

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO – CAMPUS RIO VERDE
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

LIBERAÇÃO CONTROLADA E FOTODEGRADAÇÃO DE
AGROQUÍMICOS

Autor: Flávio Arantes Campos
Orientadora: Dr^a Ana Carolina Ribeiro Aguiar

Rio Verde – GO

Fevereiro de 2016

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO – CAMPUS RIO VERDE
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

LIBERAÇÃO CONTROLADA E FOTODEGRADAÇÃO DE
AGROQUÍMICOS

Autor: Flávio Arantes Campos

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ana Carolina Ribeiro Aguiar

Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM AGROQUÍMICA, no Programa de Pós-Graduação em Agroquímica do Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – Área de concentração Agroquímica.

Rio Verde – GO

Fevereiro de 2016

Campos, Flávio Arantes

C198l Liberação controlada e fotodegradação de agroquímicos / Flávio
Arantes Campos. Rio Verde. - 2016.
88 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Instituto Federal
Goiano – Campus Rio Verde, 2016.

Orientadora: Dr.^a Ana Carolina Ribeiro Aguiar.

Bibliografia

1. Atrazina. 2. Fotocatálise. 3. Liberação controlada. 4. Quitosana.
I. Título. II. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde.

CDD: 363.7

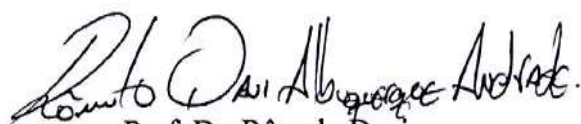
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO – CÂMPUS RIO VERDE
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA

LIBERAÇÃO CONTROLADA E
FOTODEGRADAÇÃO DE AGROQUÍMICOS

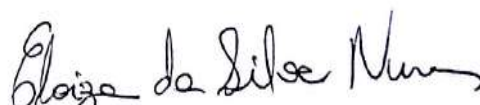
Autor: Flávio Arantes Campos
Orientadora: Ana Carolina Ribeiro Aguiar

TITULAÇÃO: Mestre em Agroquímica – Área de concentração
Agroquímica.

APROVADA em 25 de fevereiro de 2016.



Prof. Dr. Rômulo Davi
Albuquerque Andrade
Avaliador externo
IFG/Luziânia



Prof.^a Dr.^a Eloíza da Silva Nunes
Avaliadora interna
IF Goiano/RV



Prof.^a Dr.^a Ana Carolina Ribeiro Aguiar
Presidente da banca
IF Goiano/RV

...A lenda pessoal é aquilo que você sempre desejou fazer. Todas as pessoas, no começo da juventude, sabem qual é sua lenda pessoal. Nesta altura da vida, tudo é claro, tudo é possível, e não temos medo de sonhar e de desejar tudo aquilo que gostaríamos de fazer. Entretanto, à medida que o tempo vai passando, uma misteriosa força começa a tentar provar que é impossível realizar a lenda pessoal. Esta força que parece ruim, na verdade está ensinando a você como realizar sua lenda pessoal. Está preparando seu espírito e sua vontade, porque existe uma grande verdade neste planeta: seja você quem for, quando quer, com vontade alguma coisa, é porque este desejo nasceu na alma do Universo. É sua missão na Terra...

Paulo Coelho em "O alquimista".

AGRADECIMENTOS

Escrever os agradecimentos nos faz reviver na memória tudo o que passamos para chegar até aqui, nos faz refletir e concluir que, sozinhos, não chegamos a lugar algum. Portanto, primeiramente quero agradecer a Deus por todas as bênçãos e pelo refúgio espiritual. Tudo posso naquele que me fortalece (Filipenses 4:13).

Aos meus pais, que sempre estiveram presentes, que fizeram o possível para proporcionar a melhor educação, pela confiança depositada, pelo amor expressado constantemente, com certeza sou mais forte porque tenho vocês... Obrigado por tudo! Amo vocês!

Aos meus irmãos, Fábio e Milene, que são minha inspiração de vida, pelo apoio em todas minhas decisões e torcida para o meu sucesso. Às minhas sobrinhas e cunhada pela atenção, carinho e momentos de descontração.

À Prof. Dr^a. Ana Carolina Ribeiro Aguiar, por toda a orientação concedida a mim, pelas oportunidades e pela amizade. “Carol”, tudo isto se reflete no meu crescimento profissional e pessoal e só tenho que agradecer a você por tudo. O meu muito obrigado de coração e que Deus a abençoe sempre!

