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$), comprovadamente efetivos para muitas aplicações eletro-orgânicas, expostos à radiação UV com comprimento de onda máximo de 254 nm, em câmara fechada. Os radicais livre, gerados por esse processo, são muito eficientes na degradação de compostos orgânicos, entre outros (MALPASS et al., 2012).

A fim de determinar a eficiência dos ensaios de degradação eletroquímica e degradação eletroquímica fotoassistida, foram realizadas análises titrimétricas de oxirredução para determinar o consumo químico de oxigênio (DQO) nas amostras do contaminante, na solução inicial e após cada tratamento. Essa análise é necessária pois indica a necessidade de cada contaminante consumir o oxigênio dissolvido em um corpo d'água, a fim de oxidar seu carbono orgânico e demais compostos oxidáveis, caracterizando o seu potencial poluidor. Realizou-se também, a determinação da concentração de arsênio em cada amostra, inicial e após cada tratamento, por espectrometria de emissão atômica em chama MP-AES, com a finalidade de definir a capacidade do processo em retirar o arsênio dissolvido nas soluções.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Com a finalidade de conhecer os diversos assuntos abordados por esse trabalho e entender a importância de cada tema no resultado final da pesquisa, foi realizada uma revisão da literatura buscando trabalhos acadêmicos e artigos publicados em revistas indexadas nacionais e internacionais.

2.1 O AGRONEGÓCIO BRASILEIRO

Desde 2011, o crescimento da economia vem sendo muito abaixo das expectativas, apresentando apenas 1,6% de crescimento ao ano, em média. Entretanto, a economia brasileira possui um setor com forte potencial de crescimento que, ao longo das últimas décadas se distingue dos demais pelo crescimento e pela competitividade, trata-se do agronegócio (Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2014).

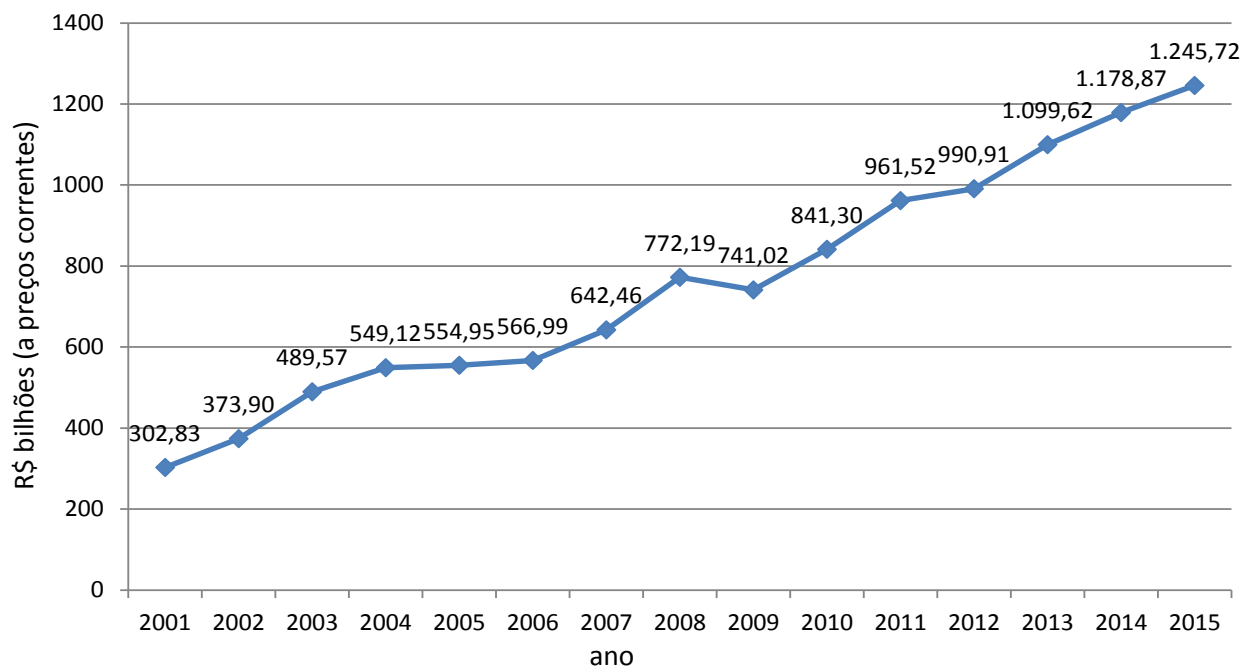
O agronegócio transformou-se no setor mais importante da economia nacional brasileira, sendo responsável por quase um quarto do produto interno bruto. Graças à diversidade, tanto de clima quanto de solo, o Brasil é um país que apresenta grandes vantagens, principalmente quando se analisa ainda a existência de áreas agricultáveis sub utilizadas ou altamente férteis e ainda inexploradas. Com o aumento da população mundial e sua consequente demanda por alimentos possibilitam ao Brasil alcançar o patamar de líder mundial na produção de alimentos e de fornecedor de *commodities* ligadas ao agronegócio, solidificando sua economia e incrementando seu crescimento (BACHA, 2000 apud PACHECO et al., 2012).

De acordo com a Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (2014) o agronegócio, setor que abrange desde insumos à distribuição de seus produtos, crescerá perto 5,8%, sendo que especificamente com a agricultura (segmento primário) o crescimento será de 2,6%, representando assim 23% do Produto Interno Brasileiro (PIB) no ano de 2015. De fato, ele pode ser o único setor com crescimento mais expressivo se comparado ao setor da indústria e dos serviços.

A Figura 1 apresenta um comparativo do crescimento do PIB relacionado ao agronegócio dos últimos anos, em que pode-se observar um crescimento quase constante do PIB à partir do ano de 2001, havendo apenas um pequeno decréscimo

no período de 2008/2009 em virtude da crise econômica da Europa e América do Norte em 2008 (Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2014).

Figura 1 - Valores obtidos com o PIB do Agronegócio Nacional (R\$ bilhões)



Fonte: Adaptado de Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2014

Vale ressaltar que esse comportamento não é um fenômeno recente. A solidificação concreta da agricultura moderna se deu a partir do final da 2ª Guerra Mundial, com a introdução de novas tecnologias no processo produtivo (inovações agrônômicas, físico-químicas e biológicas) e com a instalação de complexos agroindustriais, gerando assim uma nova configuração socioeconômica e geográfica para o campo brasileiro, provocando uma reestruturação na produção agropecuária brasileira e um processo acelerado de integração de capitais (MATOS; PESSOA, 2011).

Delgado (1985) relata que a modernização da agricultura brasileira ocorreu em dois momentos históricos distintos. Em um primeiro momento ocorreu o aumento da mecanização do campo e do consumo de fertilizantes de origem industrial, devido a facilitação da importação de bens de capital. Em um segundo momento, ocorreu o surgimento da indústria nacional de bens de produção e insumos, gerando mais um incremento na utilização destas substâncias.

A modernização da agricultura afim de dinamizar a produção agrícola do país, em poucos anos de investimentos do governo, obteve como resultado um crescimento vertiginoso na produção de *commodities*, como a soja. Esse grão tomou o espaço de diversas culturas tradicionais, devido à demanda internacional, mas a introdução de métodos e técnicas modernas não atingiram todos os produtores nem todos os produtos, de forma que, essas técnicas modernas, podem ser caracterizadas como um processo desigual. Essa modernização das atividades agropecuárias tinha como foco somente o aumento da produção e da produtividade, sem se preocupar com todas as repercussões sociais e ambientais advindas, desse modelo (MATOS; PESSOA, 2011).

Outro fator importante é o aumento significativo da produção dos biocombustíveis, principalmente o álcool combustível, com a transformação do etanol em *commodity* à partir de 2001, que provocou um desenvolvimento repentino e rápido do setor da energia renovável (ASSIS, 2014).

O incremento dessa atividade, referenciado na opção do governo brasileiro pela elevação da produção de agroenergéticos, etanol e biodiesel, para atender às promissoras projeções de demanda dos agrocombustíveis no mercado internacional, em busca de fontes alternativas de energia (BELLACOSA, 2013).

O Brasil, na safra 2013/2014, produziu 25,57 bilhões de litros de etanol, e para isso foram utilizados 327 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, o equivalente a 54,8% do total da produção nacional, sendo o restante da produção destinado principalmente à fabricação de açúcar. As estimativas de produção para a safra 2014/15 são de 580 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, representando um aumento de 77,37% (BRASIL, 2015).

O Quadro 1 mostra uma previsão da produção de cana-de-açúcar esperada para safra 2014/2015, por estado, com término de colheita previsto para novembro/2015. Pode-se observar que a produção em estados como Goiás, Minas Gerais e Mato Grosso do Sul já aparecem com produções significativas no total brasileiro.

O desempenho do agronegócio brasileiro tende a ser positivo no ano de 2015, com um superávit menor que o obtido em anos anteriores, sendo este fator reflexo de uma retração de consumo interno e aumentos dos custos de produção (ESCOLA DE AGRONOMIA LUIZ DE QUEIROZ, 2014).

Quadro 1 - Produção de cana-de-açúcar por estado brasileiro (safra 2014/2015)

Posição	Estado	Produção* (mil toneladas)	Participação %
1º	São Paulo	343.346,9	53,5
2º	Goiás	66.461,0	10,4
3º	Minas Gerais	60.039,4	9,4
4º	Mato Grosso do Sul	45.293,3	7,1
5º	Paraná	45.110,2	7,0
6º	Alagoas	22.422,5	3,5
7º	Mato Grosso	17.105,9	2,7
8º	Pernambuco	14.730,6	2,3
9	Paraíba	6.307,9	1,0
Demais Estados		21.277,5	3,3
Produção Total		642.095,2	100

* Referente à produção de cana-de-açúcar destinada à produção de etanol e açúcar.

Fonte: Adaptada de Companhia Nacional de Abastecimento, 2015

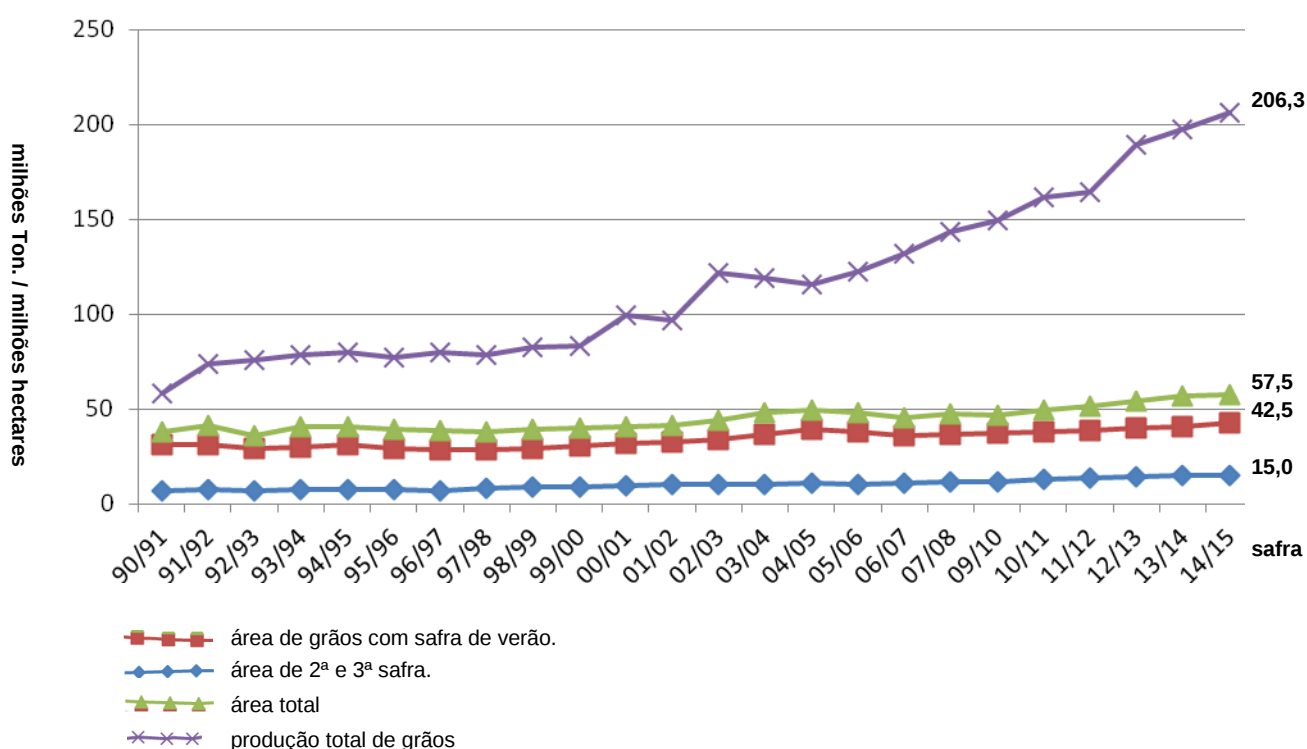
2.2 UTILIZAÇÃO DE AGROTÓXICOS NO BRASIL

De acordo com Spadotto (2004), os produtos classificados como agrotóxicos possuem primordialmente o papel de proteger as culturas agrícolas das pragas, doenças e plantas daninhas porém, o seu uso oferece riscos à saúde humana e ao meio ambiente. A utilização contínua desses produtos, e muitas vezes de forma incorreta, provoca a contaminação dos solos agrícolas, das águas superficiais e subterrâneas e dos alimentos, trazendo efeitos devastadores aos organismos e ao meio ambiente.

Esse processo torna-se mais significativo ao verificar o aumento da área plantada no Brasil, em função do aumento da demanda interna e externa. Esse aumento expressivo das produtividade de grãos não é resultado de um único fator, somando-se ao aumento do uso de agroquímicos de uma forma geral, temos também a introdução de novos cultivares mais produtivos, além de novas técnicas de plantio como o plantio direto e a agricultura de precisão (MATOS; PESSOA, 2011).

A Figura 2 apresenta um comparativo entre as áreas plantadas em várias safras de grãos, onde é possível perceber um crescimento de 256,30%, entre as safras de 1990/1991 a 2014/2015, na produção de grãos, enquanto a área plantada aumentou durante o mesmo período apenas 51,71% (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2015).

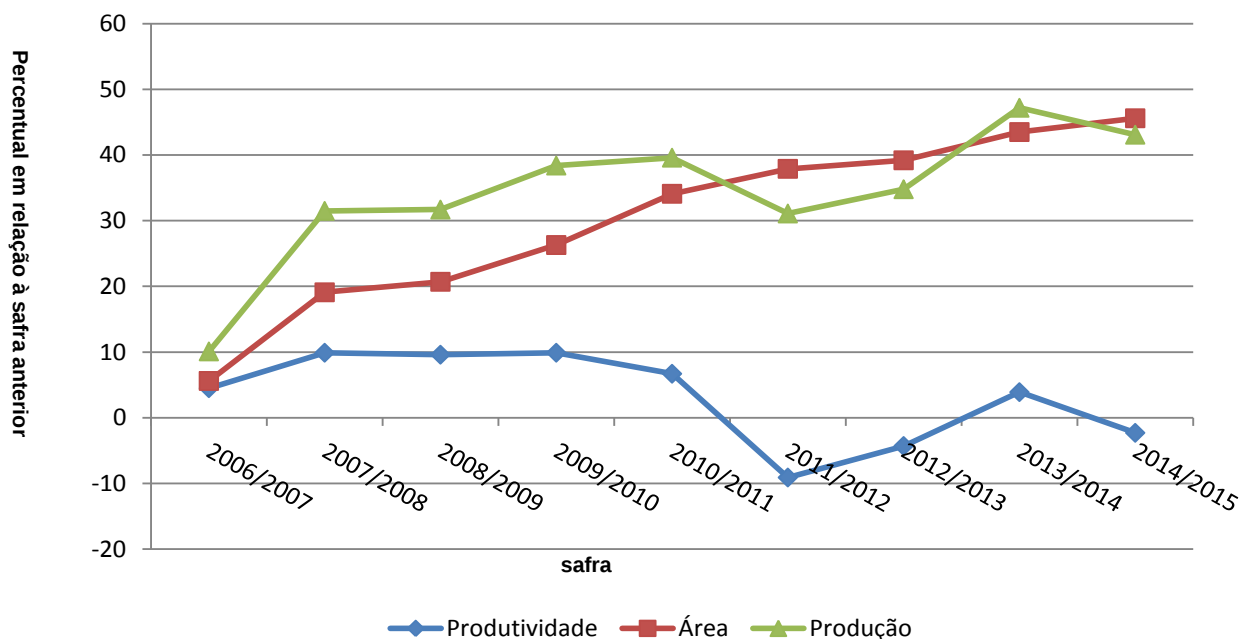
Figura 2 - Evolução da área cultivada e da produção de grãos



Fonte: Adaptado de Companhia Nacional de Abastecimento, 2015

A Figura 3 apresenta a variação percentual acumulada em relação à safra anterior de cana-de-açúcar no Brasil, e pode-se perceber que a área destinada ao plantio de cana-de-açúcar, desde 2006 vem aumentando, chegando a um total de 9.004,5 mil hectares na safra 2014/2015 (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2015).

O aumento constante da área plantada e a necessidade de tornar o ambiente favorável ao desenvolvimento de cada cultura, é acompanhado de um aumento no emprego de agrotóxicos e insumos, independentemente do tipo de cultura em estudo (SPADOTTO, 2004).

Figura 3 - Variação acumulada da produção de cana (em relação a safra anterior)

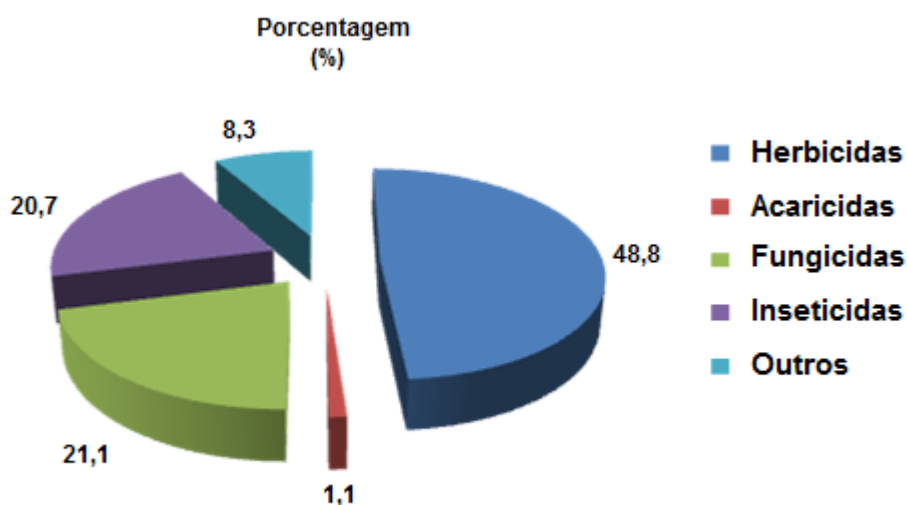
Fonte: Adaptado de Companhia Nacional de Abastecimento, 2015

A diminuição da produtividade da cana-de-açúcar, na safra 2010/2011 deve-se, em grande parte, à falta de chuvas tendo um rendimento 4,9 % menor que a safra anterior. As principais regiões que tiveram queda de sua produtividade foram a região centro-oeste com queda de 2,91%, a região sudeste com queda de 5,60% e a região sul do país, com queda de 11,20% (Companhia Nacional de Abastecimento, 2011).

Quando compara-se a evolução do uso de agrotóxicos no Brasil, nos anos de 2002 à 2011, com o consumo de fertilizantes e o crescimento da área plantada, apresentados na Figura 5, é possível perceber o avanço desproporcional do consumo de agrotóxicos.

