DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA: FOTOCATÁLISE SOB RADIAÇÃO UVA EM ÓXIDO DE ZINCO COMERCIAL EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E TEMPERATURAS

Juliana da Silva Braz (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Rafael Belo Duarte, João Lourenço Castagnari Willimann Pimenta (coorientador), Luiz Mario de Matos Jorge (Orientador), e-mail: juliana_braz@outlook.com.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia/ Maringá, PR.

Área: Engenharia Química. Subárea: Operações industriais e equipamentos para Engenharia Química.

Palavras-chave: atrazina, fotocatálise, fotólise.

Resumo:

A atrazina é um dos herbicidas mais utilizados na agricultura mundial. Este herbicida se tornou popular devido a sua alta eficiência, baixa toxicidade comparada com os herbicidas mais antigos e, seu baixo custo. Devido a solubilidade da atrazina em água e a sua alta mobilidade, ela pode contaminar águas subterrâneas por infiltrações ou, até mesmo, águas superficiais por meio do escoamento de água. Este é um composto orgânico é nocivo a fauna e a saúde humana. A fotocatálise pode ser uma alternativa para degradação dessa molécula. O objetivo deste trabalho é comparar os efeitos da concentração de atrazina e da temperatura na degradação deste herbicida com o catalisador ZnO sob radiação UVA. Os ensaios foram feitos em um reator batelada e as amostras foram analisadas por espectrofotometria. O catalisador utilizado teve a sua estrutura estudada por difração de raios (DRX) e a acidez do mesmo foi determinada por dessorção de amônia a temperatura programada. A degradação fotocatalítica da atrazina sob radiação UVA apresentou ordem zero, o aumento da temperatura durante o ensaio diminui a taxa de degradação da atrazina, enquanto a taxa de degradação cresce com uma concentração inicial maior de atrazina.

Introdução

Nas últimas décadas, a aplicação de pesticidas e herbicidas na prática agrícola tem se tornado cada vez mais comum. Estes são necessários para o aumento da produção e o controle de pestes [(Hayes et al., 2002; Lassere et al., 2008). A atrazina (6-cloro-N-etil-N-(1-metiletil)-1,3,5-triazina- 2,4-diamina) é um dos herbicidas mais utilizados na agricultura mundial.

Este composto é um herbicida seletivo, o qual é utilizado no controle ervas daninha nos mais diversos tipos de cultura agrícola, destacando-se a cultura de

cana-de-açúcar e milho (Dehghani et al., 2007, 2013). A atrazina foi introduzida no mercado em 1950 e, desde então, estima-se que em todo mundo é utilizado de 70.000 a 90.000 toneladas anualmente deste composto (Graymore et al., 2001; Premazzi and Stecchi, 1990; Royal Society of Chemistry, 1991; WHO, 2011).

O objetivo deste trabalho é comparar os efeitos da concentração de atrazina e da temperatura na degradação deste herbicida com o catalisador ZnO.

Materiais e métodos

Ensaios

A solução de atrazina para os ensaios foram preparados a partir da Atrazina Proof ® da Syngenta, na concentração de 20 $\mathrm{mg.L^{-1}}$. Esta solução mãe de atrazina foi utilizada nos experimentos, os quais ocorreram com variação de concentração de atrazina (5 $\mathrm{mg.L^{-1}}$, 10 $\mathrm{mg.L^{-1}}$ e 20 $\mathrm{mg.L^{-1}}$), assim como com variação de temperatura (25℃, 40℃ e 50℃) para a solução de 10 $\mathrm{mg.L^{-1}}$ de atrazina.

Os ensaios de fotocatálise foram realizados em um reator batelada, o qual apresentava 1000$\mathrm{cm^3}$ e 12 cm de diâmetro, com 0,5 $\mathrm{g.L^{-1}}$ de óxido de zinco. Em todos os ensaios foram utilizados 200mL de amostra. A fonte de radiação UVA (27 W) foi fixado a 10 cm da superfície.

