

ANÁLISE E DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO FILME DE TiO_2 : Ag (0,15%Ag)

Marcus de A. F. COSTA (1); Natilene M. BRITO (2); Adriana B. ARAÚJO (3).

⁽¹⁾ Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão – CEFET-MA, Av. Getúlio Vargas, 04, Monte Castelo, CEP 65030-000, São Luís – MA

e-mail: marcus_de_abreu@hotmail.com

⁽²⁾ CEFET-MA, e-mail: natilene@cefet-ma.br

⁽³⁾ CEFET-MA/Zé Doca, e-mail: adriarau@yahoo.com.br

RESUMO

O presente trabalho propôs a degradação do herbicida atrazina (AT) utilizando Fotocatálise Heterogênea, e um método de determinação do analito em HPLC. Para avaliar a degradação do herbicida e a influência do filme (44 cm^2 de área) no sucesso do experimento três sistemas foram montados. O sistema I constou de 60 mL de uma solução de AT 5 mgL^{-1} exposta à irradiação ultravioleta; o sistema II de 60 mL de solução de AT 5 mgL^{-1} e filme de TiO_2 : Ag (0,15%Ag); o sistema III de 60 mL de solução de AT 5 mgL^{-1} e filme de TiO_2 : Ag (0,15%Ag) expostos à irradiação ultravioleta. Segundo os cromatogramas obtidos a partir do sistema III observou-se elevada taxa de degradação em um curto período de tempo (24 horas). Tal fato se explica devido à recepção de energia proveniente da luz ultravioleta que faz com que elétrons presentes no filme saltem da banda de valência para a banda de condução, promovendo reações de oxidação e, conseqüentemente, a mineralização do herbicida.

Palavras-chave: atrazina, filme, degradação.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de uma classe especial de agrotóxicos (herbicidas) para garantir melhor produção nas lavouras tem atingido níveis extraordinariamente altos. Esses produtos movimentam bilhões de dólares todos os anos em todo o mundo. Só no Brasil os gastos foram de cerca de 100 milhões de dólares em 2002. Essa realidade faz com que se torne praticamente impossível competir com o crescente mercado agrícola internacional sem que se faça uso desses agentes químicos (TROVÓ *et al.*, 2005). O grande problema na utilização de herbicidas está relacionado à questão ambiental, pois, pelo fato da maioria apresentar baixa adsorção em solos, chegam a apresentar altos potenciais de lixiviação. Podem ainda apresentar baixa atividade microbiológica, o que os conduzem a serem potenciais contaminantes de águas superficiais (AMARANTE JR. *et al.*, 2002). Chegando à superfície das águas esses agentes químicos podem vir a contaminar as comunidades que dela se beneficiam através da pesca, na lavagem de utensílios domésticos e até mesmo na utilização para o cozimento de alimentos. Segundo GHISELLI *and* JARDIM (2007) o herbicida atrazina – que foi estudado no presente trabalho – é considerado um interferente endócrino da classe dos xenoestrogênios (substâncias produzidas para utilização nas indústrias, na agricultura e para os bens de consumo), ou seja, uma substância química que pode interferir no funcionamento natural do sistema endócrino de espécies animais, incluindo os seres humanos. A atrazina é um dos herbicidas mais utilizados em todo o mundo e que tem sido detectado em elevadas concentrações tanto em águas superficiais quanto subterrâneas (LUDOVICE *et al.*, 2003).

Tendo em vista o fato destes produtos gerarem uma renda muito grande para nosso país e ao mesmo tempo provocar a poluição ambiental faz-se necessário o desenvolvimento de métodos eficientes para sua detecção e materiais capazes de promover a degradação destes poluentes orgânicos. Neste trabalho utilizou-se para a detecção e acompanhamento da taxa de degradação do analito cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Este é um método de análise que ocupa um lugar de destaque devido sua facilidade em efetuar a separação, identificação e quantificação das espécies químicas por si só ou em conjunto com outros métodos instrumentais como a espectrofotometria ou a espectroscopia de massas. O material aqui proposto se trata de um filme de TiO_2 dopado com prata preparado pelo Processo Sol-Gel (PSG) que se trata de qualquer procedimento químico ou processo capaz de produzir óxidos ou mistura de óxidos cerâmicos, não óxidos e mistura de óxidos de soluções (SANTOS, 2005). Araújo (2006) define este método como sendo um modo de impregnação “in situ”, assim como a deposição de vapor químico e a impregnação. Este filme foi utilizado em um tipo especial de Processo Oxidativo Avançado (baseia-se na formação de radicais hidroxila – altamente oxidantes (2,8V) – para promover a mineralização da matéria orgânica convertendo-a em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos), a fotocatalise heterogênea que tem a vantagem de se processar à temperatura ambiente e utilizar energia solar para o processamento das reações de oxidação. Além disso, tem se mostrado um eficiente decompositor de herbicidas e outros compostos orgânicos em meio aquoso, produzindo, ao final das reações, moléculas de CO_2 , H_2O e ácidos minerais como o HCl (COLINS, 2002 e SHIFU, 1996).