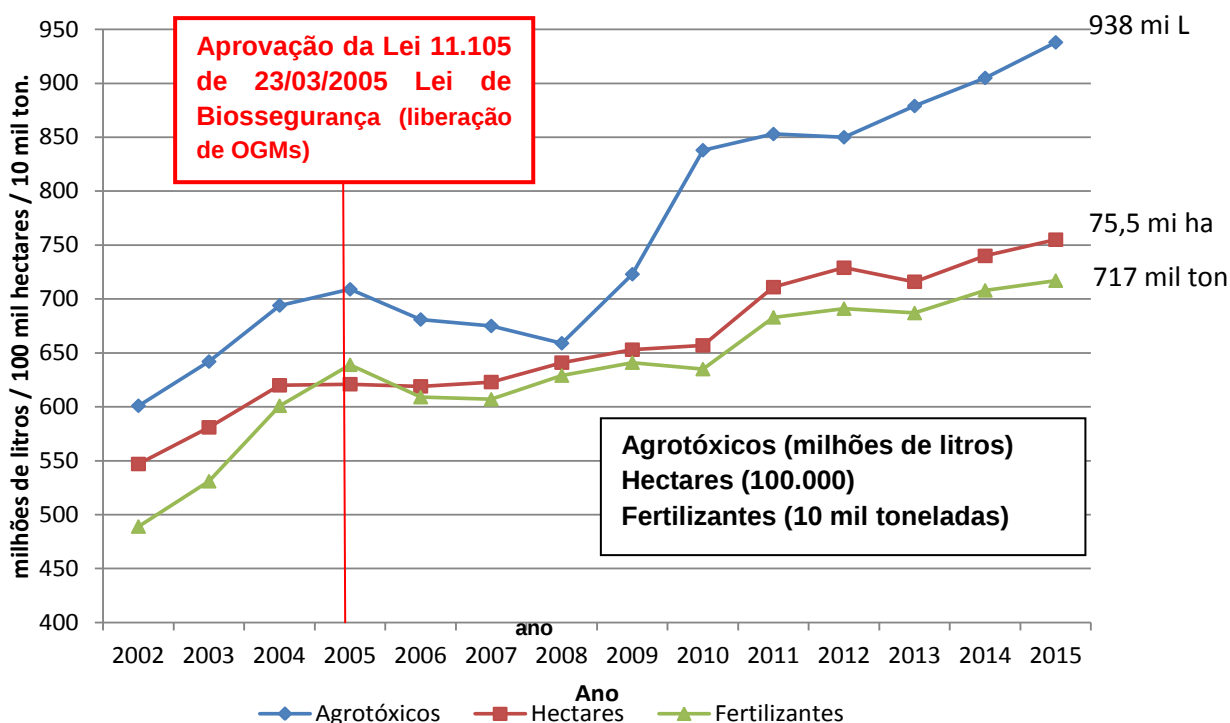
A Figura 4 apresenta a participação da venda de herbicidas em relação ao total de defensivos agrícolas vendidos, em produtos comerciais, em todo território nacional no ano de 2011. Desses percentuais, somente a cultura de soja consome 43,5% do valor total da venda, significando mais agrotóxicos do que as culturas de milho (5,0%), citros (3,1%), algodão (12,5%) e cana-de-açúcar (11,6%) (FERREIRA; CAMARGO; VEGRO, 2012).

Figura 4 - Participação percentual de cada classe de defensivo agrícola na venda total dos agroquímicos, Brasil, 2012



Fonte: Adaptado de FERREIRA; CAMARGO; VEGRO, 2012.

Figura 5 - Evolução do consumo de agrotóxicos e fertilizantes químicos nas lavouras do Brasil de 2002 a 2011.



Fonte: Adaptado de SINDAG, 2009/11; ANDA, 2011; IBGE/SIDRA, 2012; MAPA, 2010 apud WEISSHEIMER, 2015

Segundo a Associação Brasileira de Saúde Coletiva (2012), a partir de 2008, o aumento na importação de princípios ativos de agrotóxicos cresceu 400% e de produtos formulados 700%. Outro sinal de aumento no comércio de agrotóxicos são os cadastros da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) onde, no ano de 2008 constam 130 empresas cadastradas, das quais 96 são apenas para comercialização desses produtos, representando 73% das empresas cadastradas.

Dessas empresas envolvidas na comercialização dos agroquímicos, 53% não tem a menor capacidade produtiva, possuindo apenas escritórios para comercialização dos produtos importados. De acordo com a própria ANVISA, o comércio desses produtos apresenta falhas graves de fiscalização (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA, 2012).

Para Simonetti (2013), a utilização desses produtos, do ponto de vista técnico, se justifica em função das perdas verificadas pela ação das pragas existentes no clima tropical. Na verdade, o autor ressalta que 40% das perdas ocorridas nas lavouras têm origem no ataque por pragas, sendo 15% desse total devido a fungos, bactérias, nematoides e vírus, dessa forma o combate a essas perdas deve ocorrer com a utilização de pesticidas combinados com um manejo integrado de pragas, visando a sustentabilidade da produção.

De acordo com Panizzi (2006) o manejo integrado de pragas depende de quatro pilares de sustentação: a pesquisa, a extensão rural, a indústria de agroquímicos e os usuários, concluindo que somente a integração de várias táticas de controle são capazes de proteger a produtividade das lavouras e concomitantemente abrandar os efeitos nocivos desse controle sobre o meio ambiente.

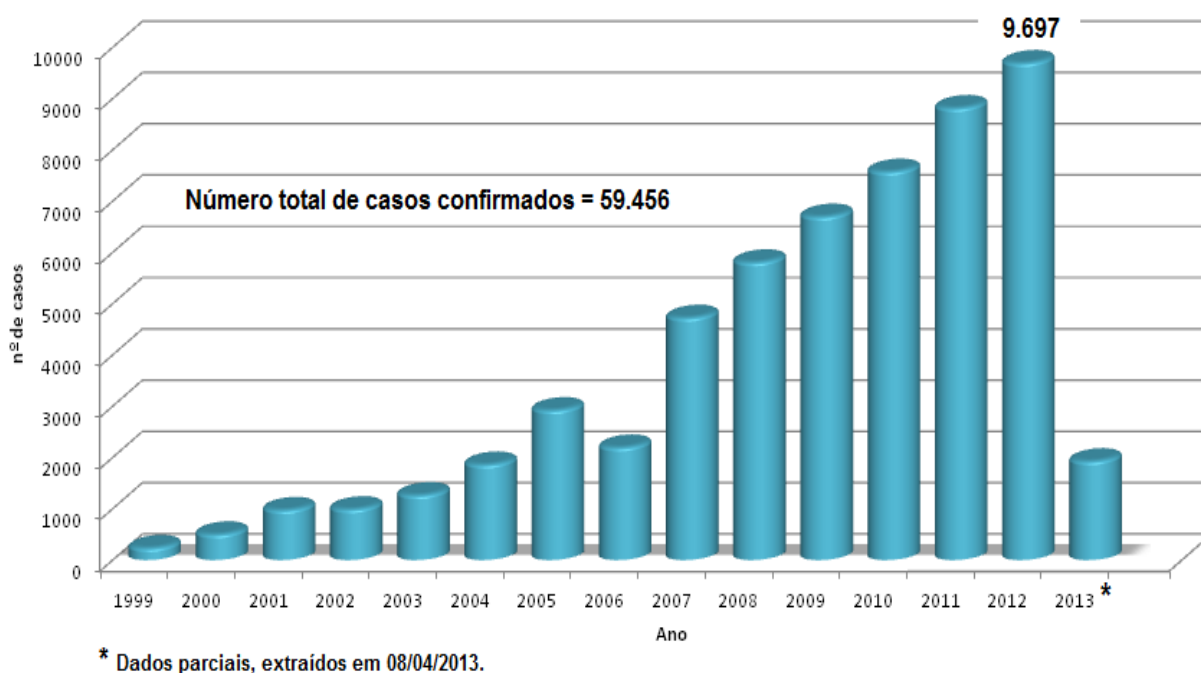
Simonetti et al. (2013) relata que nem sempre o produtor rural tem acesso a esse tipo de orientação e acompanhamento, apesar do controle e fiscalização a que estão sujeitos, pela Lei 7.802 de 11 de Julho de 1989, que regulamenta todos os aspectos relativos à produção, comercialização, utilização e destino final das embalagens, que abrange a pesquisa, armazenagem, rotulagem e demais obrigações dos fabricantes, comerciantes e usuários de agrotóxicos no Brasil.

Muitas vezes os agrotóxicos são utilizados sem a recomendação de um profissional habilitado. Esse uso indiscriminado de agrotóxicos fomenta o surgimento de pragas resistentes, o que incentiva a indústria desses insumos a produzirem

novas formulações de produtos potencialmente mais agressivos ao meio ambiente (SIMONETTI et al., 2013).

Mesmo com a utilização de agrotóxicos mediante a assessoria técnica, ainda é notório os impactos à saúde humana e ao meio ambiente. Valentin, Mari & Bernstein (2013) mostram que entre os anos de 1999 e 2012 ocorreu um aumento significativo de casos confirmados, e notificados ao Sistema Nacional de Agravos e Notificações (SINAN), de intoxicação por agrotóxicos no Brasil, conforme demonstrado na Figura 6.

Figura 6 - Série histórica de casos confirmados de intoxicação por agrotóxicos notificados ao SINAN, 1999 - 2013*, no Brasil

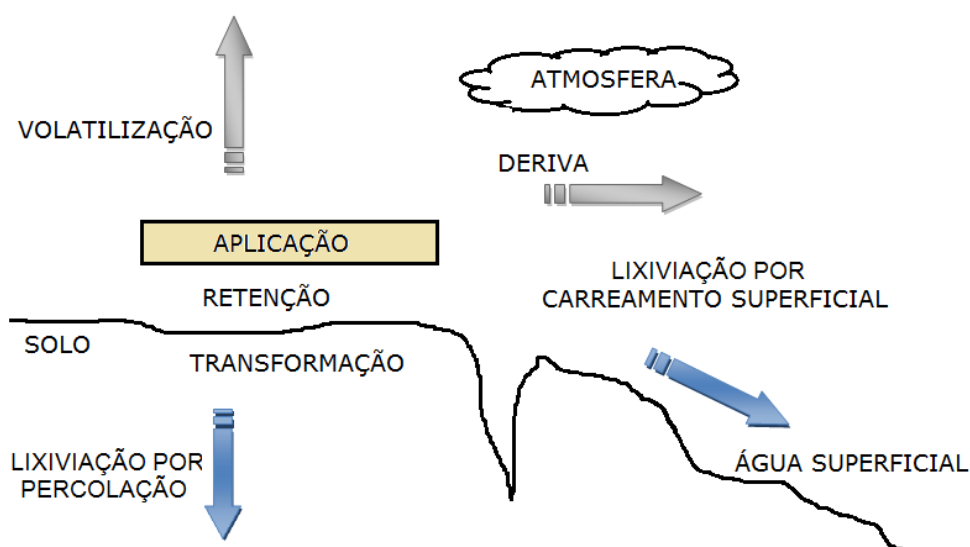


Fonte: Adaptado de VALENTIN; MARI; BERNSTEIN, 2013

Após a aplicação de um agrotóxico, seguem-se vários processos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos que determinam seu comportamento e sua periculosidade (SPADOTTO et al., 2004). A Figura 7 mostra os possíveis destinos desses agrotóxicos no ambiente, apresentando os processos de retenção (sorção, absorção), de transformação (degradação química e biológica) e de transporte

(deriva, volatilização, lixiviação por percolação³ e lixiviação por carreamento superficial). O movimento dos agrotóxicos depende de cada um desses processos, assim como por sinergismos entre esses e com as condições ambientais encontradas.

Figura 7 - Movimentação do agrotóxico no solo, água e ar



Fonte: Do Autor, 2016

Para Spadotto et al. (2010), considerando-se todos os processos de transporte relacionados com os agrotóxicos, após a aplicação em áreas agrícolas, a lixiviação por percolação e o carreamento superficial merecem destaque. O carreamento superficial provoca a contaminação das águas superficiais, através da condução de partículas dos pesticidas adsorvidos ao solo erodido ou em solução na água de escoamento. A lixiviação por percolação provoca a contaminação das águas subterrâneas pela condução de substâncias químicas levadas juntamente com a água que alimenta os lençóis freáticos e os aquíferos. Essas formas de contaminação podem elevar a concentração de arsênio em água acima do permitido, que de acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS) e os parâmetros sancionados pela Portaria Nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011 do

³ De acordo com Passos et al. (2011) a lixiviação de herbicidas nos primeiros centímetros de solo é desejável para maior eficiência dos mesmos, porém em casos de grande percolação de água pode ocorrer a contaminação do lençol freático.

Ministério da Saúde, são de no máximo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio para a água potável, sendo o ideal ser isento de As.

O agrotóxico que não atinge o alvo representará uma fonte de contaminação ambiental direta. Nas aplicações que utilizam os agrotóxicos por via líquida, na forma de nebulizações, cerca de 30% a 50% da quantidade aplicada pode ser perdida para o ar por deriva. Esses processos estão sujeitos a variações do ambiente estudado. A estrutura física do solo, existência de vegetação, temperatura ambiental e muitos outros fatores podem influenciar no movimento desse composto químico, porém nenhum é tão importante para o movimento dos agrotóxicos, quanto a taxa e a quantidade de água que se move na superfície e no perfil do solo (SPADOTTO et al., 2010).

De acordo com Britto et al. (2012), após a aplicação de um herbicida, uma parte desse agroquímico pode ser degradado por via química ou microbiológica, porém uma parte não sofre qualquer alteração, principalmente quando analisamos o comportamento dos compostos químicos orgânicos, com elevada persistência. Esses são os principais responsáveis pela contaminação dos mananciais.

No Quadro 2 encontram-se os produtos de degradação ou metabólitos de importância ambiental de alguns agrotóxicos muito utilizados no Brasil.

Entre esses produtos, encontramos algumas fórmulas que apresentam moléculas com alta persistência (baixa taxa de degradação) que podem permanecer no ambiente sem sofrer qualquer alteração por um tempo prolongado (BRITTO et al., 2012), amplificando seu poder contaminante e, dessa forma, provocando maiores danos aos ecossistemas aquáticos e terrestres.

Quadro 2 - Produtos de degradação ou metabólicos de alguns agrotóxicos

Agrotóxico	Produto de Degradação ou Metabólico
Atrazina	Desetil atrazina (DEA), desisopropil atrazina (DIA)
Benomil	Carbendazim, 2-aminobenzimidazolio
Carbendazim	2-aminobenzimidazolio
Carbofurano	3-hidroxi-carbofuran
Carbosulfan	Carbofurano, 3-hidroxi-carbofuran
Endossulfam (isômeros α e β)	Sulfato de endossulfam
Glifosato	Ácido aminometil fosfônico (AMPA)
MSMA	As^{5+} , As^{3+} , MMA, DMA

Fonte: Adaptada de SPADOTTO, 2004; SERODIO, 2014.

2.3. O METANO ARSENIATO ÁCIDO MONOSSÓDICO E A CONTAMINAÇÃO POR ARSÊNIO

O metano arseniato ácido monossódico (MSMA) exposto na Figura 9a, é um herbicida que pertence ao grupo dos organoarsênicos, sendo não seletivo, não sistêmico, pós emergente, classificado pela ANVISA (2002) como altamente tóxico (Classe II). Esses estudos seguem parâmetros e metodologias adotados internacionalmente, por entidades como a Organização Mundial de Saúde (ONU/OMS), a *Organization for Economic Cooperation and Development* (OECD), a *Environmental Protection Agency* (USA/EPA) e a *Food and Agriculture Organization* (ONU/FAO).

Ele está presente em produtos comerciais como Valpar[®] produzido por Arysta LifeScience do Brasil Indústria Química e Agropecuária Ltda, Ancosar[®] produzido por SIPCAM UPL Brasil S.A., Volcano[®] produzido por Volcano Agro Ciências Ind e Com de Defensivos Agrícolas e Volcane[®] produzido por Luxemboug Brasil Comércio de Produtos Químicos Ltda.

Apresentado na forma de concentrado líquido solúvel (SL), próprio para diluição em água até a concentração indicada para lavoura, apresenta as seguintes propriedades físico-químicas:

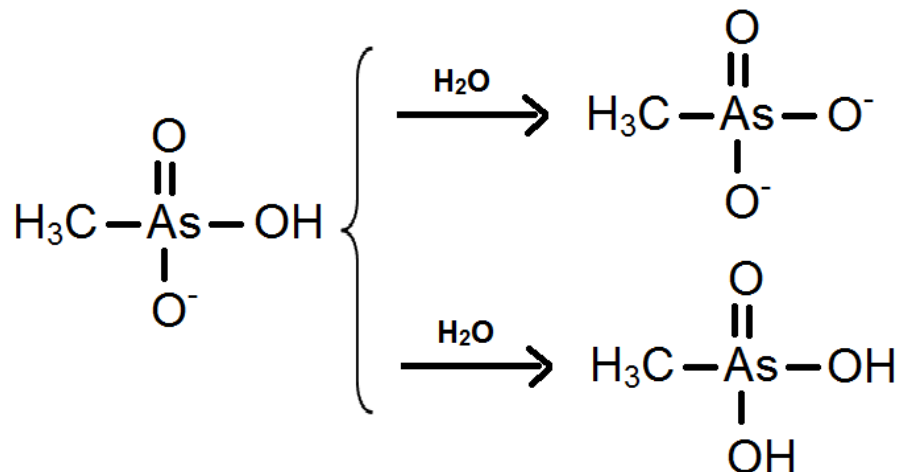
- Estado físico: líquido
- Cor: amarelo claro, transparente
- Odor: sem odor
- pH: 5,5 – 6,0
- Faixa de ebulição: 107 – 120 °C
- Pressão de vapor: Não disponível
- Densidade aparente: 1,55 g cm⁻³
- Coeficiente de solubilidade 1.040.000 mg L⁻¹ à 25 °C
- Taxa de evaporação: Ca 0,7
- Densidade de vapor: Não disponível
- Ponto de congelamento: -25 -- -15 °C
- Ponto de Fulgor: Não combustível
- Limite de inflamabilidade: Não aplicável
- Temperatura de alto-ignição: Não combustível

Esse herbicida é utilizado em lavouras de cana-de-açúcar, soja, milho, algodão e outras, para eliminar plantas daninhas do tipo **folhas estreitas anuais** (Capim-colchão - *Digitaria horizontalis*, Capim-marmelada - *Brachiaria plantaginea*, Capim-carrapicho - *Cenchrus echinatus*), **folhas estreitas perenes** (Capim-braquiaria - *Brachiaria decumbens*, Capim-colonião - *Panicum maximum* e **Folhas largas anuais** (Carrapicho-de-carneiro - *Acanthospermum hispidum*, Picão-preto - *Bidens pilosa*, Corda-de-viola - *Ipomoea grandifolia*, Caruru-verde - *Amaranthus viridis*), sendo recomendado pelo fabricante a aplicação de 1,8 a 3,0 litros de produto comercial por hectare, dissolvidos em água até obter um volume de calda⁴ entre 167 e 500 L (VOLCANE, 200-).

O MSMA é a base conjugada de um ácido poliprótico (MMA), e por tanto é anfiprótica. Quando colocado em solução aquosa, ele tanto pode ionizar seu hidrogênio ácido, quanto pode aceitar uma átomo de hidrogênio e formar o ácido de origem, como está demonstrado na Figura 08. Dessa forma, em solução aquosa, irá apresentar duas constantes de ionização ácida, $pK_{a1} = 4,10$ e $pK_{a2} = 9,02$ (FONTES et al., 2009).

⁴ Calda: solução produzida pela solubilização do herbicida em seu solvente correspondente, normalmente a água.

Figura 08- possíveis reações relativas à aceitação ou liberação do H^+ , pelo MSMA em solução aquosa.



Fonte: Do Autor, 2016

Oliveira Jr. et al. (2011) classifica o MSMA como um herbicida cujo mecanismo de ação e os respectivos sítios de atuação não são totalmente conhecido. Acredita-se que seus principais pontos de atuação sejam o desacoplamento energético (ATP) e a destruição de membranas celulares.