O óxido de zinco comercial da marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda foi agitado por 15 minutos no escuro, a fim de que as suspensões de ZnO atingissem o equilíbrio adsorção/dessorção. Em seguida, a agitação ocorreu com a incidência da radiação UVA e cinco amostras foram retirada em um período de 90 minutos.

Análise Espectrofotométrica

Em cada um dos ensaios realizados, as amostras foram retiradas em triplicatas de 1 mL com o auxílio da pipeta automática de volume fixo e, estas foram analisados por espectrofotometria a 450 nm. As amostras de 1 mL foram tratadas com 190 $\mu\mathrm{L}$ de piridina e 100 $\mu\mathrm{L}$ de ácido clorídrico 18% (m/m). A seguir, essa solução foi aquecida por 30 minutos e, após o seu resfriamento, adicionou-se 2 $\mathrm{cm^3}$ de NaOH 2 $\mathrm{mol.L^{-1}}$ e 3 $\mathrm{cm^3}$ de solução de ácido sulfanílico (1% m/m) em HCl 2 $\mathrm{mol.L^{-1}}$.

Caracterização do Catalisador

A dessorção de amônia foi realizada para determinar a acidez em módulo de quimissorção QuantaChrome Chembet-3000 acoplado a um espectrômetro de massas Pfeiffer ThermoStar.

O estudo da estrutura cristalina do catalisador foi feito sob difração de raios X (DRX) em difratômetro de raios X, D8 Advance da Bruker, sob radiação CuK-α (40 kV, 30mA), ângulo de 2θ entre 5° e 80° a $2°.min^{-1}$.

Resultados e Discussão

Ensaios Reacionais

Na Figura 1, à esquerda, observa-se a comparação dos ensaios de variação de concentração de atrazina a temperatura ambiente. Para a reação de concentração 10 mg/L de atrazina, verifica-se uma reação de ordem zero e velocidade específica aparente de 0,037 $\mathrm{mg.L^{-1}.min^{-1}}$, enquanto para 20 mg/L de atrazina foi de 0,032 $\mathrm{mg.L^{-1}.min^{-1}}$. Para uma concentração muito baixa, de 5 mg/L, verifica-se que a degradação foi mínima de 0,01 $\mathrm{mg.L^{-1}.min^{-1}}$. Nos ensaios de temperatura, é possível verificar que a 50ºC não ouve degradação da atrazina. A elevação da reta apresentada, provavelmente é proveniente de erros experimentais.

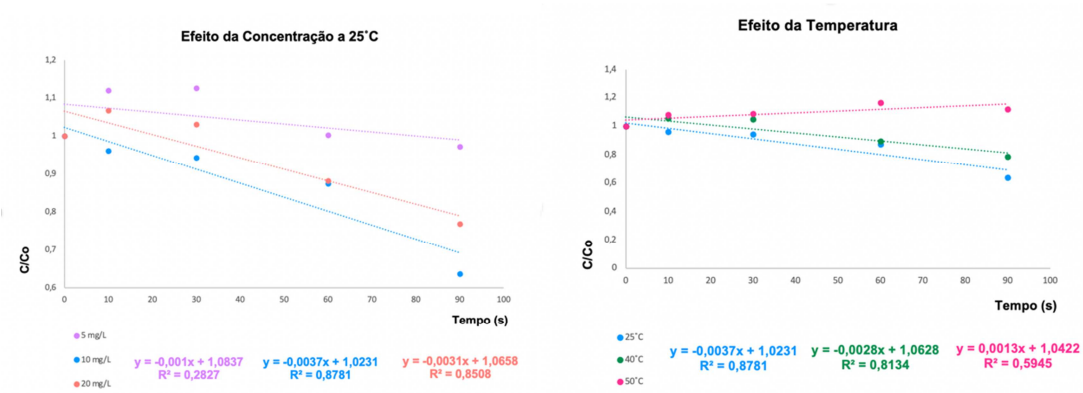

Figura 1 – Perfis de concentração para ensaios de fotocatálise com variação de concentração e temperatura.