Dentre os vários semicondutores conhecidos (CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , Fe_2O_3) acredita-se que o de Dióxido de Titânio (TiO_2) é o mais apropriado para o estudo da fotocatalise heterogênea, pois suas propriedades favorecem sua utilização devido à não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH, alta resistência à fotocorrosão além do baixo custo e energia de “band-gap” na região do UV-A, o que possibilita ser usado à temperatura ambiente. A vantagem da utilização deste catalisador fixado a um suporte inerte (nesse caso, o vidro Pyrex) é a fácil separação do meio reacional, ao contrário do pó, que exige a separação catalisador/produto ao final do processo, o que inviabilizaria a aplicação em grande escala (LEE, 1999; TEIXEIRA & JARDIM, 2004; ARAÚJO, 2006; COLINS, 2002; TROVÓ *et al.*, 2005; NOGUEIRA *et al.*, 1998).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

TROVÓ (2005) e colaboradores utilizaram reações foto-fenton (um tipo de POA) para promover a degradação dos herbicidas diuron e tebutiuron realizando experimentos com diferentes fontes de ferro (nitrato férrico e ferrioxalato de potássio) e diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio para avaliar a influência destas variáveis no processo de degradação. Para determinar a oxidação dos compostos orgânicos utilizou-se CLAE usando equipamento Varian Pro Star 230 com detector UV-Vis ProStar 310, coluna Phenomenex $5\mu\text{m}$ C-18 (0,25 x 0,0046 m) e para avaliar a mineralização utilizou-se analisador de carbono (TOC-5000A-Shimadzu). Chegou-se a conclusão de que a concentração de peróxido não tem influência significativa no processo, ao contrário da outra variável, que é de fundamental importância, pois houve 100% de degradação dos herbicidas individualmente e em mistura.

BAHENA and MARTÍNEZ (2006) degradaram os herbicidas clorobromuron, atrazina e alaclor em um fotorreator com recirculação utilizando solução de TiO_2 200mgL^{-1} como catalisador e COD (*Chemical Oxygen Demand*) para avaliar a taxa de degradação. Utilizou-se ainda íon persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) como oxidante para aumentar o processo de degradação da atrazina, ocasião em que os autores obtiveram um decaimento de 91% na demanda de oxigênio químico em 140 minutos.

SHIFU *et al.* (1996) degradou herbicidas organofosforados através de um reator fotoquímico utilizando TiO_2 firmemente fixado em fibra de vidro como semicondutor. As difrações de raios-x revelaram fase anatase-rutilo na proporção de 2:1. Para verificar a degradação dos compostos orgânicos utilizaram o método colorimétrico do molibdênio azul. Os autores obtiveram 100% de degradação para todos os herbicidas, com tempos de irradiação entre 120 e 200 minutos.

SABIK *et al.* (1995) desenvolveu um método utilizando extração de fase sólida para separar atrazina, bem como quatro de seus principais produtos de degradação (dietilatrazina, deisopropilatrazina, clorodiaminotriazina e hidroxiatrazina) e metolaclo de amostras de água e sedimentos. Na análise de atrazina, deisopropilatrazina, dietiltriaquina e metolaclo utilizou-se Cromatografia Gasosa. As análises de clorodiaminotriazina e hidroxiatrazina foram realizadas por HPLC utilizando equipamento Hewlett Packard 1090 Liquid Chromatograph equipado com um detector de conjunto de diodos. Uma coluna de guarda ODS Hypersil C_{18} ($5\mu\text{m}$, $20,0\text{mm} \times 4,0\text{mm}$) e uma coluna ODS Hypersil C_{18} ($5\mu\text{m}$, $20,0\text{cm} \times 4,6\text{mm}$) foram usadas. Como fase móvel utilizou-se acetonitrila-água (contendo $0,017\text{M}$ de hidrocloreto de propilamina e $0,05\text{M}$ de fosfato de sódio monobásico – pH 4,5). O fluxo da fase móvel foi $1,0\text{ mL min}^{-1}$. O volume injetado foi de $20\text{ }\mu\text{L}$. Na determinação de clorodiaminotriazina utilizou-se comprimento de onda 223 nm e na determinação de hidroxiatrazina utilizou-se comprimento de onda 240 nm .