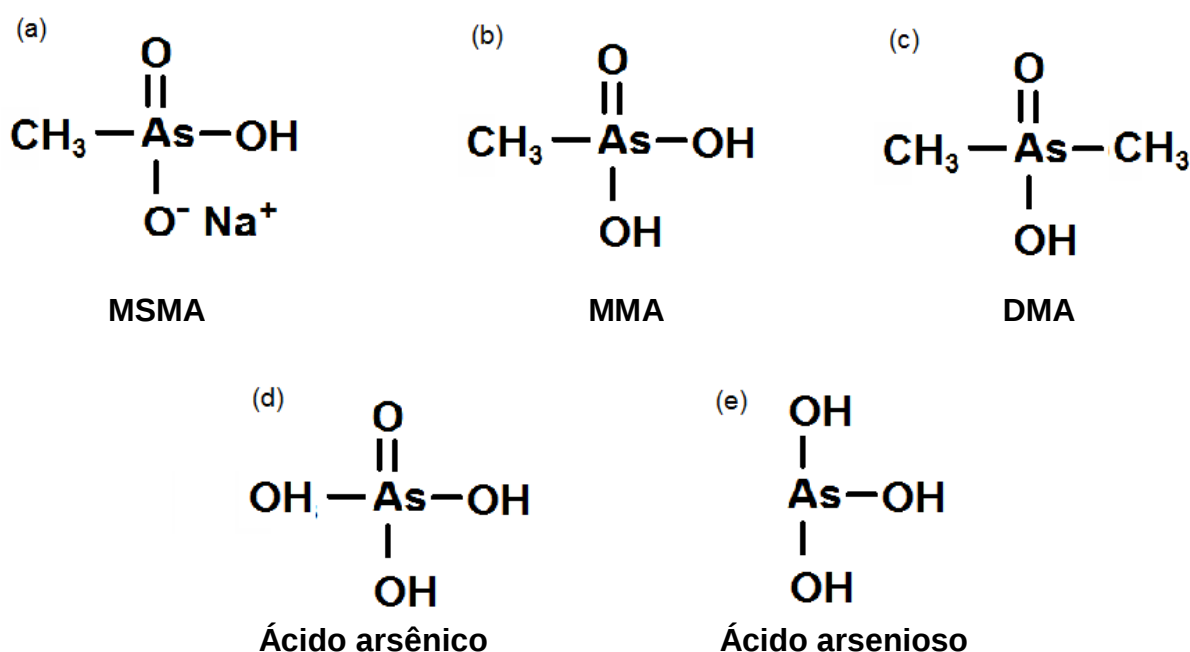
Segundo a ANVISA (2002) o MSMA (Figura 8a) apresenta dose letal mediana (DL_{50}) em ratos da linhagem *Sprague Dawley*, por via oral, igual a $2,833 \text{ mg kg}^{-1}$ para machos e fêmeas. A análise da DL_{50} para coelhos da raça New Zeland, por via dérmica, é superior a 2.000 mg kg^{-1} , enquanto a concentração letal média (CL_{50}), para ratos da linhagem *Sprague Dawley*, por via respiratória (inalação), é de $2,20 \text{ mg L}^{-1}$.

Na natureza, o arsênio pode ocorrer em quatro estados de oxidação: As^{5+} , As^{3+} , As^0 e As^{3-} , sendo que, em águas naturais, é encontrado na forma inorgânica ou orgânica (BORBA et al., 2009).

Em águas subterrâneas o arsênio normalmente está presente em concentrações que excedem os padrões de água potável, que é de $0,10 \text{ mg L}^{-1}$, sendo este, um dos motivos da grande quantidade de propostas de remediação com base na volatilização, precipitação, adsorção e troca iônica desse elemento químico e, em muitos casos a necessidade da implantação do tratamento em larga escala (OMOREGIE et al., 2013).

Os compostos orgânicos formados pelo As estão presentes com maior frequência em lagos, onde existe elevada atividade biológica que produz compostos de arsênio metilados como o ácido monometilarsonico (MMA) e o ácido dimetilarsínico (DMA), mostrados na Figura 9b e 9c, respectivamente. Em rios, pelo movimento das águas, e águas subterrâneas, devido à pressão, existe uma predominância de compostos inorgânicos de arsênio, como o ácido arsênico (Figura 9d) e o ácido arsenioso (Figura 8e) (BARRA et al., 2000) .

Figura 9 - Fórmulas estruturais de substâncias contendo arsênio



Fonte: Do Autor, 2016

De uma forma geral, podemos considerar que os compostos de As inorgânicos são mais tóxicos que os orgânicos, e os sais de As^{3+} são mais tóxicos que os de As^{5+} (SILVA; BARRIO; MOREIRA, 2014). O arsenito (As^{3+}) é 60 vezes mais tóxico do que a forma oxidada de arseniato (As^{5+}) e os compostos inorgânicos (arsenito e arseniato) são 100 vezes mais tóxicos do que as formas parcialmente metiladas (MMA e DMA) (BARRA et al., 2000).

Existem, ainda, compostos com um elevado teor orgânico, onde o arsênio faz parte da estrutura química, porém apresentam baixa toxicidade, apesar de ainda existir considerável incerteza quanto à esse poder tóxico (VAUGHAN, 2006).

A toxicidade dos compostos de Arsênio, correspondem à ordem decrescente demonstrada na Figura 10.

Borges (2009) argumenta que a ação toxicológica do arsênio trivalente (As^{3+}) está ligada à inibição do complexo piruvato desidrogenase, impedindo a conversão do piruvato em acetil coenzima A, o que provoca uma diminuição da produção de adenosina tri-fosfato (ATP).

Castro (2007) aponta a alta afinidade do arsênio pelos grupos tióis presentes nas proteínas como causa direta de sua toxicidade pois, acaba por bloquear grupos sulfidrilas de proteínas e enzimas, alterando o mecanismo de sinalização intercelular.

Segundo Barra (2000), o arsênio inorgânico dentro do organismo humano, sofre metilação, principalmente nos rins, diminuindo assim a afinidade entre o composto e os tecidos, minimizando dessa forma a sua toxicidade.

Os compostos metilados de arsênio são menos tóxicos, mas também causam danos à saúde. De acordo com Dantas et al. (2012), casos de intoxicação de animais de grande porte (bovinos) têm sido relatados em locais onde se utiliza o MSMA como herbicida, causando diversas mortes.

Estudos sugerem que produtores primários tais como: microorganismos, fitoplâncton e zooplâncton, como também algas e outros organismos mais simples, desintoxicam arseniato pela produção de substâncias dimetiladas de baixa toxicidade, arseno-açúcares solúveis em água e arseno-fosfolipídios solúveis em gordura (BARRA et al., 2000).

Figura 10 - Ordem decrescente de toxicidade dos compostos contendo arsênio

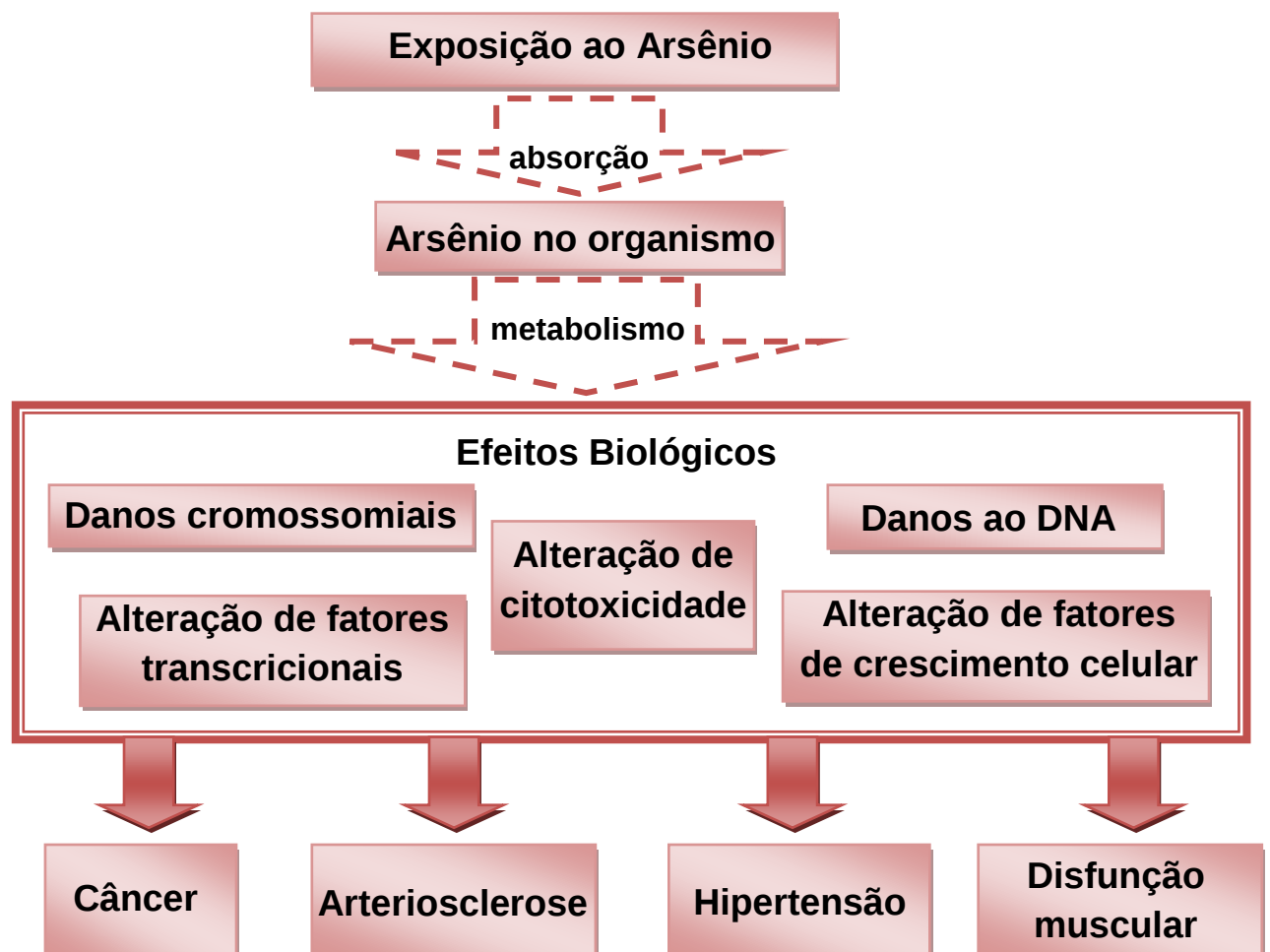
Composto químico contendo arsênio	FÓRMULA ESTRUTURAL	TOXICIDADE DL ₅₀ (RATOS)
Arsina	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{As} \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{H} \end{array} \\ \text{(ARSINA)} \end{array}$	3 mg/kg
Arsenitos inorgânicos	$\begin{array}{c} \text{HO} - \text{As} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \text{(ÁCIDO ARSENIOSO)} \end{array}$	Entre 14 - 20 mg/kg
Compostos trivalentes orgânicos	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{As} \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \text{(ÁC. MONOMETIL ARSENIOSO)} \end{array}$	20 mg/kg
Arsenatos inorgânicos	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{OH} - \text{As} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \\ \text{(ÁCIDO ARSÊNICO)} \end{array}$	Entre 700 - 800 mg/kg
Compostos pentavalentes orgânicos	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{As} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \\ \text{(ÁCIDO DIMETIL ARSÊNICO)} \end{array}$	Entre 700 - 2.600 mg/kg
Compostos arsônicos	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{As}^+ - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{(ARSENOBETAÍNA)} \end{array}$	10.000 mg/kg
Arsênio elementar	As ⁰	> 10.000 mg/kg

Fonte: Adaptado de CUNICO;CUNICO, 2015.

De acordo com Silva, Barrio e Moreira (2014) do ponto de vista da saúde animal, o arsênio se configura como um elemento paradoxal, pois é componente natural do organismo, participando de funções essenciais e, ao mesmo tempo é comprovadamente carcinogênico, fazendo parte do Grupo 1 da *International Agency*

for Research on Cancer (IARC), porém é também utilizado como medicamento contra alguns tipos de câncer. A intoxicação por arsênio pode provocar diversos problemas ao organismo humano, apesar de ainda não se conhecer exatamente quais são os processos bioquímicos envolvidos. A Figura 11 mostra os possíveis efeitos tóxicos da contaminação por arsênio sobre o organismo humano.

Figura 11 - Efeitos biológicos causados pela intoxicação com compostos de Arsênio



Fonte: Adaptado de SILVA; BARRIO; MOREIRA, 2014.

O arsênio pertence ao grupo de metais ubíquos⁵ (FERREIRA, 2010), podendo ser encontrado em todos ambientes graças a sua ocorrência natural e antropogênica (BORGE, 2009).

⁵ [do adv. lat. *ubique*, 'em toda parte', com desin. de adj.] adj. Que está ao mesmo tempo em toda parte. § u.bi.qui.da.de (qüi) sf.

Apesar da associação entre o arsênio e a morte de organismos, Silva, Barrio e Moreira (2014) lembram que o arsênio é um elemento químico presente, naturalmente, em nosso organismo, sendo o 12º elemento químico em abundância no corpo humano. Segundo Mustra (2009), no final do século XIX, compostos de arsênio eram utilizados no tratamento de dermatoses, leishmanioses e sífilis.

Essa ambigüidade expõe a necessidade de se compreenderem os reais mecanismos dos processos biológicos que envolvem esse elemento, porém estudos indicam que o arsênio, presente no MSMA, se liga aos elementos celulares provocando a inibição da respiração mitocondrial e desacoplamento da fosforilação oxidativa, entre outros efeitos (REHNER, 2003).

O Brasil apresenta diversos relatos de intoxicação por arsênio, proveniente de uso indiscriminado de agrotóxico e contaminação de solos e águas superficiais e subterrâneas. De acordo com Dantas (2012), foram descritos dois surtos de intoxicação por arsênio em bovinos, em 2011, um no Paraná e outro no Rio de Janeiro, nos quais alguns animais morreram em forma aguda. Segundo esse autor, o metano arseniato ácido monossódico (MSMA) apresenta como principais sinais clínicos de intoxicação a diarreia, a apatia e a anorexia.

2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS - POAs

A remoção do arsênio dos solos e mananciais tem sido foco de diversos estudos através de variados métodos, porém tem-se verificado que alguns métodos utilizados para eliminar poluentes ambientais, acabam por criar um novo problema, em função dos resíduos e subprodutos gerados (BRITO; SILVA, 2012).

Métodos como a precipitação e a incineração não eliminam o problema, apenas alteram seu estado físico ou os transformam em outros compostos, muitas vezes mais tóxicos que o próprio resíduo tratado, isso sem falar no alto custo de alguns processos (FREIRE et al. apud FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Estudos têm demonstrado novos métodos de tratamentos, mais eficientes, que têm como objetivo minimizar o máximo possível o impacto causado ao meio ambiente pelo tratamento. Estes estudos têm como objetivo a utilização de métodos para produção de substâncias mais facilmente degradáveis, que mudam sua

estrutura química, para se tornarem substâncias em seu estado mais elevado de oxidação, tais como dióxido de carbono (BRITO; SILVA, 2012).

Tem-se observado recentemente, o emprego de diversos métodos eletroquímicos de tratamento de poluentes, os quais utilizam corrente elétrica em uma célula eletroquímica, com a presença de um ou mais pares de eletrodos (ânodos e cátodos), criando assim um campo elétrico. Nestes eletrodos polarizados ocorrem as reações de redução na zona do cátodo, e as reações de oxidação na zona do ânodo (XAVIER, 2012).

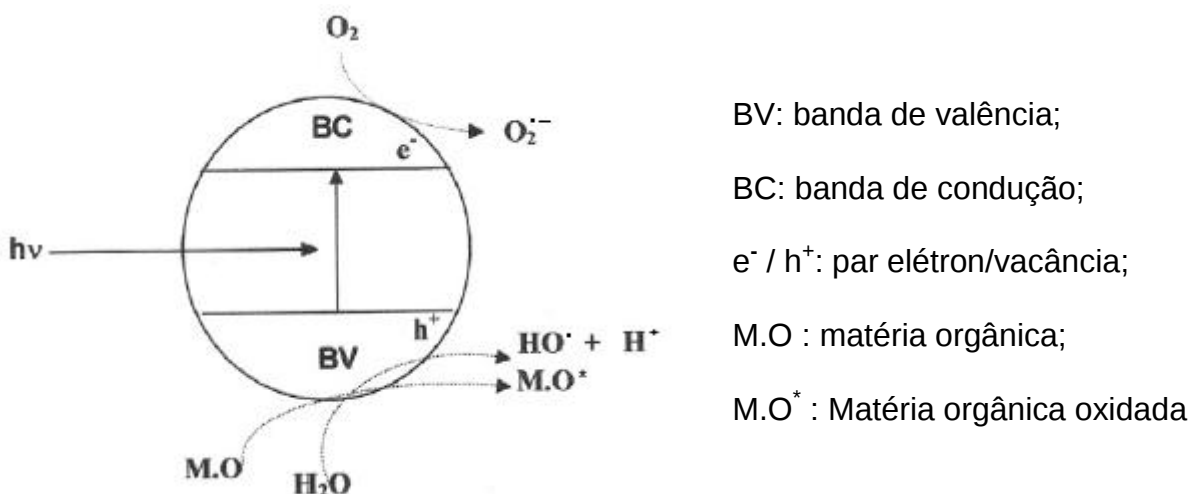
O objetivo de muitos trabalhos tem sido determinar a eficiência da oxidação de diversos poluentes em diferentes materiais de eletrodos, avaliando fatores que afetam a performance do processo (XAVIER, 2012).

Atualmente, a metodologia conhecida como Processos Oxidativos Avançados (POAs) tem sido muito utilizada (BRITO; SILVA, 2012). O processo é baseado na geração de espécies altamente oxidantes no ânodo, radicais livres, que reagem de forma não seletiva com compostos químicos presentes na solução. Essa inespecificidade dos POAs torna a sua utilização adequada para a degradação de substratos de qualquer natureza química, mesmo aqueles considerados refratários e tóxicos, como é o caso do metano arseniato ácido de monossódico (MSMA) (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Associando essa metodologia à exposição de radiação Ultravioleta, possibilita-se a formação de radicais oxidantes tanto por via eletroquímica, como também podem ser formados por via fotoquímica associada, em um processo conhecido como eletrólise fotoassistida (XAVIER, 2012).

De acordo com Brito e Silva (2012), o processo eletroquímico fotoassistido permite a excitação de elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). O resultado desse processo é a criação de uma vacância (h^+) na BV, conforme Figura 12.

Figura 12 - Princípios eletrônicos da geração do par: elétron (BC) / vacância (BV)



Fonte: BRITO; SILVA, 2012.

O Quadro 3 apresenta uma relação de espécies químicas, com seu potencial padrão de redução (E_{red}^0), na qual pode-se observar que o radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$) apresenta um E_{red}^0 bastante elevado (+2,77 V) perdendo, neste exemplo, apenas para o fluoreto (F^-) e superando o permanganato (MnO_4^-), o Cromo (VI), o Ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Isto explica o elevado poder oxidante do hidroxil e sua baixa especificidade. Por outro lado, o elétron hidratado (e_{aq}^-) é um agente redutor muito forte, apresentando um E_{red}^0 de - 2,90 V. Os radicais superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) e hidroperoxil ($\text{HOO}^\cdot$) também se apresentam como agentes redutores porém com menor força (GOLÇALVES, 2004).

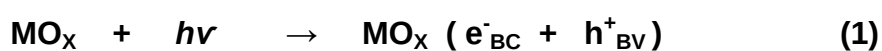
Estes radicais formados atuam de forma incisiva sobre os compostos a serem oxidados, tornando o processo de degradação/transformação mais rápido e eficiente. O processo de oxidação química é baseado na remoção dos elétrons de uma substância, aumentando seu estado de oxidação. Agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio ou o ozônio atuam sobre as espécies a serem oxidadas de forma espontânea, apesar de apresentarem uma cinética de reação lenta, quando comparados à velocidade da oxidação provocada por radicais livres, que podem promover o mesmo processo de oxidação com taxas de reação de "1 milhão ou 1 bilhão de vezes mais rápida" (DEZOTTI, 1998 apud GONÇALVES, 2004).

Quadro 3 - Potenciais padrão de redução (E^0_{red}) de algumas substâncias

Espécies Químicas	Potencial padrão de redução E^0_{red} (V)
Flúor, F_2	+3,06
Radical hidroxil, $\cdot OH$	+2,77
Oxigênio radicalar, $\cdot O$	+2,42
Ozônio, O_3	+2,07
Peróxido de hidrogênio, H_2O_2	+1,77
Permanganato, MnO_4^-	+1,67
Ácido hipocloroso, $HClO$	+1,49
Hipoclorito, ClO^-	+1,43
Cloro, Cl_2	+1,36
Cromo (VI), Cr^{6+}	+1,33
Oxigênio, O_2	+1,23
Radical hidroperóxido, $HO_2\cdot$	-0,30
Radical superóxido, $\cdot O_2^-$	-0,33
e_{hid}	-2,90

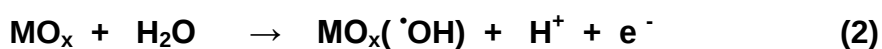
Fonte: Adaptado de LIMA, 1998; RAJESHWAR; IBANEZ, 1997 apud GONÇALVES, 2004

O processo de eletrólise fotoassistida de compostos orgânicos, pode ocorrer por dois mecanismos principais: oxidação **direta** ou **indireta**. Na oxidação **direta** (Equação 1) temos, em uma etapa inicial, o composto orgânico (contaminante) adsorvido no eletrodo revestido por óxidos metálicos (MO_x), ocorrendo a oxidação diretamente pela vacância na banda de valência do semiconductor.