Ao Prof. Dr. Rômulo Davi Albuquerque Andrade, por todo apoio desde a época de graduação e por me encaminhar para o Mestrado.

À Prof. Dr^a Andréa Rodrigues Chaves, por disponibilizar seu laboratório para as análises cromatográficas desse trabalho.

Aos professores membros da banca de defesa de dissertação, por terem aceitado o convite para avaliação desse trabalho.

Aos professores que tive ao longo da minha vida, todos vocês têm uma parcela nessa conquista.

Aos meus amigos Rodrigo, Diego, Rayane, Ronaldo, Mayra, Adriano e Laércio, por toda amizade, apoio, ajuda dispensada a mim e pelos momentos de lazer.

Aos meus companheiros do grupo de pesquisa, Adriene, Franco e Victor, agora amigos: vocês foram e são peças fundamentais nessa etapa da minha vida, muito obrigado pela amizade, convívio e aprendizado. Às amigas Waleska, Natyelle e Juliana, por toda experiência passada no dia a dia.

Aos demais amigos e aos colegas da pós-graduação em Agroquímica, pelo convívio e boas conversas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica e ao Instituto Federal Goiano Campus Rio Verde, pelo espaço, oportunidade e experiência.

À Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Ensino Superior (Capes), pela bolsa de mestrado concedida.

A todos aqueles que de alguma forma torceram e torcem para o meu sucesso.

BIOGRAFIA DO AUTOR

Em 23 de setembro de 1991, no Hospital Santa Lúcia em Santa Helena de Goiás, nasce Flávio Arantes Campos, filho de Marina Arantes Ataídes Campos e José de Souza Campos.

Em fevereiro de 2010, iniciou os estudos no curso de Química, no Instituto Federal Goiano Campus Rio Verde, Goiás, concluindo-o em março de 2014.

Em março do mesmo ano, ingressou no Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Agroquímica, do Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde, sob a orientação da Professora Dr^a. Ana Carolina Ribeiro Aguiar, submetendo-se à defesa de dissertação em fevereiro de 2016.

Carrega consigo a visão de que sempre é importante a busca por novos conhecimentos e que tudo é possível realizar desde que se tenha força, coragem e fé.

ÍNDICE

	Página
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Pesticidas.....	2
1.2 Herbicidas	6
1.3 Contaminação da água por agroquímicos	7
1.4 Atrazina	9
1.5 Características e ocorrência da atrazina	9
1.6 Processos Oxidativos Avançados	11
1.7 Fotocatálise heterogênea	12
1.8 Quitosana	14
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	16
OBJETIVO	23
CAPÍTULO I	24
DEGRADAÇÃO E LIBERAÇÃO CONTROLADA DE ATRAZINA SUPOSTADA EM BIOPOLÍMERO	24
RESUMO	24
CHAPTER I	25
ATRAZINE SUPPORTED IN BIOPOLYMER DEGRADATION AND CONTROLLED RELEASE.....	25
ABSTRACT	25
1. INTRODUÇÃO	26

2. METODOLOGIA	28
2.1 Materiais	28
2.2 Liberação controlada	28
2.2.1 <i>Produção de material adsorvente</i>	28
2.2.2 <i>Solução de atrazina</i>	28
2.2.3 <i>Testes de liberação</i>	29
2.3 Preparação da resina precursora de titânio	29
2.4 Preparação da resina precursora de zinco	29
2.5 Padronização das resinas	30
2.6 Preparação dos catalisadores de dióxido de titânio e óxido de zinco	30
2.7 Catalisadores binários	30
2.8 Fotocatálise	31
2.8.1 <i>Solução atrazina/quitosana</i>	31
2.8.2 <i>Fotodegradação</i>	31
2.9 Efeito do pH	32
2.9.1 <i>Titulação condutimétrica</i>	32
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
3.1 Teste de liberação controlada	32
3.2 Fotocatálise	34
3.3 Estudo da influência do pH sobre a adsorção	39
3.4 Espectros de infravermelho	40
4. CONCLUSÃO	43
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
CAPÍTULO II	47
DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ATRAZINA NA PRESENÇA DE CATALISADORES NANOPARTICULADOS	47
RESUMO	47
CHAPTER II	48
PHOTOCATALYTIC DEGRADATION ATRAZINE IN THE PRESENCE OF CATALYSTS NANOPARTICLES	48
ABSTRACT	48
1. INTRODUÇÃO	49
2. METODOLOGIA	50