ARCHIVIO *et al.* (2007) desenvolveu um procedimento baseado em extração de fase sólida seguida de cromatografia líquida de alta eficiência para extrair e analisar 16 pesticidas amplamente encontrados em águas subterrâneas (aldicarb, atrazina, deisopropilatrazina, carbofuran, dicloran, fenitroton, iprodiona, linuron, metalaxil, fenmedifan, simazina, vinclozolina e 2,4-D). No sistema cromatográfico utilizou-se uma precoluna SecurityGuard C_{18} (Phenomenex) de dimensões $4,0\text{mm} \times 3,0\text{mm}$, uma coluna Gemine C_{18} (Phenomenex) de dimensões $250\text{mm} \times 4,6\text{mm}$ com partículas de tamanho de $5\mu\text{m}$, detector de conjunto de diodos modelo 996 Photodiode (Waters). O software utilizado foi o Millennium, também da Waters. Utilizou-se como fase móvel uma mistura de acetonitrila com água acidificada com H_3PO_4 ($0,1\%$) ($50:50$, v:v), fluxo 1 mL min^{-1} e comprimento de onda entre 210 e 400 nm .

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as vidrarias utilizadas foram deixadas durante 24 horas em solução 10% de EXTRAN MA 02 NEUTRO (MERCK) antes de qualquer procedimento relativo a este trabalho.

Os padrões de atrazina (Dr. Ehrenstorfer) e 2,4-D (Dr. Ehrenstorfer) utilizados apresentavam purezas 98,4 % e 98,9%, respectivamente.

O solvente utilizado para preparo das soluções padrão e da fase móvel foi de grau cromatográfico (Metanol, marca VETEC).

A solução de atrazina utilizada para os experimentos de fotodegradação foi feita com água deionizada. Para a pesagem dos padrões utilizou-se uma balança analítica Shimadzu modelo AY220. Ultra-som Ultrasonic Cleaner modelo 1440D foi utilizado para acelerar o processo de solubilização do herbicida em água. Água deionizada foi utilizada também para preparação da fase móvel utilizada no sistema cromatográfico que foi composto de um Cromatógrafo líquido Shimadzu, modelo LC20AT, injetor Rheodine® de $20\mu\text{L}$, detector SPD20A, coluna C_{18} de 25 cm e uma pré-coluna C_{18} de 5 cm .

Filme de TiO_2/Ag ($0,15\%$ Ag) preparado pelo método Sol-Gel, lâmpadas de luz negra “TASCHIBRA” com intensidade de comprimento de onda em 365 nm , papel alumínio, dois suportes universais e proveta de 100 mL foram utilizados para montagem dos sistemas.

3.1 Preparo das Soluções Padrão para Construção da Curva de Calibração

Para a obtenção das soluções padrão de atrazina preparou-se primeiramente uma solução metanólica de atrazina de concentração 100 mg L^{-1} denominada solução estoque. A partir desta foram preparadas soluções de concentração $0,5$; $3,0$; $5,0$; $8,5$; $12,0$ e $15,0\text{ mg L}^{-1}$. Para análise e quantificação do herbicida em estudo

utilizou-se CLAE com fase móvel metanol/água (65:35, v:v), eluição isocrática, fluxo 0,8 mL min⁻¹ e comprimento de onda 220 nm.