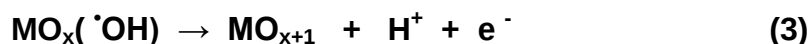


No mecanismo de oxidação **indireta** (Equação 2), após a geração do par elétron/vacância, a vacância migra para a superfície do semiconductor, provocando a oxidação dos grupos superficiais, formando radicais livres. As espécies radicalares normalmente formadas são $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$, que são capazes de oxidar os contaminantes orgânicos (LOPES et al., 2014).

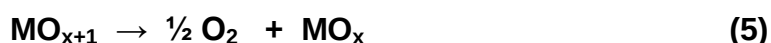
Este processo também é demonstrado por Malpass et al. (2012), que se inicia quando a água é descarregada no ânodo revestidos com óxidos metálicos (MO_x), produzindo radicais hidroxil adsorvidos, de acordo com a reação abaixo:



A partir desse momento o radical hidroxil interage com a vacância do oxigênio presente no ânodo oxidado (Equação 3), formando com a estrutura anódica um estado de oxidação elevado (MO_{x+1}):



Ainda segundo Malpass et al. (2012), o caminho dependerá do óxido metálico utilizado. No caso de óxidos ativos (RuO_2 e IrO_2) ocorrerá uma maior interação do radical com a superfície do eletrodo (Equação 3) formando o estado mais elevado de oxidação (MO_{x+1}). Quando forem utilizados óxidos não-ativos (SnO_2 e PbO_2), estes não permitem a existência de um estado elevado de oxidação. Em qualquer caso, na ausência de matéria orgânica oxidável ocorrerá a liberação do átomo de oxigênio, adsorvido quimicamente ou fisicamente, na forma de gás oxigênio (Equações 4 e 5), a partir do radical adsorvido ou em uma reação subsequente, à partir do óxido com alto estado de oxidação:

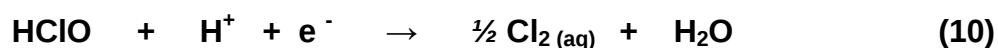
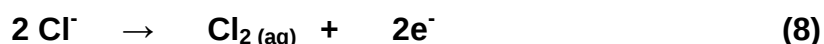


Malpass et al. (2012), demonstra que a presença de material orgânico oxidável no meio reacional, permite ao radical hidroxil adsorvido, produzir a

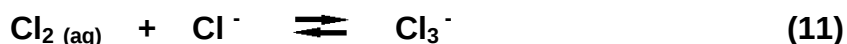
combustão total dos compostos orgânicos (Equação 6), ou a formação seletiva de produtos oxidados (Equação 7).



Este processo pode ser estendido à outros compostos. Malpass et al. (2011), identificou que para essa degradação ocorrer a taxas significativas, muitas vezes torna-se necessário adicionar um eletrólito forte à solução. A utilização do cloreto de sódio (NaCl) como eletrólito, apresenta duas vantagens pois, além de aumentar a condutividade da mistura, também forma cloro gasoso (Cl₂) na superfície do eletrodo (Equação 8), gerando diversos compostos oxidantes (Equações 9 e 10) (GENTIL, 1996).



Outra possibilidade é a geração do íon tricloreto (Equação 11), devido à difusão do cloro eletrogerado no ânodo, para longe do eletrodo (FLORÊNCIO, 2014).



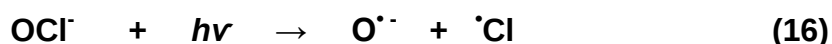
A presença de cloretos, provenientes da dissociação iônica do NaCl, ou como produto das Equações 8 e 10, ou ainda originado através da ionização do HCl produzido pela Equação 9, reage com o radical hidroxil provocando a oxidação do cloreto, dando origem ao cloro radicalar (Equação 12) (BRITO; SILVA, 2012).



E, em meio aquoso apresentando estas duas espécies radicalares, ocorrerá a formação e dissociação do ácido hipocloroso (Equação 13 e 14).



De acordo com Florêncio (2014), o cloro radicalar também é formado pela ação da radiação UV sobre o ácido hipocloroso (Equação 15) e sobre o íon hipoclorito (Equação 16).



A espécie de cloro ativo predominante na solução irá depender do pH encontrado no sistema estudado. De uma forma geral, ocorre a predominância do cloro gasoso dissolvido ($\text{Cl}_{2(\text{aq})}$) em soluções com pH próximo de 3,0. Em soluções com pH na faixa de 3,0 a 8,0, deverá existir uma concentração maior de HClO. Se a solução apresentar o pH superior a 8,0, é normal encontrar uma preponderância do íon ClO^- (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009 apud FLORENCIO, 2014).

2.4.1 Ânodos Dimensionalmente Estáveis - ADEs (DSA[®])

De acordo com Andrade, Carvalho e Bueno (2006), os eletrodos responsáveis por esses processos são denominados ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs), os quais consistem de uma base metálica, na maioria das vezes titânio (Ti), sobre a qual uma camada desses óxidos metálicos (ativos e não ativos) é aplicada, por diferentes técnicas, como decomposição térmica de cloretos ou o método de spray-pirólise. Esses eletrodos quimicamente modificados, que surgiram em meados do século XX, formam uma classe extremamente importantes para a indústria eletroquímica, principalmente na produção de cloro-soda. Apresentando morfologia e microestrutura porosa foram utilizados na substituição dos eletrodos de grafite, em

aplicações como na produção de cloro e de oxigênio, supercapacitores, medidores de pH, preparação de dispositivos de aquecimento, oxidação de substâncias orgânicas.

Porém, o uso de finas camadas de óxidos metálicos na confecção desses eletrodos não estão apenas restritos à possibilidade da existência de um estado elevado de oxidação. A camada de óxido nos ADEs também tem a finalidade de fornecer propriedades catalíticas (RuO_2 , IrO_2) ou estabilidade mecânica (TiO_2 , Ta_2O_5), necessários para melhorar a aderência da mistura no suporte e aumentar a estabilidade dimensional, ou moduladores das propriedades elétricas (SnO_2 , Co_3O_4 , Nb_2O_5 , PtO_x , CeO_2 , ZrO_2), que aplicados como aditivos, resultando em uma melhora acentuada na eficiência eletroquímica (ANDRADE; CARVALHO; BUENO, 2006).

O dióxido de titânio (TiO_2) é o óxido metálico que tem apresentado os melhores resultados devido às suas características físicas e químicas, entre elas a elevada área superficial específica, fotoestabilidade e baixa toxicidade, entre outros fatores (RIBEIRO et al., 2014).

A utilização de óxidos mistos na cobertura dos eletrodos provocou o aparecimento de efeitos sinérgicos entre os compostos, dessa forma, o uso de eletrodos contendo $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ é feito buscando a união entre a atividade catalítica do rutênio e a estabilidade dimensional do titânio (FLORENCIO, 2014).

2.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para Calado e Montgomery (2003), o planejamento experimental, baseado em fundamentos estatísticos, é uma ferramenta importante para obtenção de dados sobre um processo, desenvolvendo uma formulação de produtos dentro dos parâmetros pretendidos ou simplesmente para analisar os efeitos ou impactos que, determinados fatores têm sobre as respostas desejadas.

Segundo Barros Neto, Bruns e Scarminio (1995), a fase mais importante da atividade estatística não é a análise de dados, mas sim o planejamento dos experimentos em que esses dados devem ser obtidos. Quando não se dá a

importância necessária à esta fase, pode-se obter uma grande quantidade de números estéreis⁶, sem que seja possível chegar a alguma conclusão.

Um planejamento experimental necessita apresentar três princípios básicos: a replicação, que permite a obtenção do erro experimental e uma estimativa mais precisa do efeito de um fator; aleatoriedade, de modo a garantir a distribuição equânime de todos os fatores não considerados; e a blocagem, que é uma técnica utilizada industrialmente com o objetivo de aumentar a precisão de um experimento controlando e avaliando a variabilidade produzida pelos fatores perturbadores do sistema (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

É importante ressaltar que, definir quais informações são necessárias, identificar as variáveis importantes para o sistema que será estudado, e compreender quantitativamente sua influência sobre o tema de interesse, são os pontos básicos para se obter um trabalho de qualidade. À partir do conhecimento dessas informações, podemos otimizar o sistema com intuito de maximizar a resposta desejada (BARROS NETO; BRUNS; SCARMINIO, 1995).

Estas variáveis, que são controladas durante os testes, tanto podem ser qualitativas como quantitativas, podendo haver mais de uma resposta, de acordo com o problema e, muitas vezes, é complexo conhecer a exata relação existente entre as respostas obtidas e as variáveis do projeto. Nestes casos deve-se utilizar o modelo empírico chamado "superfície de resposta" de forma $y = f(z_1, z_2, \dots, z_n)$, onde a função f é geralmente um polinômio de 1ª ou 2ª ordem (SARAMAGO et al., 2008).

A execução de um planejamento fatorial requer inicialmente especificar os valores dos fatores que serão empregados no experimento, pois um planejamento fatorial requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. De maneira geral, havendo n_1 níveis do fator 1, n_2 níveis do fator 2 ..., n_k do fator k, o planejamento será um fatorial de $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$, sendo este o número mínimo, para se ter um planejamento fatorial completo (BARROS NETO; BRUNS; SCARMINIO, 1995).

⁶ Números estéreis: números aleatórios desvinculados das variações sofridas, valores sem conexão com o experimento estudado, sem sentido.

2.5.1 Planejamento Composto Central (PCC).

Segundo Braga et al. (2013), o planejamento composto central (PCC), é largamente utilizado para obtenção de modelos de superfície de resposta de 2ª ordem. Isso se deve à sua economia em relação ao número de experimentos, já que o PCC consiste de um planejamento fatorial ou fatorial fracionado com dois níveis (2^k), onde k é o número de variáveis, aumentado com um pequeno número de tratamentos escolhidos cuidadosamente para permitir a estimativa do modelo de 2ª ordem.

Para Calado e Montgomery (2003), o PCC deve ser utilizado quando existe a necessidade de verificar a curvatura de um plano, ou seja, quando se pretende verificar a existência de termos quadráticos no modelo de regressão, ressaltando que neste tipo de planejamento existem dois parâmetros que devem ser especificados inicialmente:

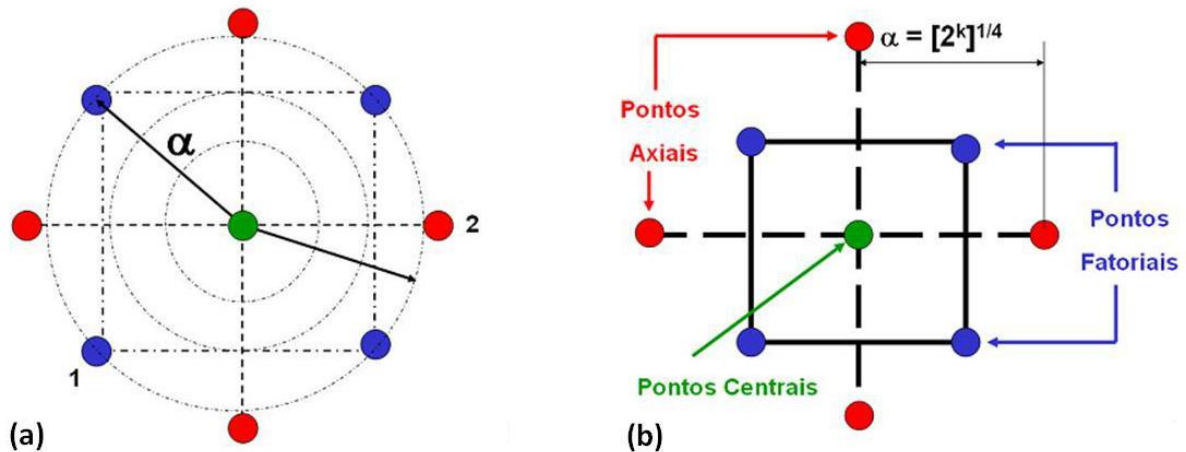
1º) A distância α a partir do centro do planejamento até os pontos axiais. Este parâmetro é chamado de **rotabilidade**⁷, sendo importante para o fornecimento de previsões consistentes e estáveis, nas regiões de interesse em modelos de 2ª ordem.

2º) O número de pontos centrais n_c .

De maneira geral, um PCC com k fatores exige 2^k rodadas fatoriais, $2k$ rodadas axiais e n_c pontos centrais. A escolha do número de pontos centrais e a distância dos pontos axiais α deve ser realizada de acordo com certas propriedades do planejamento. A Figura 12 é uma representação geométrica do PCC e mostra que, a variância predita deve ser constante ao longo da esfera de raio α para que o mesmo seja rotacionável. Para garantir esta propriedade, deve-se escolher $\alpha = (2^k)^{1/4}$ (BRAGA et. al., 2013). Na Figura 13(a) temos a demonstração da propriedade de Rotacionalidade, enquanto na Figura 13(b) temos exemplos de pontos de um Planejamento Composto Central para 2 fatores ($k = 2$).

⁷ Rotabilidade: Significa que a variância do valor previsto para resposta é a mesma em todos os pontos da variável independente, que esteja à mesma distância do centro do planejamento (CALADO & MONTGOMERY, 2003)

Figura 13 - Representação geométrica da propriedade da Rotacionalidade



Fonte: PAIVA, 2006 apud BRAGA et al., 2013.

Outra característica importante é que ele deverá ser ortogonal⁸. A idéia de ortogonalidade é importante no planejamento de experimentos porque fornece dados sobre independência dos fatores, dessa forma a análise desse tipo de experimento é geralmente direta, pois é possível avaliar cada efeito principal e sua interação independentemente. Experimentos não ortogonais, seja proposital ou devido a perda acidental dos dados, poderão não apresentar sua interpretação de forma direta (LIMA, 2010).

⁸ Ortogonal: Dois vetores são ortogonais quando a soma dos produtos de seus elementos correspondentes é 0 (MINITAB INC).

3 OBJETIVOS

- Avaliar a eficiência do processo de degradação do MSMA, em condições de concentração do herbicida semelhantes às condições do campo, por meio dos métodos eletroquímicos e eletroquímicos fotoassistidos.

- Estudar o processo de degradação do herbicida metano arseniato ácido monossódico através da técnica da eletro-oxidação fotoassistida.

- Otimizar o processo eletrolítico para produção de espécies de cloro livre.

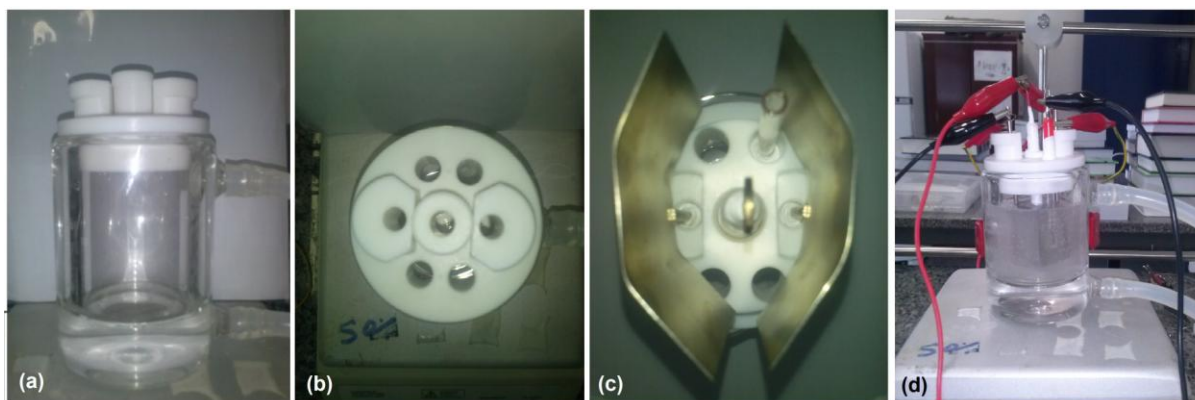
4 METODOLOGIA

Todos os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Química do Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Campus Univerdecidade (ICTE I /UFTM) e na empresa Labfert Ltda.

4.1 INSTRUMENTOS E ACESSÓRIOS

Para a determinação das condições ótimas de produção de espécies de cloro livre à partir de uma solução aquosa de NaCl, com concentração variando entre $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ à $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, foi utilizada célula eletrolítica apresentada na Figura 14, fonte de energia DC Power Supply, Minipa - MPL-1303M, agitador magnético Edutec c/ aquecimento Mod: EEQ-9005, regulado para 200 rpm, multímetro Minipa ET-20420, banho ultratermostático Cienlab regulado para 25°C , como eletrodo de trabalho $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ produzido pela De Nora do Brasil LTDA e contra-eletrodo de Titânio. A Figura 14a mostra a vista lateral da célula eletroquímica, tornando possível verificar a entrada e saída da água para manutenção da temperatura. Na Figura 14b tem-se uma vista superior da tampa de teflon da célula, enquanto na Figura 14c pode-se observar a colocação do eletrodo de trabalho, dois contra-eletrodos e o eletrodo padrão de hidrogênio. A Figura 14d mostra a célula eletroquímica em funcionamento.

Figura 14 - (a) vista lateral da célula eletroquímica, (b) vista superior, com foco na tampa de teflon da célula, (c) vista inferior da tampa de teflon com o eletrodo de trabalho e os contra-eletrodos e (d) vista da célula eletroquímica em funcionamento

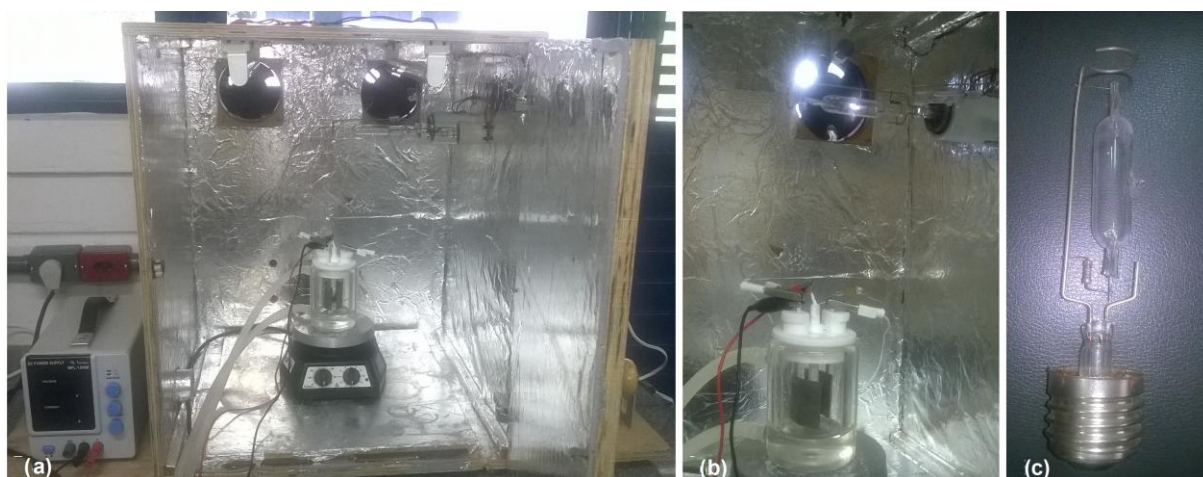


Fonte: Do Autor, 2016.

Para a etapa do ensaio em que o processo se desenvolve com exposição à luz ultravioleta, foi utilizada uma câmara fechada equipada com ventilação (Figura 15a), onde toda a célula eletrolítica fica exposta à radiação (Figura 15b) e que possui encaixe especial para a lâmpada UV com λ máximo de 254 nm (Figura 15c).

Durante a preparação da solução teste, com concentração de 4,74 g de MSMA por litro de solução aquosa, e na determinação da Demanda Química de Oxigênio dessa mistura foram utilizadas vidrarias variadas, Capela Spenger Scientific com exaustão e Mascara Descartável contra Vapores Orgânicos e Gases Ácidos Pro Safate FBCI VO/PFF-2(S).

Figura 15 - (a) Câmara para irradiação UV, (b) irradiação sobre toda a célula eletroquímica, (c) detalhe da lâmpada UV



Fonte: Do Autor, 2016.

Testes para determinar a eficiência do tratamento eletroquímico fotoassistido, indicando a quantidade e a espécie química de arsênio após a execução do procedimento foram realizados em espectrômetro de emissão atômica.

4.2 REAGENTES

Todas as soluções utilizadas neste estudo de degradação eletroquímica do herbicida metano arseniato ácido monossódico, foram preparadas utilizando água deionizada proveniente do tratamento por Osmose Reversa em equipamento SPLabor®.

Para a produção das diversas soluções utilizadas durante os testes deste estudo, foram utilizados os reagentes dispostos no Quadro 4.