Caracterização do Catalisador

A curva de dessorção da amônia, na Figura 2, apresenta acide de 0,8565 mmol de $\mathrm{NH_3/g}$ para o óxido de zinco comercial. Verifica-se que o catalisador possui baixa acidez pois não apresentou picos assim como houve uma pequena quantidade adsorvida.

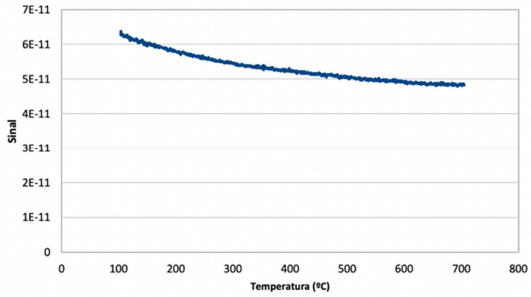

Figura 2 – TPD do catalisador.

A Figura 3 apresenta a DRX realizada. Com o auxílio da equação de Scherrer com K = 0,9 e $\lambda = 0{,}15406\ \mathrm{nm}$ para a fonte de radiação CuK-α, obteve-se um diâmetro de cristalito 45,61 nm para o catalisador.

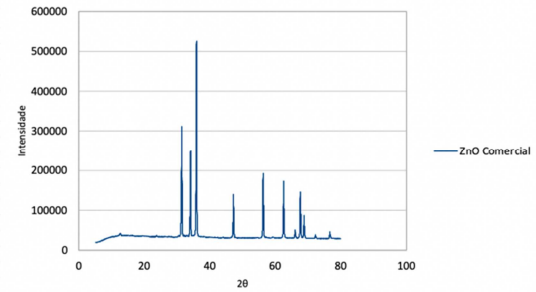

Figura 3 – Difratograma de raios X do catalisador.

Conclusões

A degradação fotocatalítica da atrazina sob radiação UVA é retardada com o aumento da temperatura durante o tratamento oxidativo. A reação se mostrou viável para para fotocatálise como tratamento oxidativo avançado para 10 mg/L de atrazina a temperatura ambiente, com reação de ordem zero e velocidade especifica aparente de 0,037 $\mathrm{mg.L^{-1}.min^{-1}}$.

A análise da TPD revelou que o catalisador não possui sítios ácidos, enquanto a DRX que o diâmetro médio dos cristalitos do catalisador é de 45,61 nm.

Agradecimentos

Agradecemos a Fundação Araucária e ao CNPq pelo apoio financeiro ao desenvolvimento da pesquisa e ao COMCAP UEM pelo suporte técnico nas análises.

Referências

[1] Hayes, T.B., Collins, A., Lee, M., Mendoza, M., Noriega, N., Stuart, A.A., Vonk, A. Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 99 (8), 5476–5480, 2002.

[2] Lassere, J.-P., Fack, F., Revets, D., Renaut, J., Bohn, T., Gutleb, A.C., Muller, C.P., Hoffmann, L. Effects of the endocrine disrupting compounds atrazine and PCB 153 on the protein expression of MCF-7 human breast cancer cells. *Toxicol. Lett.* (180), S122, 2008.

[3] Dehghani, M., Nasseri, N., Amin, S.A., Naddafee, K., Taghavi, M., Yunesian, M., Maleky, N. Isolation and Identification of Atrazine- Degrading Bacteria from Corn Field soil in Fars Province of Iran. Pakistan J. Biol. Sci. 10 (1), 84–89, 2007.

[4] Graymore, M., Stagnitti, F., Allinson, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. *Environ. Int*. 26, 483–495, 2001.

[5] Premazzi, G., Stecchi, R. Evaluation of the Impact of Atrazine on the Aquatic Environment. *Office for Official Publications of the European Communities*, 1990.

[6] Royal Society of Chemistry. *The Agrochemicals Handbook, 3rd ed. Royal Society of Chemistry*, Great Britain, 1991.

[7] WHO. Atrazine and Its Metabolites in Drinking-Water. *World Health Organization*, Geneva, Switzerland, 2011.