3.2 Montagem dos Sistemas de Degradação

Primeiramente uma solução aquosa de atrazina de concentração 24,0 mg L⁻¹ (solução estoque) foi preparada. Para acelerar a dissolução do herbicida em água a mistura foi colocada em ultra-som durante 20 minutos. A partir da solução estoque, foram preparadas quatro soluções de concentração 5,0mg L⁻¹ e volumes iguais a 60,0 mL, que foi a quantidade necessário para a imersão total da área do filme (44 cm²) presente no substrato. Montaram-se três sistemas de degradação de AT para serem estudados. No sistema I colocou-se apenas a solução de AT 5,0 mg L⁻¹ exposta à irradiação UV. O sistema II que foi composto de solução de AT 5,0 mg L⁻¹ e filme de TiO₂: Ag (0,15%Ag) foram colocados em contato sem exposição à irradiação UV. No sistema III solução de AT 5,0 mg L⁻¹ e filme de TiO₂: Ag (0,15%Ag) foram expostos à irradiação UV.

Dos sistemas montados foram coletadas alíquotas das soluções de atrazina em tempos diferentes e em seguida analisadas segundo as mesmas condições descritas no item 5.1 – fase móvel metanol/água (65:35, v:v), eluição isocrática, fluxo 0,8 mL min⁻¹ e comprimento de onda 220 nm – objetivando verificar o processo de degradação ou não nos diferentes sistemas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os métodos desenvolvidos na química analítica buscam obter uma relação linear entre um sinal analítico e uma quantidade ou concentração x, isto é, buscam a linearidade que, segundo (AMARANTE JR, *et al.* 2001), se trata da capacidade que um método possui em obter sinais analíticos que sejam diretamente proporcionais à concentração ou quantidade do analito na amostra.

A curva de calibração obtida a partir das soluções padrão está representada na **Figura 1**. O tempo de retenção para a atrazina foi aproximadamente 7,3 min.

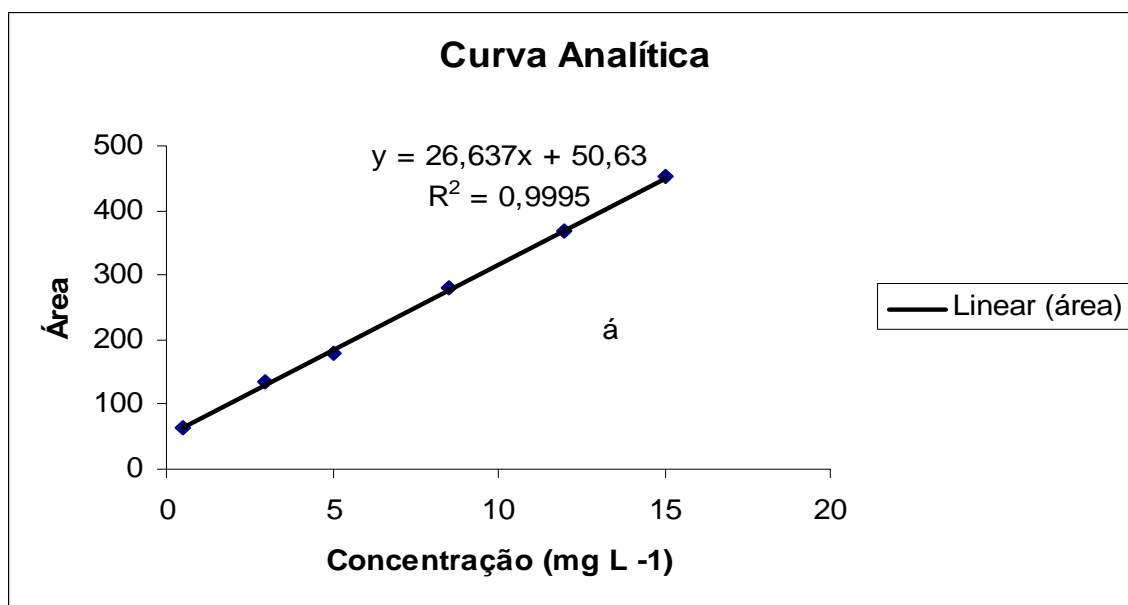


Figura 1: Curva de calibração para atrazina obtida a partir de soluções padrão em metanol; volume de injeção 20 µL; coluna C₁₈ (25 cm); eluição isocrática com metanol/água (65:35, v:v) a 0,8 ml min⁻¹; detecção em 220 nm.

Conforme observado, os intervalos de concentração para as soluções de trabalho foram suficientemente lineares ($R^2 = 0,9995$) indicando fortíssima correlação na reta obtida.