Quadro 4 - Relação de reagentes utilizados para o desenvolvimento da parte experimental do estudo

Reagente	Marca	Característica	Utilização
Cloreto de sódio (NaCl)	Laboratório Synth Ltda	P.A. - A.C.S.	Solução eletrolítica
Tiosulfato de sódio (Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O)	Laboratório Synth Ltda	P.A. - A.C.S.	Determinação de cloro livre
Dicromato de Potássio (K ₂ Cr ₂ O ₇)	Laboratório Synth Ltda	P.A. - A.C.S.	Determinação de DQO
Amido solúvel	Laboratório Synth Ltda	P.A. - A.C.S.	Determinação de cloro livre
Sulfato ferroso amoniacal (Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ · 6H ₂ O)	Laboratório Synth Ltda	P.A. - A.C.S.	Determinação de DQO
Ácido acético glacial C ₂ H ₄ O ₂	Lab. Vetec - Sigma Aldrich Ltda	P.A. - A.C.S.	Determinação de cloro livre
Difenilamina C ₁₂ H ₁₁ N	Lab. Vetec - Sigma Aldrich Ltda	P.A. - A.C.S.	Determinação de DQO
Iodeto de potássio KI	Lab. Labimpex Ltda	P.A. - A.C.S.	Determinação de cloro livre
Ácido sulfúrico H ₂ SO ₄	Lab. Dinâmica Ltda	P.A. - A.C.S.	Determinação de DQO
Ácido fosfórico H ₃ PO ₄	Lab. Dinâmica Ltda	P.A. - A.C.S.	Determinação de DQO
Metano arseniato monoácido de sódio CH ₄ AsNaO ₃ · 1,5 H ₂ O	Chem Service Inc. West Chester	P.A. - A.C.S.	Solução teste
Volcane [®] MSMA 79% m/v	Lab. Du Pont do Brasil S.A.	Produto comercial.	Solução teste

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016.

4.3 UTILIZAÇÃO DO PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL

Afim de determinar as melhores condições analíticas para produção de cloro, dentro de um intervalo preestabelecido, elaboramos um PCC abrangendo um planejamento fatorial a dois níveis com duas variáveis, corrente e concentração de

eletrólitos, acrescido de três réplicas no ponto central, possuindo quatro experimentos nos pontos axiais (α), totalizando onze experimentos.

Com base nos experimentos realizados por Malpass (2011 e 2012), sobre a degradação do herbicida Atrazine e na degradação de compostos de fenol-formaldeído, assim como no trabalho de Florêncio (2014), sobre a influência de íons cloreto na degradação eletroquímica de efluente têxtil, nesse trabalho foi utilizado uma solução de cloreto de sódio (NaCl) com concentrações variando entre 0,1 mol L⁻¹ e 1,0 mol L⁻¹, e corrente eletrolítica variando entre 0,1 A e 0,9 A, visando a produção de cloro livre na solução.

A elaboração do Plano Composto Central foi feito com a utilização do software STATISTICA 7.0[®] produzido e distribuído por BDA Solution, Big Data & Analytics. A utilização deste programa de computador tem a vantagem de gerar a quantidade de experimentos correta, baseado no número de variáveis, levando em consideração que se trata de um experimento fatorial, gerando uma planilha randomizada, ou seja, os experimentos são executados em uma ordem aleatória variada, evitando assim a ocorrência de erro por vício. O software permite ainda elaborar gráficos à partir dos dados obtidos nos experimentos, tornando mais rápida a visualização dos resultados.

Para realização do planejamento composto central, foi definido os níveis de variáveis mínimas, médias e máximas (-1, 0 e +1) e seus pontos axiais, obtendo os valores correlacionados à variável codificada, dispostos na Tabela 1.

Tabela 1- Valores de mínimos e máximos para as variáveis analisadas (corrente e concentração)

Variável	- α	- 1	0	+ 1	+ α
Corrente - Ampere (x_1)	- 0,066	0,100	0,500	0,900	1,066
Concentração - mol L ⁻¹ (x_2)	- 0,086	0,100	0,550	1,000	1,186

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016.

O Quadro 5 mostra o planejamento do experimento contendo duas variáveis estudadas e utilizando a triplicata no ponto central (n_c). Nesse trabalho, as duas variáveis estudadas foram concentração do eletrólito (NaCl) e corrente elétrica

aplicada ao sistema. Durante a produção de espécies de cloro livre em solução aquosa, os fatores fixados foram: pH inicial do sistema (6,0), temperatura (25°C), rotação (200 rpm), volume da solução de NaCl utilizada (0,1 L) e tempo de eletrólise (30 minutos). A escolha desses fatores fixados levou em consideração as condições encontradas na solução produzida com o herbicida, temperatura ambiental média e demais condições naturais de utilização do produto comercial, além de parâmetros para otimização dos equipamentos.

Adicionando estas variáveis e seus valores máximos e mínimos, assim como a quantidade de réplicas do ponto central, o software calcula automaticamente os valores dos pontos axiais, conferindo a propriedade da rotacionalidade ao experimento e, gerando um número suficiente de experimentos, possibilitando a análise dos resultados e possíveis extrapolações dos testes.

A Tabela 2 mostra os 11 (onze) experimentos propostos pelo software STATISTICA 7.0[®], que devem ser conduzidos de forma randômica de acordo com a proposta do programa.

Quadro 5 - Esquema do Planejamento Composto Central (PCC) com 2 variáveis

	Variáveis			
	Corrente aplicada (ampère)		Concentração NaCl (mol.L ⁻¹)	
	X ₁		X ₂	
	codificadas	decodificadas	codificadas	decodificadas
Pontos fatoriais 2^k	-1	0,100	-1	0,100
	-1	0,100	+1	1,000
	+1	0,900	-1	0,100
	+1	0,900	+1	1,000
Pontos axiais 2.k	- α	-0,066	0	0,550
	+ α	1,066	0	0,550
	0	0,500	- α	-0,086
	0	0,500	+ α	1,186
Pontos Centrais n_c	0	0,500	0	0,550
	0	0,500	0	0,550
	0	0,500	0	0,550

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016.

Tabela 2 - Valores de corrente (A) e concentração (mol.L⁻¹) de NaCl gerados pelo software STATISTICA 7.0[®] para elaboração do Planejamento Composto Central

Experimentos Randomizados	Corrente (ampere)		Concentração NaCl (mol.L ⁻¹)	
3	0,900	(+1)	0,100	(-1)
1	0,100	(-1)	0,100	(-1)
2	0,100	(-1)	1,000	(+1)
11	0,500	(0)	0,550	(0)
5	-0,066	(-α)	0,550	(0)
6	1,066	(+α)	0,550	(0)
9	0,500	(0)	0,550	(0)
10	0,500	(0)	0,550	(0)
8	0,500	(0)	1,186	(+α)
4	0,900	(+1)	1,000	(+1)
7	0,500	(0)	-0,086	(-α)

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016.

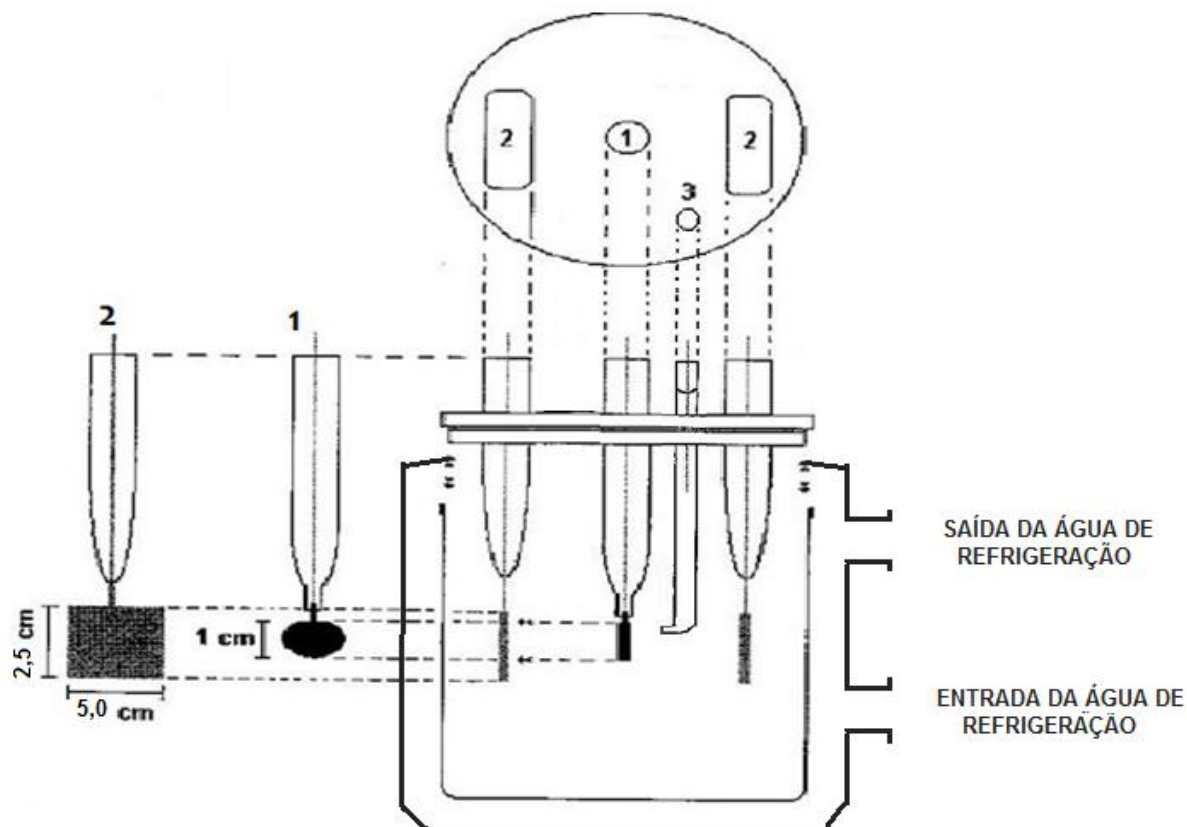
4.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CLORO EM SOLUÇÃO

O ensaio pretende utilizar o cloro radicalar, assim como outras espécies de cloro ativo, para provocar a degradação do herbicida MSMA, diminuindo o efeito tóxico de seu componente principal, o arsênio. Dessa forma, determinar a quantidade de cloro disponível em solução é parte fundamental do processo.

A produção de espécies de cloro livre foi realizada utilizando célula eletrolítica encamisada com tampa de teflon contendo sete aberturas (Figura 13b) onde foram introduzidos um eletrodo de trabalho, composto de base de titânio recoberto com uma camada com 70% de óxido de titânio e 30% de óxido de rutênio, de fabricação comercial Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ fornecido pela empresa De Nora do Brasil Ltda, com uma área útil estimada de 2,0 cm² (1,0 cm x 1,0 cm em dois lados) e dois contra-eletrodos de Titânio, com uma área útil estimada de 25,0 cm² (2,5 cm x 5,0 cm em dois lados) cada um, conforme mostra a Figura 16.

Nessa célula foi adicionado 0,1 L de solução eletrolítica à base de cloreto de sódio em concentrações variadas, de acordo com o PCC, e ligado o eletrodo de trabalho ao polo positivo (+) da fonte de energia, caracterizando o ânodo. Os contra-eletrodos foram ligados ao polo negativo (-) da fonte de energia, caracterizando o cátodo.

Figura 16 - Desenho esquemático da célula eletrolítica encamisada. (1) eletrodo de trabalho $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, (2) contra-eletrodos de titânio, (3) Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH)

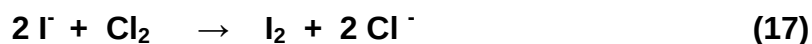


Fonte: Adaptado de Malpass, 2004

Após cada um dos testes, foi retirada uma alíquota de 1,0 mL da solução e separada em um erlenmeyer de 250 mL, adicionado 5,0 mL de ácido acético glacial concentrado, aproximadamente 1,0 g de iodeto de potássio P.A., e 50,0 mL de água deionizada. Essa mistura foi titulada com uma solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) a 0,025 N até a obtenção de uma cor amarelo pálido. À essa solução é adicionado 3,0 mL de solução saturada de amido, conferindo uma cor azul escura à mistura. Após isso, continua-se a titulação até obtermos uma solução incolor. Utilizamos o volume gasto de tiosulfato de sódio 0,025 N, para determinar a quantidade de cloro livre na solução (APHA, 2005).

O princípio químico desse processo é baseado no fato do cloro (Cl_2) presente na alíquota, oxidar o iodeto (I^-) à iodo diatômico (I_2) de acordo com a Equação 17. Este processo ocorre em soluções com pH inferior a 8. O iodo produzido na solução pode ser reduzido a iodeto novamente pela ação do tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), como

demonstra a Equação 18 e, estequiometricamente, determinar o Cl_2 presente na solução através da fórmula matemática apresentada na Equação 19 (USP/Escola Politécnica/Laboratório de Saneamento, 2004). Essa reação de redução deve ser efetuada em soluções com pH entre 3 ou 4 pois a reação com o tiosulfato, em pH próximo do neutro não é estequiométrica (VOGUEL, 1981).



$$\text{mg Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \text{Vol}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ gasto}} \cdot 35450}{\text{Vol. amostra}} \quad (19)$$

4.5 MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA DEGRADAÇÃO DO MSMA

Os ensaios para degradação eletroquímica do herbicida foram realizados primeiramente em amostras contendo o composto comercial e posteriormente foram realizados testes com o princípio ativo MSMA. Todos os ensaios utilizaram célula eletrolítica jaquetada (Figura 13d), ligada a banho ultratérmico regulado para manter a temperatura a 25°C com fluxo de água constante.

Os ensaios eletroquímicos com o produto comercial foram realizados em um meio reacional contendo 0,13 L de solução com concentração de 1,88 g As L^{-1} , concentração equivalente à 6,0 mL de herbicida por litro de solução, indicado pela empresa fabricante, para utilização em lavouras de cana-de-açúcar, em meio eletrolítico de cloreto de sódio a 1,0 mol L^{-1} , com pH inicial igual a 6,0 e mantido em agitação permanente através de agitador magnético, com velocidade de 200 rpm, submetida a uma corrente elétrica de 0,9 A gerada por fonte estabilizada DC Power Supply (Minipa - MPL-1303M), por um período de 30 minutos. Utilizou-se, acoplado à célula eletroquímica, o eletrodo de trabalho composto por óxidos de titânio e rutênio ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$), dois contra eletrodos de titânio e um eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).

Com o intuito de analisar o efeito provocado pela utilização de radiação ultravioleta sobre o processo estudado, o mesmo ensaio eletroquímico foi repetido, adicionando-se a irradiação de luz ultravioleta com $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ (Figura 14c), caracterizando o experimento como fotoassistido, aplicada sobre todo o conjunto de célula eletroquímica e eletrodos, em câmara preparada para impedir a dissipação dos raios UV (figura 14a e 14b), equipada com ventilação para evitar o superaquecimento.

Utilizando a equação para determinação da energia de um fóton e, substituindo a frequência de onda (ν) pela velocidade da luz dividida pelo comprimento de onda da irradiação UV utilizada temos:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad \therefore E = \frac{(6,63 \cdot 10^{-34}) (3 \cdot 10^8)}{254} = 7,823 \cdot 10^{-19} \text{ J fóton}^{-1}$$

Calculando a energia fornecida por 1 mol de fótons teremos:

$$E_{\text{mol}} = (6,02 \cdot 10^{23}) (7,823 \cdot 10^{-19}) \quad \therefore E_{\text{mol}} = 470,96 \text{ kJ mol fótons}^{-1}$$

Analisando que a energia necessária para promover a cisão homolítica do ClO^- é $205,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, do Cl_2 é $242,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ e do HOH é $463,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, podemos concluir que a energia gerada pela lâmpada utilizada é suficiente.

Isso pode ser comprovado através do trabalho de Jahangiri-rad (2014) sobre a remoção de arsênio de soluções aquosas, onde ele relata que a utilização de radiação UV, com comprimento de onda de 247 nm , sobre a superfície de um eletrodo recoberto com TiO_2 , é suficiente para promover a excitação do elétron da banda de valência, possibilitando a criação do par $e^-_{\text{BC}} / h^+_{\text{BV}}$.

Os ensaios eletroquímicos com o princípio ativo MSMA foram realizados alterando apenas a concentração de arsênio presente na amostra, ou seja, $0,13 \text{ L}$ de solução com concentração de $0,0198 \text{ g As.L}^{-1}$, equivalente a $0,050 \text{ g de MSMA.L}^{-1}$, mantendo-se as mesmas condições já especificadas para o teste no produto comercial.

4.6 DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

Após o conhecimento da condição ótima para produção de cloro livre na solução eletrolítica a ser estudada, torna-se necessário conhecer o comportamento do herbicida no ambiente. Para tanto, foi executado um experimento com a finalidade de determinar a Demanda Química de Oxigênio (DQO), em condições de concentração do herbicida semelhantes às utilizadas pelos produtores no campo, de acordo com as especificações da empresa produtora do herbicida.

O MSMA é um composto orgânico, com o elemento químico arsênio ligado a um grupo metil (Figura 8a) e, portanto requer uma quantidade variável de oxigênio, ou outro oxidante, com a finalidade de oxidar o carbono orgânico. Essa necessidade provoca alterações indesejáveis no meio ambiente, causando desequilíbrios que podem eliminar vários organismos (OSHIRO, 2010).

A determinação foi feita empregando a metodologia analítica titrimétrica de oxirredução de Walkley & Black, no qual o princípio desse experimento está baseado na oxidação do carbono presente em uma mistura aquosa contendo o herbicida ou seu princípio ativo, por uma solução oxidante forte, neste caso o dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), demonstrado na Equação 20. O procedimento consiste em adicionar 10 mL da solução do herbicida em um erlenmeyer, seguidos de 5,0 mL de solução de dicromato a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Na sequência, adicionar 10,0 mL de ácido sulfúrico concentrado ($\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ conc}$) e deixar em repouso por 15 minutos, agitando levemente a mistura a cada 2 minutos. Vale ressaltar que a reação entre o ácido sulfúrico concentrado e a mistura contendo o herbicida e o dicromato de potássio é exotérmica, provocando o aquecimento do erlenmeyer.



A estequiometria da reação química indica que para cada 3,0 mols de carbono, são gastos 2 mol de dicromato para oxidá-lo. Dessa forma, na reação do dicromato com o metano arseniato ácido monossódico, que apresenta apenas 1 carbono em sua estrutura, serão gastos 0,66 mols de dicromato para oxidar 1,0 mol de MSMA.

Após o repouso, adiciona-se 100 mL de água deionizada, 5,0 mL de ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4 conc) e 4 gotas do indicador difenilamina. A mistura deve ser titulada com solução de sulfato ferroso amoniacal $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ (Equação 21) até obter a coloração verde escuro. O volume gasto deve ser comparado com o volume consumido na titulação da prova em branco, ou seja, de uma amostra sem a adição do herbicida estudado (OSHIRO, 2010).

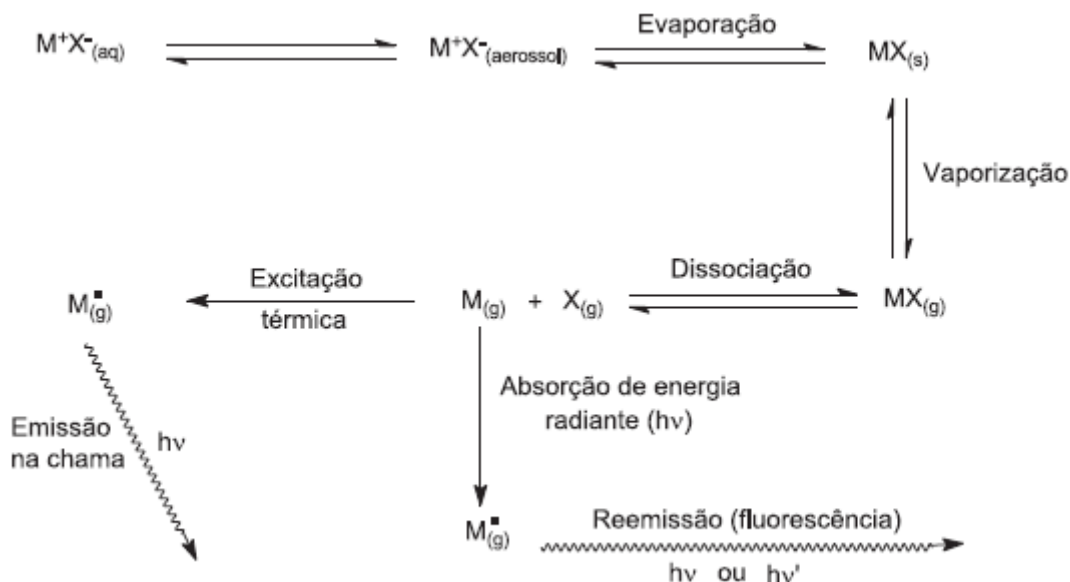


Assim a diferença observada no consumo de solução de sulfato ferroso deve-se ao dicromato consumido na oxidação do carbono. Nessa análise, o resultado é expresso em mg de O_2 consumidos, por litro de solução, valor esse obtido por equivalência ao oxigênio, em que, para 4,0 mols de dicromato equivalem à 6,0 mols de oxigênio consumidos.

4.7 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ARSÊNIO POR ESPECTROFOTÔMETRO DE EMISSÃO ATÔMICA.

O ensaio eletroquímico ou eletroquímico fotoassistido tem a finalidade de diminuir ou eliminar o efeito tóxico do herbicida MSMA, causado principalmente pela presença do elemento químico arsênio, tanto no produto de origem com nos compostos de degradação. Portanto, é fundamental determinar quantitativamente a presença desse elemento químico em solução do herbicida utilizada pelos produtores rurais e sua concentração na solução final, após o tratamento, definindo à partir desses resultados a eficiência dos métodos de tratamento.

Figura 17 - Fenômenos químicos e físicos que ocorrem na chama de um espectrofotômetro de emissão



Fonte: OKUMURA; CAVALHEIRO; NÓBREGA, 2004

A fotometria de chama é uma das técnicas analíticas mais simples, baseadas na espectroscopia atômica. Nela, a amostra a ser analisada, normalmente líquida, é transformada em aerossol líquido-gás e inserida em uma chama, ocorrendo fenômenos físicos e químicos como evaporação, vaporização e atomização. As espécies atômicas ou iônicas energizadas pela chama, apresentam elétrons promovidos do estado fundamental a um estado excitado e, quando estes elétrons retornam ao estado fundamental, emitem radiação que é analisada (OKUMURA; CAVALHEIRO; NÓBREGA, 2004). A Figura 16 mostra um esquema dos fenômenos que ocorrem na chama de um espectrofotômetro de emissão, durante a análise da substância genérica M^+X^- .

Os testes para análise das soluções, foram realizados em espectrofotômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP AES) - Agilent 4100 equipado com sistema de introdução de amostra por uma câmara de nebulização do tipo ciclônica e nebulizador padrão, localizado no laboratório da empresa Labfert, rua José Bonifácio, nº 1067, Cidade Jardim, Uberaba (MG).

Através dos resultados dessa análise, é possível determinar se, durante os processos de tratamento, ocorrem reações de precipitação, deposição ou

volatilização, que venham retirar o elemento químico arsênio da amostra, alterando dessa forma, o poder de contaminação do meio ambiente. Essa análise levou em consideração apenas a solução do herbicida resultante do tratamento, não avaliou os produtos de degradação não solúveis que possam ter sido formados.

Os experimentos de espectrometria para determinação da concentração de arsênio nas soluções, antes e após o tratamento eletroquímico e eletroquímico fotoassistido, foram divididos em dois grupos.

O primeiro grupo analisado foi composto de soluções do herbicida comercial em concentração teórica de 1,88 g de As L⁻¹, à mesma indicada pelo fabricante para tratamento de lavouras de cana-de-açúcar, contendo o cloreto de sódio como eletrólito na concentração de 1,0 mol L⁻¹, diluídas em água deionizada para atingir concentrações menores que 100 miligramas de arsênio por litro de solução, antes e após os processos eletroquímico e eletroquímico fotoassistido.

O segundo grupo de análise foi formado por soluções produzidas com o princípio ativo MSMA, em concentração de 50 mg de As L⁻¹, contendo o cloreto de sódio como eletrólito na concentração de 1,0 mol L⁻¹, sendo as amostras analisadas antes e após o tratamento, da mesma forma que o primeiro grupo.

O espectrofotômetro foi calibrado com solução padrão de arsênio, 100 mg.L⁻¹, diluído em soluções de 20 mg.L⁻¹, 40 mg.L⁻¹, 60 mg.L⁻¹, 80 mg.L e 100 mg.L⁻¹, e as amostras foram analisadas e comparadas à curva gerada pelos padrões

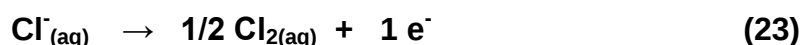
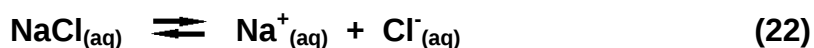
Os testes consistem em separar alíquotas da solução do herbicida comercial com a concentração citada, e analisá-las antes dos processos de tratamento e após esses, repetindo o mesmo procedimento de análise em soluções contendo o princípio ativo MSMA na concentração de 50 mg L⁻¹.

Todas as análise foram realizadas em triplicata. Com isso preparou-se no total 9 amostras do herbicida comercial e 9 amostras do princípio ativo. Na sequência, três amostras do herbicida comercial e três amostras do princípio ativo foram submetidas ao tratamento eletroquímico, as outras três amostras do herbicida comercial e as outras três do princípio ativo foram submetidas ao tratamento eletroquímico fotoassistido. As outras três amostras restantes do herbicida comercial e do princípio ativo permaneceram sem tratamento (branco).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PRODUÇÃO DE CLORO LIVRE

As espécies de cloro livre produzidas no meio reacional, resultado da oxidação do ânion cloreto (Cl^-) presente no eletrólito utilizado, ocorrida na superfície do ânodo de trabalho (Equações 22 e 23), além de outras interações como demonstrado nas Equações 9, 10, 11 e 14, foram analisadas seguindo a programação proposta pelo PCC.



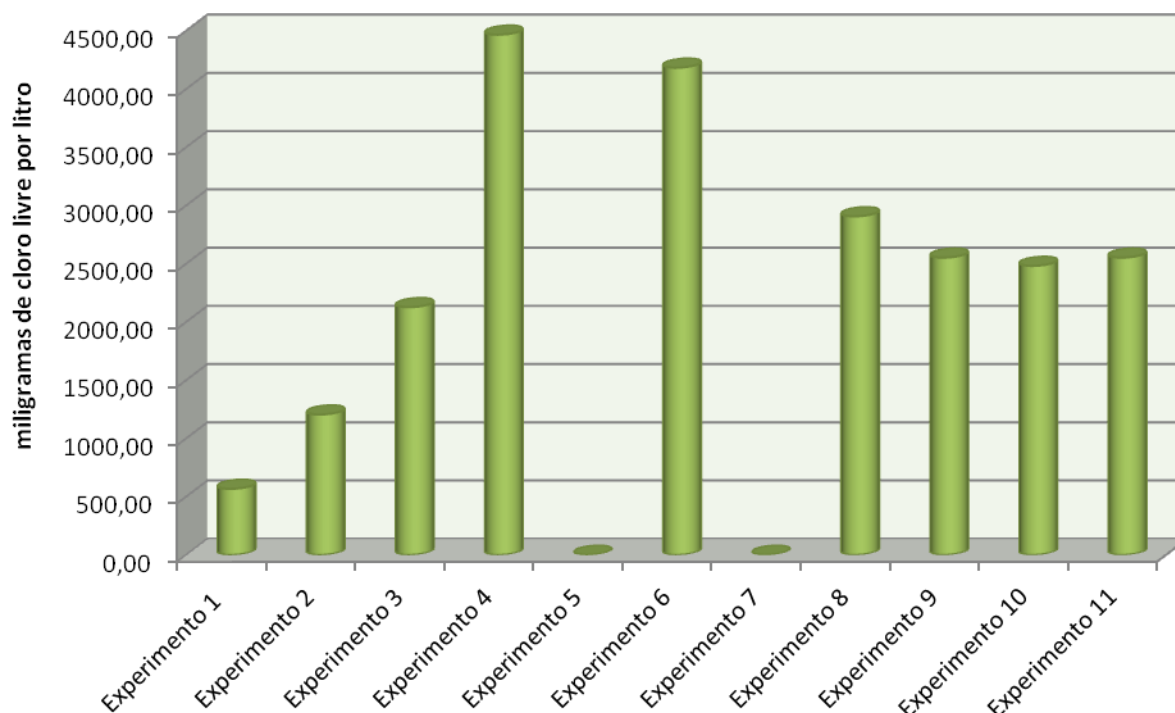
A produção desse cloro livre, disponibilizado para degradação do herbicida, apresentou os resultados dispostos na Tabela 3, onde podemos verificar que utilizando a densidade de corrente mínima $0,05 \text{ A cm}^{-2}$ e densidade de corrente máxima $0,45 \text{ A cm}^{-2}$, concentração mínima de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e uma concentração máxima de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a maior produção de cloro livre ocorreu no experimento 4, indicando assim a melhor condição de trabalho, demonstrado no Figura 18.

Tabela 3 - Resultados da produção de cloro livre utilizando os experimentos gerados na elaboração do PCC

Experimentos	Corrente (ampere)		Concentração NaCl (mol L^{-1})		Cloro livre mg L^{-1}
1	0,100	(-1)	0,100	(-1)	567,20
2	0,100	(-1)	1,000	(+1)	1.205,30
3	0,900	(+1)	0,100	(-1)	2.127,00
4	0,900	(+1)	1,000	(+1)	4.466,70
5	- 0,066	(- α)	0,550	(0)	0,00
6	1,066	(+ α)	0,550	(0)	4.183,10
7	0,500	(0)	- 0,086	(- α)	0,00
8	0,500	(0)	1,186	(+ α)	2.906,90
9	0,500	(0)	0,550	(0)	2.552,40
10	0,500	(0)	0,550	(0)	2.481,50
11	0,500	(0)	0,550	(0)	2.552,40

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Figura 18 - Resultados da produção de cloro livre utilizando os experimentos gerados na elaboração do PCC



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Esse resultado é explicado pela Lei de Faraday que, de acordo com Atkins e Jones (2001), relaciona estequiometricamente a massa de produto obtido com a quantidade de mols de elétrons gerados pela eletrólise, através da relação entre a quantidade de mols de elétrons produzidos e a razão da carga elétrica fornecida pela constante de Faraday (Equação 24).

$$\text{Mols de elétrons} = \frac{\text{corrente (A)} \times \text{tempo (s)}}{F} \quad \text{ou} \quad n(e^-) = \frac{I t}{F} \quad (24)$$

A Tabela 4 apresenta a relação do efeito das variáveis utilizadas para elaboração do planejamento composto central, analisando a influência dos termos lineares X_1 e X_2 e dos termos quadráticos X_1^2 e X_2^2 .

Tabela 4 - Estimativa de relação dos efeitos das variáveis na elaboração do PCC

Fatores	t(5)	P	Coeficiente
Média	13,61816	0,000038	2528,767
Corrente (A) (X_1)	11,80285	0,000077	1342,125
Corrente (A) (X_1^2)	-1,02587	0,351997	-138,846
Concentração NaCl (mol.L ⁻¹) (X_2)	7,79247	0,000557	886,097
Concentração NaCl (mol.L ⁻¹) (X_2^2)	-3,38319	0,019606	-457,896
X_1 por X_2	2,64531	0,045683	425,400

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Utilizando os valores de **p** (0,05) como parâmetro para analisar a significância estatística de cada variável, dentro do intervalo de confiabilidade de 95 %, pode-se notar que o termo quadrático da variável corrente (X_1^2) não exibe significância sobre o experimento, apresentando um valor muito superior ao padrão (0,351997).

Analisando o termo quadrático da variável concentração de NaCl (X_2^2), observa-se que ele apresenta uma influência negativa no processo. Dessa forma conclui-se que apenas os termos lineares de corrente e concentração de NaCl (X_1 e X_2) apresentam uma influência positiva sobre o processo de produção de cloro livre.

Os valores de t(5), que indica a influência dos termos lineares e quadráticos sobre o processo, e do coeficiente determinados entre eles, são utilizados para montar a Equação 25. Essa equação é o modelo que representa a produção de cloro livre, baseado na significância e confiabilidade dos termos lineares e quadráticos de corrente (x_1 e x_1^2) e dos termos lineares e quadráticos de concentração (x_2 e x_2^2), assim como na relação existente entre as variáveis (x_1x_2).

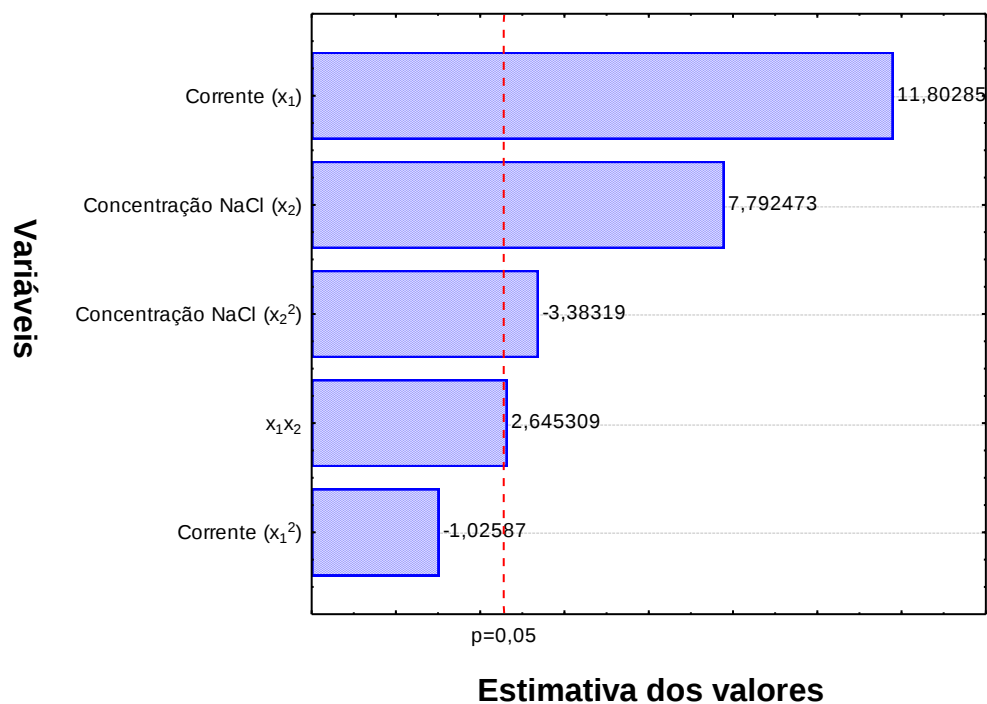
$$\text{Concentração}_{\text{Cl}_2} = 2528,77 + 1342,13x_1 - 138,85x_1^2 + 886,10x_2 - 457,89x_2^2 + 425,40x_1x_2 \quad (25)$$

Aplicando o princípio da análise de Pareto, aos resultados obtidos na Tabela 5, obtêm-se o gráfico disponível na Figura 19. A análise de Pareto é uma técnica estatística com a finalidade de auxiliar a tomada de decisão definindo as variáveis mais significativas dentre o conjunto de variáveis estudadas.

Verifica-se que, os termos lineares das variáveis de corrente aplicada ao sistema e concentração do eletrólito NaCl, apresenta uma significância positiva para o ensaio, quando comparado ao termo quadrático da concentração de NaCl. Da mesma forma, é possível verificar a significância negativa que o termo quadrático da variável corrente aplicada ao sistema tem sobre a produção de espécies de cloro livre.

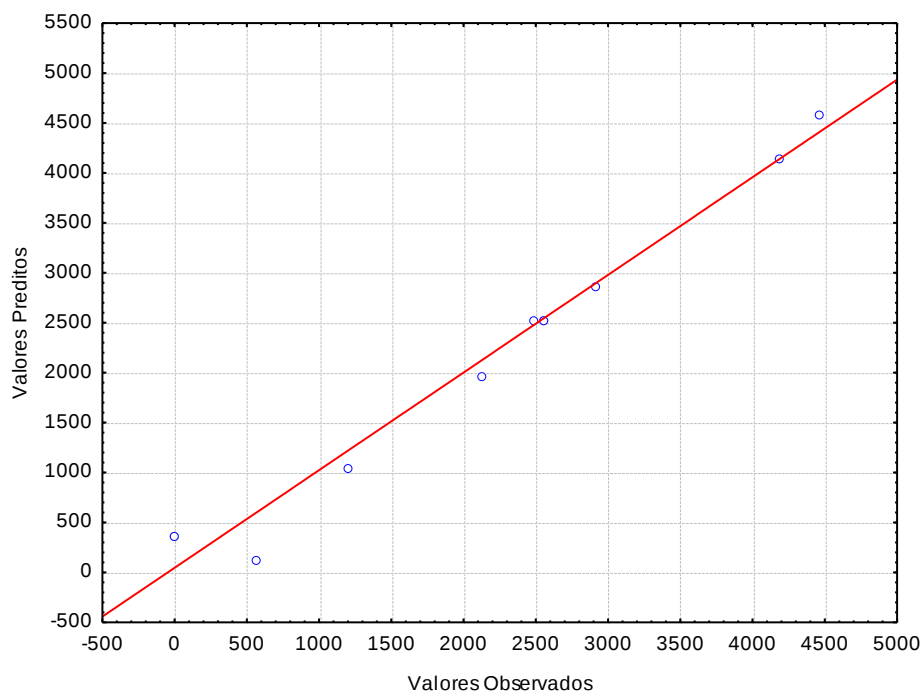
Utilizando os valores para a concentração de espécies de cloro livre, obtidos através dos ensaios eletroquímicos realizados, em relação aos valores previstos pela análise estatística, obteve-se o gráfico demonstrado na Figura 20, onde os valores obtidos, marcados de azul, situam-se próximos à reta de previsão.

Figura 19 - Diagrama de Pareto para os termos lineares e quadráticos das variáveis



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Figura 20 - Relação entre valores preditos e valores obtidos na produção de cloro

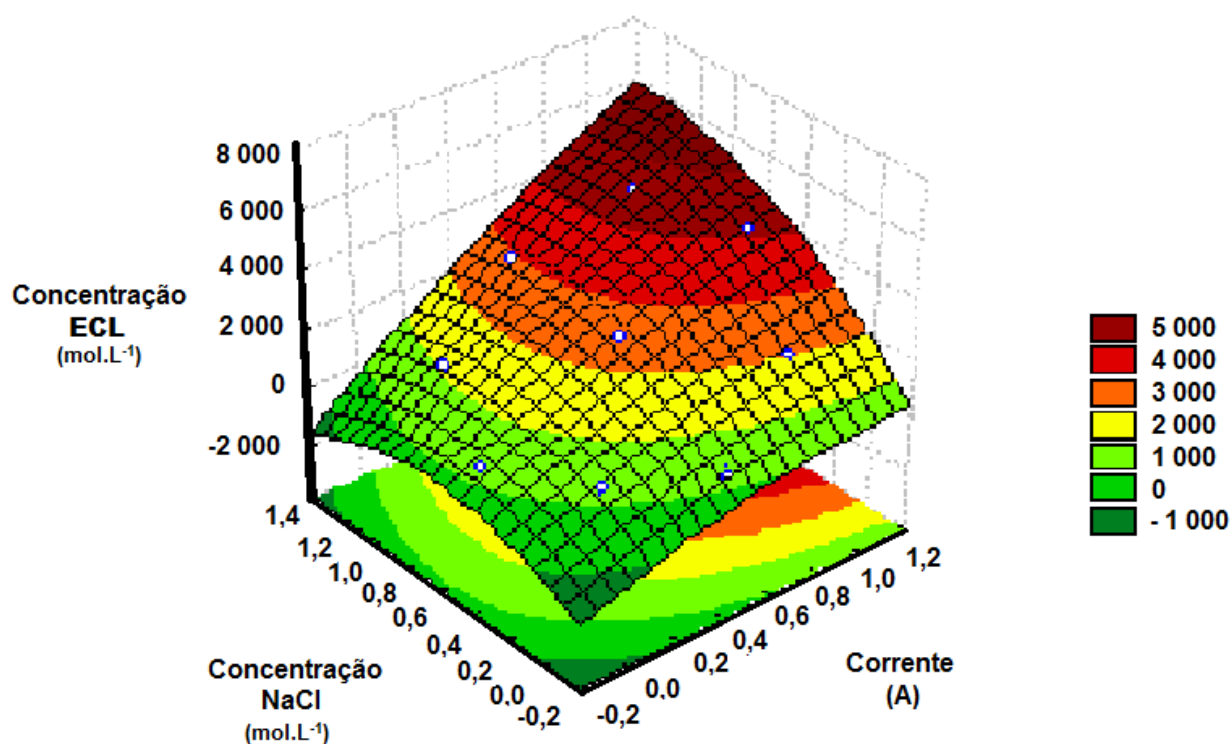


Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Esse gráfico demonstra que os valores obtidos para as concentrações de espécies de cloro livre, durante o experimento utilizando a célula eletroquímica jaquetada, seguem a previsão do modelo obtido pela Equação 25. Esses resultados indicam uma boa exatidão do procedimento.