4.1 Testes Fotocatalíticos

Os cromatogramas mostrados na **Figura 2** são referentes ao Sistema I, onde foram retiradas alíquotas da solução de atrazina após 30 minutos, 1 hora, 1,5 horas, 2 horas, 3 horas e 16 horas de irradiação UV.

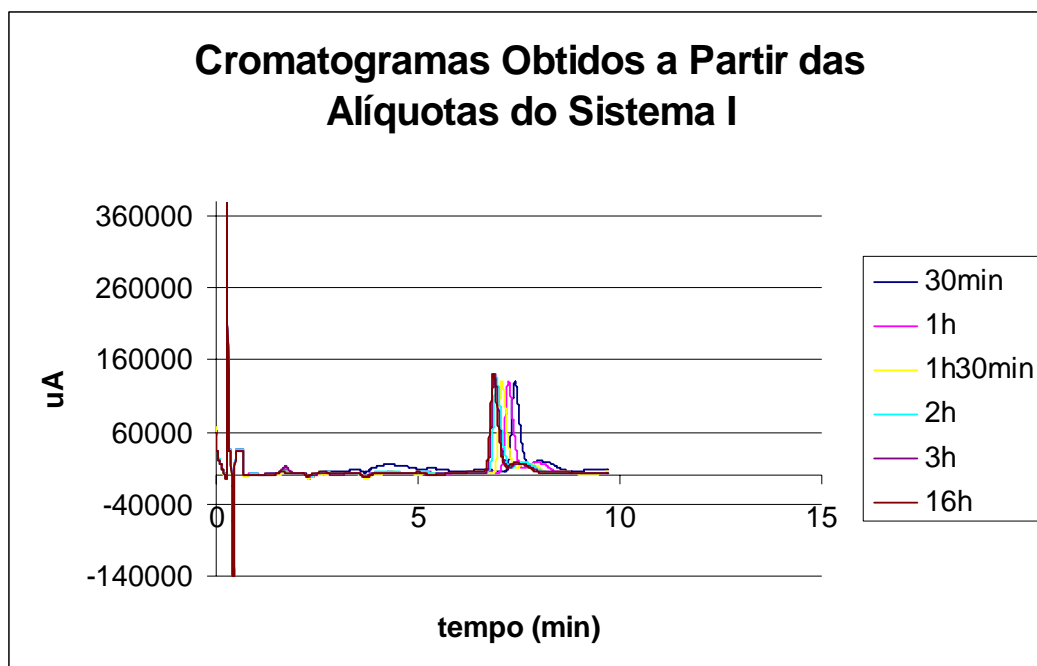


Figura 2: Cromatogramas obtidos a partir das alíquotas coletadas em diferentes tempos de exposição de irradiação UV (sistema I).

Os cromatogramas mostrados na **Figura 3** são referentes ao sistema II, onde foram retiradas alíquotas da solução de atrazina após 15 minutos, 30 minutos, 45 minutos, 1 hora e 2 horas.