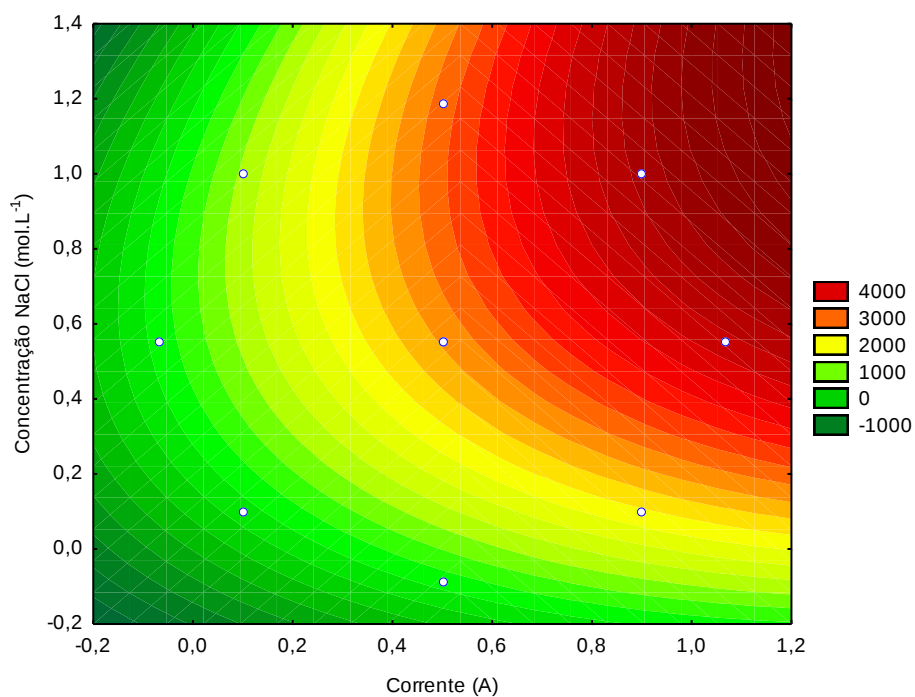
Utilizando-se esses valores obtidos durante o ensaio, gerou-se o gráfico de superfície demonstrado na Figura 21. No gráfico é possível observar claramente a tendência de aumentar a produção de espécies de cloro, em função do aumento da concentração do eletrólito e da corrente aplicada. O mesmo ocorre com o gráfico de contorno exposto na Figura 22.

Figura 21 - Análise de Superfície para produção de cloro livre em função da variação da concentração de NaCl e da corrente aplicada



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Figura 22 - Análise de Contorno para produção de cloro livre em função da variação da concentração de NaCl e da corrente aplicada



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Podemos concluir, amparados na Lei de Faraday que relaciona o tempo de eletrólise e a corrente empregada no processo, e analisando os resultados dos testes, demonstrados nas Figuras 23 e 24 que, para um mesmo intervalo de tempo, quanto maior for a concentração do eletrólito e, quanto maior for a corrente aplicada ao sistema, maior será a produção de espécies de cloro livre no eletrodo de trabalho.

5.2 DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

Neste teste, utilizou-se uma solução do herbicida comercial, em uma concentração de 0,6% v/v, à mesma usada a campo em lavouras de cana-de-açúcar e soja, que equivale à 4,74 g de MSMA por Litro de calda, correspondendo a 1,88 g de arsênio por litro. A solução apresentou pH inicial igual a 6,1 e temperatura de 26,5°C.

A titulação de uma solução sem o herbicida, chamada de branco, ocorreu com o ponto de viragem obtido após a titulação de 12,8 mL de solução de sulfato ferroso amoniacal 0,4 mol L⁻¹.

A mesma titulação ocorreu com a solução contendo o herbicida, na concentração citada anteriormente (amostra), obtendo-se a viragem da cor após a titulação de 11,2 mL da mesma solução de sulfato ferroso. A diferença na titulação entre o branco e a amostra do herbicida foi de 1,6 mL, sendo relativa ao consumo do Fe²⁺ (OSHIRO, 2010).

Utilizando-se a estequiometria da Equação 21 e a equivalência entre os mols de Fe²⁺ e o oxigênio, obtem-se um valor de 512,00 mg de O_{2(g)} consumidos por Litro de calda utilizada (DQO = 512,00 mg O₂ L⁻¹). Este valor é bem significativo quando comparado ao permitido no estado de Minas Gerais, pela Deliberação Normativa Conjunta Copam/CERH-MG N° 1/2008, que permite o lançamento de efluentes com DQO de até 180 mg L⁻¹.

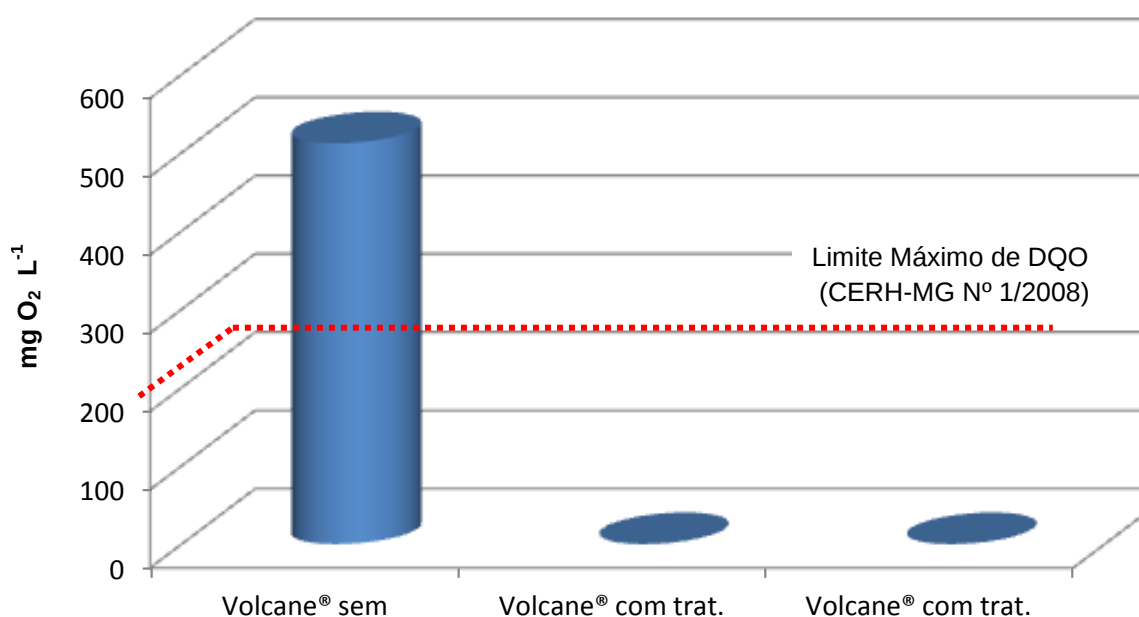
Em uma amostra dessa solução aquosa, contendo o herbicida comercial, foi adicionado o eletrólito de NaCl até obter a concentração de 1,0 mol L⁻¹. Essa mistura foi submetida à corrente de 0,9 A, em célula contendo o eletrodo de trabalho (Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂) e os contra-eletrodos (Ti), durante 30 minutos e, em seguida, repetido o teste para determinação da DQO.

O resultado obido foi de um volume titulado de sulfato ferroso amoniacal $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ igual a 12,8 mL, ou seja, o mesmo volume gasto na análise do branco. Isso indica que o tratamento eliminou totalmente o carbono orgânico, presente na solução do herbicida.

Outra amostra da solução aquosa do herbicida comercial, à qual também foi adicionado o eletrólito NaCl até atingir a concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, foi submetida ao tratamento eletroquímico fotoassistido, utilizando o mesmo eletrodo de trabalho e contraeletrodos, a corrente de 0,9 A durante 30 minutos e uma fonte de foto-irradiação UV. Após o tratamento, uma amostra da solução foi analisada para determinação da DQO, apresentando como resultado da titulação com sulfato ferroso amoniacal, o volume gasto de 12,8 mL, significando que todo carbono presente na solução foi oxidado à CO_2 .

A Figura 23 apresenta os valores da demanda química de oxigênio para o herbicida comercial antes e depois do tratamentos eletroquímico e eletroquímico fotoassistido, em comparação com o valor de consumo de oxigênio permitido pela legislação mineira em vigor.

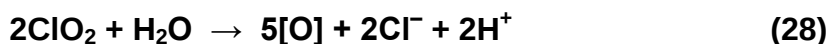
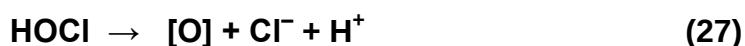
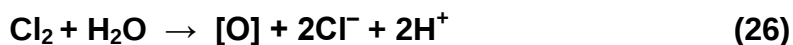
Figura 23 - Demanda química de oxigênio do herbicida comercial Volcane® antes e depois do tratamento eletroquímico e eletroquímico fotoassistido



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Apesar da demanda química de oxigênio do herbicida estudado ser elevada (512 mg.L^{-1}), sendo equivalente à 2,8 vezes superior a DQO permitida para lançamento de efluentes nos estados de São Paulo, Minas Gerais, Rio de Janeiro, Goiás e 2,2 vezes superior ao permitido no estado do Paraná (BRASIL, 2009), o MSMA é um composto monometilado e, em presença de fortes agentes oxidantes como o cloro radicalar, o cloreto e o hipoclorito, tem seu carbono rapidamente descarregado.

Segundo Guimarães e Nour (2001) a eficiência das espécies de cloro em oxidar a matéria orgânica está diretamente relacionada com a quantidade de oxigênio livre produzido ($[O]$), demonstrado nas Equações 26, 27 e 28.



Dessa forma, não foi possível observar nenhuma diferença na eficiência da oxidação do carbono orgânico, presente em solução aquosa de metano arseniato ácido monossódico, do método eletroquímico em relação ao método eletroquímico fotoassistido.

5.3 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ARSÊNIO POR ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ATÔMICA EM CHAMA (MP-AES)

Os resultados apresentados nas análises de arsênio por MP-AES estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores da concentração de arsênio obtido por análise espectrométrica de amostras do herbicida comercial e do princípio ativo MSMA

Amostra	Concentração de leitura	Percentual de remoção
Herbicida comercial sem tratamento	1,528825 g As.L ⁻¹	0,0 %
Herbicida comercial com tratamento eletroquímico	0,002325 g As.L ⁻¹	99,85 %
Herbicida comercial com tratamento eletroquímico fotoassistido	0,001725 g As.L ⁻¹	99,89 %
MSMA sem tratamento	0,04859 g As.L ⁻¹	0,0 %
MSMA com tratamento eletroquímico	0,00014000 g As.L ⁻¹	99,71 %
MSMA com tratamento eletroquímico fotoassistido	0,00009000 g As.L ⁻¹	99,82 %

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

A análise da amostra da solução de herbicida comercial, sem nenhum tipo de tratamento, obteve como resultado uma concentração de 1,528825 g de arsênio por litro de solução, demonstrando uma diferença de 18,68 % a menos que o indicado teoricamente. Não existem dados suficientes para determinar se essa diferença de concentração se deve a erros no método de produção do herbicida ou a reações químicas que o MSMA pode sofrer provocando, por exemplo, a precipitação do material no recipiente. Mas mesmo com essa diferença de concentração, a solução aquosa contendo o herbicida caracteriza-se como altamente tóxica. Após o tratamento eletroquímico, a análise da amostra comprovou uma concentração de 2,325 mg As L⁻¹, o que equivale a uma remoção de 99,85 % do arsênio dissolvido, caracterizando uma excelente performance do método.

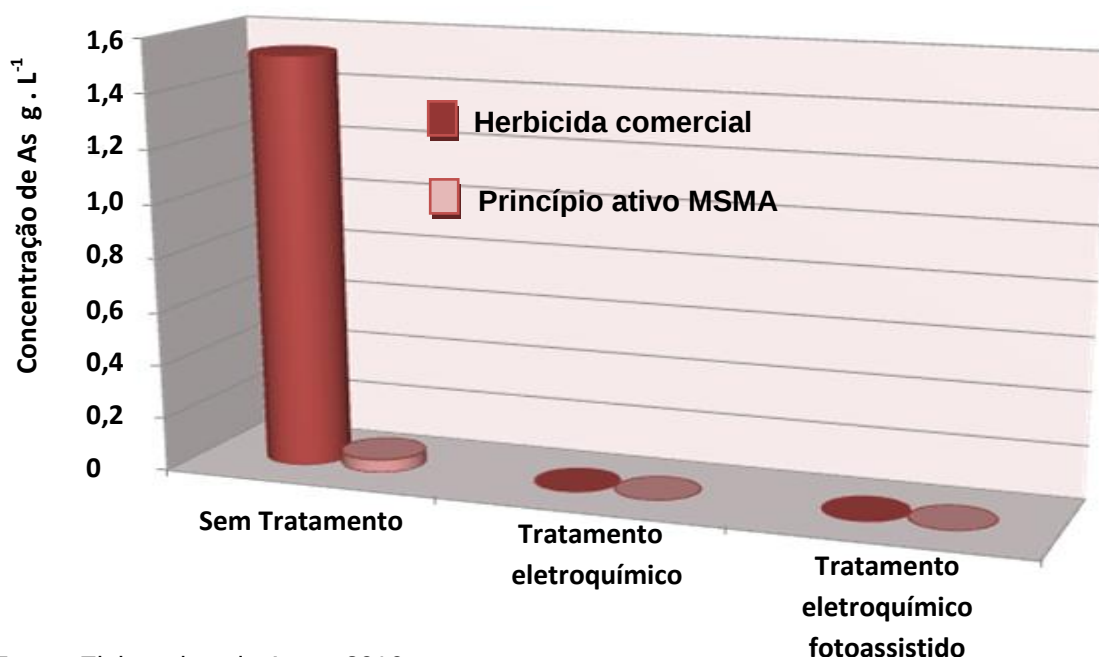
A análise da amostra de herbicida comercial, que foi submetida ao tratamento eletroquímico fotoassistido e, que se baseia na produção de radicais livres como cloro radicalar e do radical hidroxil, apresentou uma concentração de 1,725 mg As L⁻¹, significando um percentual de remoção de 99,89 % do arsênio dissolvido.

A análise da amostra contendo o princípio ativo MSMA, obteve um resultado semelhante ao obtido na análise do herbicida comercial. A amostra contendo uma concentração teórica inicial de 50 mg As L^{-1} , sem nenhum tratamento, apresentou como resultado ao teste espectrométrico de emissão atômica, uma concentração de $48,59 \text{ mg As L}^{-1}$, o que equivale a uma diferença de 2,33 % menor que a concentração teórica (50 mg As L^{-1} com 99,5% de pureza).

Após o tratamento eletroquímico, a amostra do princípio ativo MSMA apresentou uma concentração de $0,14 \text{ mg As L}^{-1}$, o que representa uma remoção de 99,71 % do arsênio dissolvido na solução, sendo ligeiramente inferior à remoção obtida na solução do herbicida comercial. A remoção do princípio ativo demonstrou ser 0,14 % menos efetiva que a remoção do herbicida comercial.

A análise da amostra contendo o princípio ativo MSMA, que sofreu tratamento eletroquímico fotoassistido, comprovou uma concentração de $0,09 \text{ mg As L}^{-1}$, significando 99,82 % de remoção do arsênio dissolvido. A diferença na remoção do princípio ativo, em relação ao composto comercial, equivale a 0,07% à menor. A Figura 24 apresenta um gráfico com as concentrações de arsênio antes e após os tratamentos promovidos.

Figura 24 - Comparação entre as concentrações de arsênio dissolvido antes e após cada tratamento.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Nesse momento é importante ressaltar que o tratamento eletroquímico produz um fluxo de elétrons capaz de provocar a redução de diversas espécies. No processo eletroquímico esse fluxo de elétrons é proveniente apenas do cátodo. Já no processo eletroquímico fotoassistido também ocorre a presença do elétron hidratado (e^-_{BC}), conforme a Equação 29.



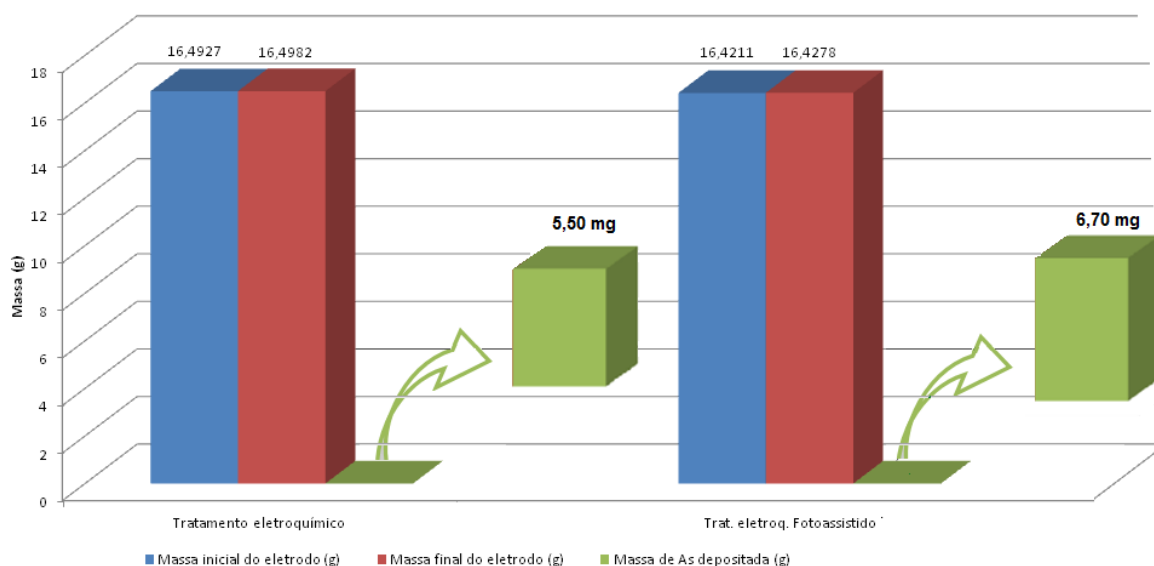
Estando o arsênio, presente no metano arseniato ácido monossódico, em seu mais elevado estado de oxidação, é natural que esse arsênio seja reduzido de maneira total ou parcialmente, sendo esse fluxo de elétrons suficiente, de acordo com os resultados obtidos, para a remoção do arsênio dissolvido.

Essa remoção pode se dar pela redução do arseniato à arsênio elementar (Equação 30) e consequente deposição no contra-eletrodo, ou a redução do arseniato à ânion trivalente de arsênio (Equação 31), possibilitando sua reação com o hidrogênio para formação da arsina.



A análise, em balança de precisão, dos contra-eletrodos de titânio utilizados no experimento do princípio ativo, comprova a alteração na sua massa, ocorrendo um acréscimo de 0,0055 g após o tratamento eletroquímico e um acréscimo de 0,0067 g após o tratamento eletroquímico fotoassistido. Atribuir essa alteração de massa à deposição de arsênio elementar no contra-eletrodo, não deve ocorrer sem que análises específicas sejam efetuadas sobre o material depositado.

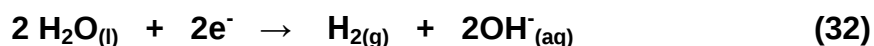
Figura 25 - Resultado da pesagem dos contra-eletrodos e massa depositada



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2016

A produção de arsina, apesar de não ter ocorrido a coleta e análise dos gases liberados durante os tratamentos eletroquímico e eletroquímico fotoassistido, aconteceu de forma natural, já que a arsina é um composto formado quando o meio reacional apresenta o elemento arsênio em contato com o hidrogênio ou com agentes redutores em solução aquosa (OLSON, 2014). Durante os ensaios laboratoriais, o meio reacional aquoso apresentou grande quantidade de hidrogênio gasoso desprendido no cátodo (Equação 32), um fluxo contínuo de elétrons produzidos pela eletrólise, além da excitação do elétron da banda de valência (e^-_{BV}) à banda de condução (e^-_{BC}), atuando como agentes de elevado poder redutor.



6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho demonstrou o poder contaminante do MSMA, baseado em sua elevada demanda química de oxigênio (DQO), no elevado teor de arsênio empregado em culturas de cana-de-açúcar, fundamentado no poder tóxico do arsênio, seja dos compostos que apresentam o arsênio na valência +5, ou daqueles que apresentam o elemento químico na valência +3.

Ao mesmo tempo propôs métodos de degradação do herbicida MSMA fundamentados em processos eletroquímicos e eletroquímicos fotoassistidos, que obtiveram êxito tanto na eliminação da demanda química de oxigênio em soluções provocada por esse composto químico, quanto na remoção do elemento químico arsênio, dissolvido nas amostras, nas mesmas condições de concentração empregadas nas lavouras de cana-de-açúcar.

Os testes em célula eletroquímica, para produção de espécies de cloro livre, comprovaram a relação direta entre concentração do suporte eletrolítico (NaCl), a corrente elétrica aplicada ao sistema e a concentração de ECL produzidas em solução. De acordo com o pH final da solução de herbicida testada, que variou de 6,9 à 8,3, estima-se que ocorra uma predominância das espécies HClO e ClO^- , em detrimento das demais espécies de cloro também produzidas no processo eletrolítico.

A eliminação da DQO, ocorrida com a mineralização de forma completa do carbono orgânico presente no grupo metil, ligado ao arsênio, aconteceu em intensidade semelhante no tratamento eletroquímico, assim como no tratamento eletroquímico fotoassistido, apesar da diferença de princípios ativos dos dois processos, um ocorrendo principalmente pela ação de espécies de cloro livre como $\text{Cl}_{2(g)}$, Cl^- , $\text{HCl}_{(aq)}$, $\text{HClO}_{(aq)}$ e ClO^- , outro pela ação de radicais ativos (cloro radicalar e hidroxil).

Com relação à remoção do arsênio solubilizado nas amostras do herbicida, o resultado obtido foi extremamente satisfatório, ocorrendo uma remoção superior a 99,7 % do arsênio (Tabela 6) em qualquer dos procedimentos utilizados.

Observa-se diferenças na remoção de arsênio solubilizado ocorridas entre o processo eletroquímico e o processo eletroquímico fotoassistido. Nos ensaios com o herbicida comercial, a remoção do arsênio no tratamento fotoassistido foi 0,04 % superior ao tratamento eletroquímico, enquanto nos ensaios com o princípio ativo, a

remoção do arsênio no tratamento fotoassistido foi 0,11 % superior ao tratamento fotoquímico. A diferença no percentual de remoção entre o princípio ativo e o herbicida comercial pode ser creditada ao "efeito matriz", presente no herbicida comercial.

Apesar de aparentemente pouco significativa a diferença entre os tratamentos, a superioridade do processo fotoassistido foi comprovada, tanto no herbicida comercial quanto no princípio ativo. Essa diferença torna-se mais relevante quando levamos em consideração o efeito cumulativo do tratamento.

Dessa forma, conclui-se que a eliminação da DQO, assim como a remoção do arsênio dissolvido em solução aquosa, podem ocorrer de forma efetiva pela utilização do processo eletroquímico fotoassistido. Trata-se de uma metodologia rápida, de custos moderados que, utilizando-se de meio eletrolítico à base de cloreto de sódio (NaCl), empregando 0,9 A de corrente no sistema e uma fonte de radiação UV, pode tornar-se uma alternativa interessante para ser empregada no tratamento de águas residuais, contaminadas com herbicidas à base de MSMA.

O presente estudo não apresentou dados suficientes para determinar quantitativamente o destino do arsênio removido das amostras. Estima-se, baseado na análise de massa, que parte do arsênio presente na solução tratada tenha sido depositada no contra-eletrodo, na forma de arsênio elementar (As^0), graças ao fluxo de elétrons disponível no cátodo e aos elétrons excitados à banda de condução. Esse comportamento não se caracteriza em prejudicial ao experimento, uma vez que o arsênio elementar depositado no contra-eletrodo, encontra-se imobilizado e apresenta baixa toxicidade.

Outro destino possível para o arsênio retirado durante os ensaios, é a reação com o hidrogênio produzido no cátodo e presente na solução, resultando na formação de arsina (AsH_3) na forma gasosa, que apresenta uma toxicidade muito mais elevada que o arsênio pentavalente presente na solução de herbicida, antes do tratamento.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

O objetivo central da presente pesquisa foi alcançado: “Avaliar a eficiência do processo de degradação do MSMA, em condições de concentração do herbicida semelhantes às condições do campo, por meio dos métodos eletroquímicos e eletroquímicos fotoassistidos” sendo que, com intuito de ampliar os estudos, ainda serão realizados testes de fitotoxicidade, através de bioensaios ecotoxicológicos, analisando o comportamento da solução contaminante de MSMA após o tratamento eletroquímico e eletroquímico fotoassistido, análise por voltametria de redissolução catódica (CSV), além de ensaios de degradação prolongada.

O estudo dos compostos de decomposição, formados durante o tratamento eletroquímico do MSMA, assim como seu poder contaminante do meio ambiente, está proposto em projeto de doutorado, já aprovado, à ser desenvolvido na Universidade Federal do Triângulo Mineiro, através do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico de Química de Minas Gerais. Nessa nova proposta, os ensaios de degradação da solução contaminante ocorrerão em sistema fechado, tornando possível a coleta para posterior análise de todos os produtos de degradação do MSMA, que contenham o elemento químico arsênio.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Nota técnica:** Reavaliação Toxicológica do Ingrediente Ativo MSMA. Brasília: Gerência Geral de Toxicologia, 2002. 15 p.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Agrotóxicos e Toxicologia:** M 24 - MSMA. Brasília: [s.n.], 2015. 2p. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos/Monografias>>. Acesso em 02/06/2015.

ANDRADE, A. R.; CARVALHO, L. A.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações Heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, vol. 29, n. 4, p. 796-804, 2006. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v29n4/30261.pdf>>. Acesso em: 02/07/2014.

APHA. 2005. **Standard Methods for the examination of water and wastewaters**, 21 th edition, American Public Health Association, Washington.

ASSIS, W. F.. O moderno arcaísmo nacional: investimento estrangeiro direto e expropriação territorial no agronegócio canavieiro. **Revista de Economia Sociologia Rural**, Brasília, vol.52, n.2, p. 285-301, 2014. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-20032014000200005&script=sci_arttext> . Acesso em: 06/06/2014.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química:** questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2001. 966 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA. **Dossiê ABRASCO:** Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Rio de Janeiro: ABRASCO, 2012. 140 p.

BARRA, C. M. et al. Especificação de Arsênio: Uma revisão. **Química Nova**, vol. 23, n.1, p. 58-70, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422000000100012&script=sci_arttext> . Acesso em: 26/06/2014.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2 ed. Campinas: Ed. UNICAMP, 1995. 299 p.

BELLACOSA, J. M. Os desafios da reprodução camponesa frente à expansão dos agrocombustíveis, o assentamento Monte Alegre. **Revista Nera**. Presidente Prudente. Ano 16, nº. 22, p. 55-81, jun. 2013.

BORBA, R. P. et al. Estudo da especificação de arsênio inorgânico e de terminação de arsênio total no monitoramento ambiental da qualidade de águas subterrâneas. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 970-975, 2009.

BORGES, E. L. Arsênio e compostos. Toxicologia no ambiente de trabalho. **Boletim Técnico**. ed.1, 2009. Disponível em: <<http://www.sssh.com.br/portals/artigos/BOLETIM%20T%C3%89CNICO%20-%20ARS%C3%8ANIO%20E%20COMPOSTOS.pdf>>. acesso em: 05/06/2014.

BRAGA, D. U. Modelagem das componentes da força de usinagem no torneamento do aço ABNT 1045 através da metodologia de superfície de resposta. In: 7º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, 2013, Penedo, RJ. **Anais do 7º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, 2013. Penedo, RJ.** Disponível em: <<http://www.abcm.org.br/anais/cobef/2013/PDFS/COBEF2013-0272.PDF>>. Acesso em: 15/09/2015.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. In:_____ **Cartilha do plano agrícola e pecuário 2014/2015**. Brasília: Ministério da Agricultura e Pecuária, 2015. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/PAP%202014-2015.pdf>. Acesso: 27/06/2015

BRASIL. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. In:_____ **Extratos de Legislações Estaduais acerca do Lançamento de Efluentes do Setor Saneamento**. 2ª Reunião do Sub-Grupo Saneamento GT – Efluentes / CONAMA. 2009. Brasília: Ministério das Cidades, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/EFABF603/ApresentacaoExtratosLegislacoesEstaduaisEfluentesSaneamento.pdf>>. Acesso: 12/01/2016.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**. Goiânia, v.1, n. 3, abr. 2012. Disponível em: <<https://www.revistas.ufg.br/index.php?journal=reec&page=article&op=view&path%5B%5D=17000>>. Acesso em: 02/06/2014.

BRITTO, F. B. et al. Herbicidas no alto rio Poxim, Sergipe e os riscos de contaminação dos recursos hídricos. **Revista Ciência Agronômica**. Fortaleza. v. 43, n. 2, p. 390-398, abr-jun. 2012. Disponível em: <http://www.producao.usp.br/handle/BDPI/40299>. Acesso em: 17/05/2014.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de Experimentos usando Statística**. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003. 263 p.

CASTRO, M. R. **Efeito da exposição ao arsênio sobre o aprendizado condicionado e parâmetros bioquímicos em “zebrafish” (Danio rerio)**. 2007. 24 f. Dissertação (Mestrado em Fisiologia Animal Comparada) - Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande do Sul, 2007.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**, Safra 2010/11. Brasília: Conab. 2011. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_01_06_09_14_50_boletim_cana_3o_lev_safra_2010_2011..pdf>. Acesso em: 03/08/2015.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**, v. 1 – Safra 2014/15, n.4. Brasília: Conab. 2015. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/15_04_13_08_45_51_boletim_cana_portugues_-_4o_lev_-_14-15.pdf>. Acesso em: 03/08/2015.

CUNICO, M. M.; CUNICO, E. **Toxicologia da morte violenta**. 1 ed. Curitiba: Concep3d, 2015.

DANTAS, G. N. Intoxicação aguda por metano arsonato ácido monossódico em bovinos. **Pesquisa Veterinária Brasileira**. n.32. p. 1239-1245 dez. 2012.

DELGADO, G. C. **Capital financeiro e agricultura no Brasil: 1965-1985**. São Paulo: Ícone: Campinas, UNICAMP. 1985.

ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA LUIZ DE QUEIROZ. Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. **Perspectivas para o agronegócio em 2015**. ESALQ, USP, 2014. Disponível em: < <http://cepea.esalq.usp.br/pib/> >. Acesso em: 27/05/2015.

FERREIRA, A. B. de H. **Mini Aurélio: o dicionário da língua portuguesa**. 8ª edição. Curitiba: Positivo, 2010. 856 p.

FERREIRA, C. R. R. P. T.; CAMARGO, M. L. B.; VEGRO, C. L. R. Defensivos Agrícolas: comercialização recorde em 2011 e expectativas de acréscimo nas vendas em 2012. **Análises e Indicadores do agronegócio**. São Paulo, v.7, n.7, julho 2012. Disponível em: < <http://www.iea.sp.gov.br/ftpiea/AIA/AIA-42-2012.pdf>>. Acesso em: 15/11/2015.

IOREZ M.; SANTOS, E. P.; SCMACHTEMBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Gestão, Educação e Tecnologia Digital**. v. 18, n. 1, p. 79-91. Santa Maria, 2014. Disponível em: <<http://cascavel.ufsm.br/revistas/ojs-2.2.2/index.php/reget/article/view/10662>>. Acesso em: 26/03/2015.

FLORENCIO, T. M. **Influência de íons cloreto na degradação eletroquímica de efluente têxtil**. 2014. 98 f. Dissertação (Mestrado em Inovação Tecnológica). Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2014.

FONTES, H. R. et al. Eficácia do herbicida MSMA na erradicação de coqueiros infectados com resinose. **Revista Planta Daninha**. v. 27, n. 4. Viçosa, 2009. <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-83582009000400025>>. Acesso em: 06/06/2014.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3ª edição. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 1996. 346 p.

GOMES, L. **Degradação eletroquímica do corante têxtil Alaranjado Remazol 3R utilizando diferentes eletrodos**. 2009. 149 f. Tese (Doutorado em Físico-Química). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

GONÇALVES, A. C. **Tratamento de Efluentes Contendo Cianeto Livre Através do Sistema H_2O_2/UV** . 2004. 203 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalurgia). Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2004.

GOVERNO DO ESTADO DE MINAS GERAIS. Conselho Estadual de Política Ambiental - COPAM. **Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG n. 1**, de 05 de Maio de 2008.

JOHANGIRI-RAD, M. Removal of arsenic from aqueous solution by photocatalytic UV irradiation. **European Scientific Journal**, v.2, p. 256-261, 2014. Disponível em: <<http://eujournal.org/index.php/esj/article/viewFile/4817/4633>>. Acesso em: 13/08/2015.

LIMA, A. F. **Desenvolvimento de métodos para o preparo de amostras de fertilizantes visando a determinação de cobre, cádmio e chumbo por espectrometria de absorção atômica com chama**. 2010. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

LOPES, O. F. et al. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140280>>. Acesso em: 06/07/2015.

MALPASS, G. R. P. **Oxidação eletroquímica de pesticidas**. 2004. 16 f. Projeto de Pesquisa (Pós-Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

MALPASS, G. R. P. et al. Unexpected toxicity decrease during photo electrochemical degradation of atrazine with NaCl. **Environ Chem Lett**, n. 10, p. 177-182, 2011.

MALPASS, G. R. P. et al. Application of Electrochemical Degradation of Wastewater Composed of Mixtures of Phenol–Formaldehyde. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 223, n. 8, p. 4895–4904, Sep. 2012.

MATOS, P. F.; PESSÔA, V. L. S. A modernização da agricultura no Brasil e os novos usos do território. **Geo UERJ**, ano 13, v. 2, nº. 22, p. 290-322, 2º semestre de 2011. Disponível em: <<http://www.e-publicacoes.uerj.br/index.php/geouerj>> Acesso em: 19/02/2015.

MINITAB INC. **Suporte ao Minitab**. Disponível em: <<http://support.minitab.com/pt-br/minitab/17/topic-library/modeling-statistics/doe/basics/orthogonal-designs/>>. Acesso em: 08/09/2015.

MUSTRA, C. J. G. O. **Aplicação da técnica de espectrofotometria de absorção atômica na análise de metais e metalóides em amostras biológicas: preparação de amostras por digestão com a tecnologia micro-ondas**. 2009. 141 f. Dissertação (Mestrado em Medicina Legal e Ciência Forense). Universidade de Lisboa, 2009.

OKUMURA, F.; CAVALHEIRO, E. T. G.; NÓBREGA, J. A. Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de Espectrometria atômica em cursos de química analítica. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 832-836, 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n5/a26v27n5.pdf>>. Acesso em: 15/01/2016.

OLIVEIRA Jr. R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. **Biologia e manejo das plantas daninhas**. Curitiba, PR: Omnipax, 2011. 348 p.

OLSON, K. R. (Org.). **Manual de toxicologia clinica**. Tradução Denise Costa Rodrigues; Maria Elisabete Costa Moreira. 6ª ed. Porto Alegre: Artmed, 2014. 812 p.

OMOREGIE, E. O. et al. Arsenic Bioremediation by Biogenic Iron Oxides and Sulfides. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 79, n. 14, p. 4325-4335, jul. 2013. Disponível em: <<http://aem.asm.org/>>. Acesso em: 04/02/2015.

OSHIRO, C. R., **Processo de medição de carbono de biomassa arbórea nãoagressivo ao ecossistema** – estudo de caso: *mimosa scabrella bentham*. 2010, 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.

PACHECO, A. M. et al. A importância do agronegócio para o Brasil – revisão de literatura. **Revista científica eletrônica de medicina veterinária**, ano X, n. 19, p. 21-27, jul. 2012.

PANIZZU, A. R. A importância histórica e perspectivas do manejo integrado de pragas em soja. In: IV congresso brasileiro de soja. 2006 Londrina: EMBRAPA, **Anais do IV Congresso Brasileiro de Soja**, 2006, p. 121 - 126.

PEIXOTO, M. **Extensão Rural no Brasil: Uma abordagem histórica da legislação**. Série: Textos para Discussão, nº 48, Consultoria Legislativa do Senado Federal, Brasília. 2008. ISSN 1983-0645. Disponível em: <<http://www12.senado.gov.br/publicacoes/estudos-legislativos/tipos-de-estudos/textos-para-discussao/td-48-extensao-rural-no-brasil-uma-abordagem-historica-da-legislacao>>. Acesso em: 19/02/2015.

REHNER G. I. **Arsenic**: requirements and toxicology. Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition. Philadelphia: Elsevier, 2003.

SANTOS, I. D. et al.. Preparation and Characterization of Ti/SnO₂-Sb Electrode by Pechini's Method for Phenol Oxidation. **Materials Research: Ibero-american Journal of Materials**. v.14, n. 3, p. 406-416, jul/sept. 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1516-14392011000300021&script=sci_arttext>. Acesso em: 07/3/2015.

SARAMAGO, S. P. et al. Planejamento de experimentos e otimização de Sistemas mistos. **FAMAT em Revista**, n. 11, p. 231-245, out. 2008. Disponível em: <http://www.portal.famat.ufu.br/sites/famat.ufu.br/files/Anexos/Bookpage/Famat_revista_11_artigo_08.pdf>. Acesso em: 03/09/2015.

SERODIO, P. S., **identificação do dano causado pelo uso agrícola do ingrediente ativo metano - arseniato ácido monossódico (msma): uma reavaliação toxicológica**. 2014, 61 f. Dissertação (Mestrado em Vigilância Sanitária). Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro: INCQS / FIOCRUZ, 2014.

SILVA, J. M. B.; BARRIO, R. J.; MOREIRA, J. C. Arsênico - saúde: uma relação que exige vigilância. **Revista Vigilância Sanitária em Debate**, n. 1, v. 2, p. 57-63, 2014. Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro. 2014. Disponível em: <<http://www.visaemdebate.incqs.fiocruz.br/index.php/visaemdebate/article/view/130>> . Acesso em: 21/05/2014.

SIMONETTI, A. P. M. et al. Levantamento do uso e manipulação de agrotóxicos por produtores rurais no município de Anahy - PR. In: Simpósio de Sustentabilidade e Contemporaneidade nas Ciências Sociais, 2013, Paraná. **Anais do 1 Simpósio de Sustentabilidade e Contemporaneidade nas Ciências Sociais**. Paraná, 2013.

SPADOTTO, C. A. et al. **Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações**. Documentos 42. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004. ISSN 1516-4691. Disponível em: <http://www.cnpma.embrapa.br/download/documentos_42.pdf>. Acesso em: 21/05/2014.

SPADOTTO, C. A. et al. **Fundamentos e aplicações da modelagem ambiental de agrotóxicos**. Documentos 78. Campinas: Embrapa Meio Ambiente, 2010. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/882588>>. Acesso em: 27/05/2014.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, Instituto de Química - Química da Águas. **Poluentes Inorgânicos – Fontes de emissão**. 2008

VALENTIN, E. B.; MARI, C.; BERNSTEIN, A. A desinformação sobre o uso de agrotóxicos – uma discussão multidisciplinar. **Revista Eletrônica: Educação Pública**, n. 41, p. 37-40, out. 2013. Disponível em: <<http://educacaopublica.cederj.edu.br/revista/author/revista/page/37>>. Acesso em: 25/09/2014.

VAUGHAN, D. J. Introduction to Arsenic. **Elements**, v. 2, p. 71-75, abril 2006. Disponível em: < <https://www.uvm.edu/~gdrusche/Classes/GEOL%20295B%20-%20Medical%20Geology/Vaughan,%202006%20Elements%20arsenic%20introduction.pdf>>. Acesso em: 09/04/2014.

VOGUEL, A. **Química analítica qualitativa**. Trad. por Antonio Gimeno. 5ª edição. São Paulo: Mestre Jou. 1981. 669 p.

VOLCANE: concentrado solúvel. Responsável Técnico: Luxembourg Industries Ltd. Du Pont do Brasil S.A., Rua Bortolo Ferro, 500 A – Poço Fundo – Paulínia – SP. 1 Bula do produto.

XAVIER, J. L. N. **Aplicação de técnicas eletroquímicas na degradação de poluentes orgânicos refratários**. 2012. 175 f. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

WEISSHEIMER, M. A. Ao contrário do prometido, transgênicos trouxeram aumento do uso de agrotóxicos. **Jornal sul21**. n. 14, nov. 2015 Disponível em: <<http://www.sul21.com.br/jornal/os-agrotoxicos-estao-produzindo-cada-vez-mais-cancer-e-destruindo-a-biodiversidade/>> . Acesso em: 09/12/2015.