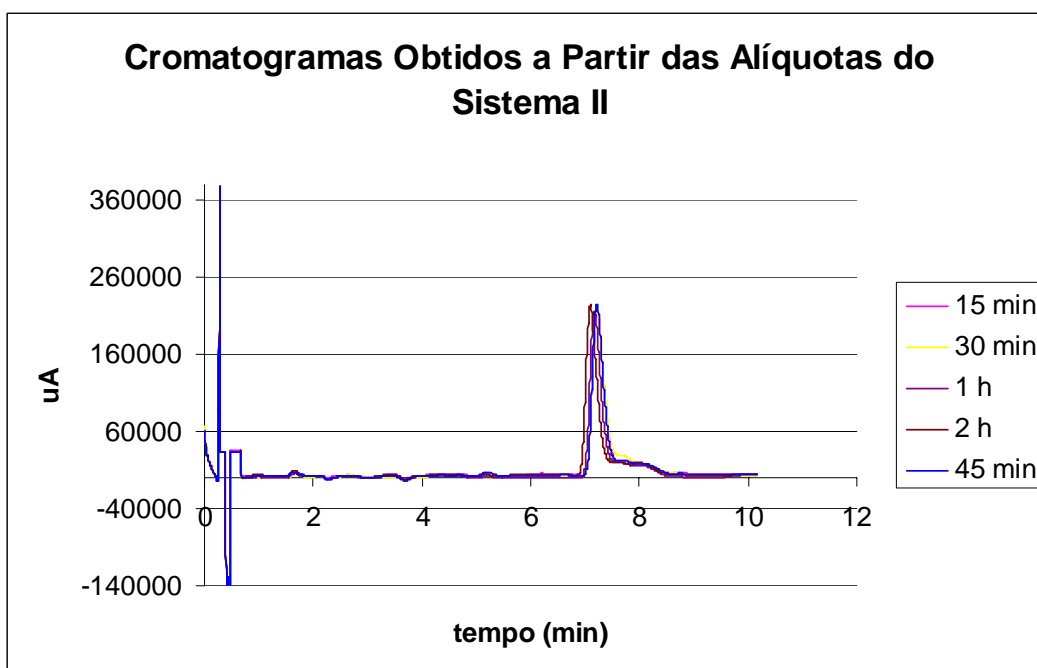


Figura 3: Cromatogramas obtidos a partir das alíquotas da solução de atrazina coletadas em diferentes tempos de contato com o filme (sistema II).

Os cromatogramas referentes ao sistema I (figura 2) e II (figura 3) mostram que não ocorreu alteração significativa na intensidade dos picos no tempo de retenção de aproximadamente 7,3 min, que corresponde à atrazina. Dessa forma pode-se constatar, no primeiro sistema, que a degradação da atrazina somente com a irradiação UV é desprezível, mesmo após 16 h de irradiação. E que o mesmo comportamento foi verificado

quando se utilizou somente o filme de TiO_2/Ag (sistema II) para diminuir a concentração de atrazina na solução.

Os cromatogramas mostrados na figura 4 são referentes ao sistema III, onde foram retiradas alíquotas da solução de atrazina após 15 minutos, 45 minutos, 4 horas, 18 horas e 33 minutos e 24 horas de exposição à irradiação UV e contato com o filme.

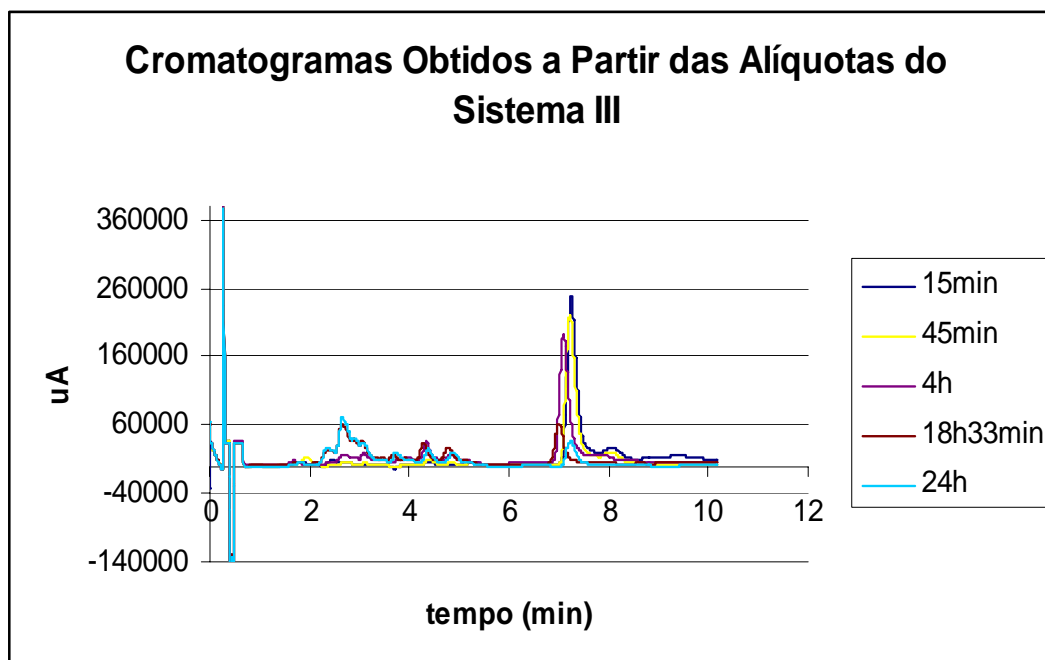


Figura 4: Cromatogramas obtidos a partir das alíquotas da solução de atrazina coletadas em diferentes tempos de exposição à irradiação UV e contato com o filme (sistema III).

Os cromatogramas obtidos a partir das análises feitas para as alíquotas coletadas do sistema III, evidenciaram a ocorrência de degradação da atrazina, a qual é verificada pela diminuição da intensidade do pico no tempo de retenção em torno de 7,3 min. A eficiência deste sistema mostrou que o filme de TiO_2/Ag preparado via sol-gel utilizando a síntese descrita em ARAÚJO (2006), apresentou atividade fotocatalítica na degradação de atrazina empregando o reator montado com irradiação UV. Deve-se considerar, no entanto, o aparecimento de bandas que confirmam a formação de subprodutos da degradação de atrazina, que podem ser dietilatraxina, deisopropilatraxina, hidroxiatraxina e clordiaminotriaxina. Entretanto, essas bandas foram diminuindo com um tempo maior de degradação, cerca de 24 h, constatando, portanto, que os intermediários formados provavelmente seriam degradados seguindo a mesma rota da molécula de atrazina, considerando que todas são moléculas orgânicas.

Um importante fator também a ser considerado é que todos os filmes obtidos estão aderidos fortemente ao substrato devido a ausência de lascas ou descamações e falta de atritos visíveis nesses catalisadores após os experimentos de fotocatalise, sugerindo portanto que os filmes estão fortemente ligados ao substrato.

5. CONCLUSÃO

O método desenvolvido para a análise do herbicida atrazina demonstrou considerada eficácia quando utilizado para determinar a ocorrência ou não da degradação desse poluente nos diferentes sistemas estudados. Verificou-se também que o fotorreator montado (sistema III) apresentou-se em condições favoráveis à fotodegradação, uma vez que fora observado qualitativamente a ocorrência de uma considerável degradação do herbicida estudado em intervalo de tempo relativamente curto (24 horas). Dessa forma a fotocatalise heterogênea utilizando como semicondutor o filme de TiO_2/Ag apresentou-se como um método promissor para a degradação de atrazina em meio aquoso.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARANTE JR., O. P.; BRITO, N. M.; SANTOS, T.C.R.; RIBEIRO, M. L. Estudo da adsorção/dessorção de 2,4-D em solos usando técnica cromatográfica. *Eclética Química*, v.27, n.esp, p.253-261, 2002.

ARAÚJO, A.B. **Degradação de poluentes orgânicos utilizando filmes de TiO₂ modificados com íons prata**. 2006. 72p Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

ARCHIVIO, A.A.; FANELLI, M.; MAZZEO, P.; RUGGIERI, F. Comparison of different sorbents for multiresidue solid-phase extraction of 16 pesticides from groundwater coupled with high-performance liquid chromatography. *Talanta*, v.71, p.25-30, 2007.

BAHENA, C.L.; MARTÍNEZ, S.S. Photodegradation of chlorbromuron, atrazine, and alachlor in aqueous systems under solar irradiation. *International Journal of Photoenergy*, p.1-6, 2006.

COLINS, B. **Química Ambiental, A purificação de águas poluídas**.cap. 9, p. 512. Editora. Bookman. Porto Alegre. 2002.

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

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5 ed. Editora. Edgard. Blucher. São Paulo, 1999.

LUDOVICE, M.T.F.; ROSTON, D.M.; FILHO, J.T. Efeito da faixa-filtro na retenção de atrazina em escoamento superficial. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 7, n. 2, p. 323-328, 2003.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, n. 1. p. 69-72, 1998.

SABIK, H.; COOPER, S.; LAFRANCE, P.; FOURNIER, J. Determination of atrazine, its degradation products and metolachlor in runoff water and sediments using solid-phase extraction. *Talanta*, v. 42, n. 5, p. 717-724, 1995.

SANTOS, M. L. **Aplicação do processo sol-gel na produção de recobrimento de hidroapatita sobre ligas a base de Ti empregadas em implantes odontológicos**. 2005. 151 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

SHIFU, C.; MENG YUE, Z.; YAOWU, T. Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using TiO₂ supported on fiberglass. *Microchemical Journal*, v. 54, p.54-58, 1996.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Caderno Temático. v. 3. Instituto de Química, UNICAMP. Campinas. 2004.

TROVÓ, A.G.; VILLA, R.D.; NOGUEIRA, R.F.P. Utilização de reações foto-fenton na prevenção de contaminações agrícolas. *Química Nova*, v.28, n.5, p.847-851, 2005.

AGRADECIMENTOS

Ao CEFET-MA e à CNPq.