2.1 Materiais	50
2.2 Preparação das resinas poliméricas.....	51
2.3 Padronização das resinas	51
2.4 Preparação dos catalisadores de dióxido de titânio e óxido de zinco	51
2.5 Catalisadores binários	52
2.6 Caracterização dos catalisadores	52
2.7 Fotocatálise	53
2.7.1 <i>Solução de atrazina</i>	53
2.7.2 <i>Fotodegradação</i>	53
2.7.3 <i>Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)</i>	53
2.7.4 <i>Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)</i>	54
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
3.1 Caracterização dos catalisadores	54
3.1.1 <i>Difração de raios-X</i>	54
3.1.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	56
3.2 Fotocatálise	58
3.2.1 <i>Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis</i>	58
3.2.2 <i>Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)</i>	63
4. CONCLUSÃO	65
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
CONCLUSÃO GERAL	68

ÍNDICE DE TABELAS

INTRODUÇÃO

Tabela 1. Classificação dos pesticidas quanto ao organismo alvo	5
Tabela 2. Classificação dos agrotóxicos, segundo os efeitos à saúde e ao meio ambiente	5

CAPÍTULO I

Tabela 1. Valores calculados para a concentração da atrazina (ppm), no decorrer da degradação, na presença de quitosana	38
---	----

CAPÍTULO II

Tabela 1. Valores calculados para a concentração da atrazina (ppm), no decorrer da degradação, na presença de catalisadores nanoestruturados	62
--	----

ÍNDICE DE FIGURAS

INTRODUÇÃO

Figura 1. Taxa de crescimento da venda de agrotóxicos entre 2000-2010, Mundo X Brasil	4
Figura 2. Participação percentual das classes de pesticidas no total de vendas de defensivos agrícolas no Brasil no ano de 2012	6
Figura 3. Comportamento dos pesticidas no meio ambiente	8
Figura 4. Estrutura química da atrazina	9
Figura 5. Esquema representativo da partícula de um semicondutor. BV: banda de valência; BC: banda de condução	14
Figura 6. Reação de desacetilação da quitina por hidrólise enzimática ou tratamento alcalino para obtenção de quitosana	15

CAPÍTULO I

Figura 1. Fórmula estrutural da atrazina	26
Figura 2. Câmara de fotorreação equipada com uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 Watts, um agitador magnético e coolers para resfriamento	31
Figura 3. Valores de absorvância da atrazina, obtidos durante o período de 56 dias, em diferentes condições de pH, nos estudos de adsorção e liberação do herbicida na superfície da quitosana. (■) pH 1 (●) pH 5 e (▲) pH 8	33
Figura 4. Espectro de absorvância na fotodegradação da atrazina em solução de quitosana (fotólise direta)	34
Figura 5. Curvas de fotodegradação da atrazina a) com TiO ₂ , b) com ZnO e c) com TiO ₂ /ZnO	36

Figura 6. Via de degradação da atrazina com formação de hidroxiatrazina, através da hidroxilação do carbono halogenado	37
Figura 7. Curva de calibração com regressão linear para a atrazina em presença de quitosana	38
Figura 8. Curvas de titulação condutimétrica, pH/condutividade versus volume de NaOH	39
Figura 9. Esquema de interação da atrazina, em pH: (a) 1, (b) 5	40
Figura 10. Espectro de infravermelho da atrazina padrão analítico	41
Figura 11. Espectro de infravermelho da solução de quitosana	42
Figura 12. Espectros de infravermelho dos pontos de variação da condutividade	42

CAPÍTULO II

Figura 1. Câmara de fotorreação equipada com uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 Watts, um agitador magnético e coolers para resfriamento	53
Figura 2. Difratoograma do catalisador de TiO ₂ preparado pelo método Pechini	54
Figura 3. Difratoograma do catalisador de ZnO preparado pelo método Pechini	55
Figura 4. Difratoograma do catalisador binário de TiO ₂ /ZnO obtido pelo método Pechini	56
Figura 5. Aspectos morfológicos do pó de TiO ₂ : (a) 2000X e (b) 30000X	56
Figura 6. Aspectos morfológicos do pó de ZnO: (a) 2000X e (b) 30000X	57
Figura 7. Aspectos morfológicos do pó de TiO ₂ /ZnO: (a) 2000X e (b) 30000X	57
Figura 8. Espectro de absorbância ultravioleta da solução de atrazina submetida à fotólise direta	58
Figura 9. Curvas de fotodegradação da atrazina na presença de a) TiO ₂ , b) ZnO e c) TiO ₂ /ZnO	60
Figura 10. Rotas de degradação da atrazina	61
Figura 11. Curva de calibração com regressão linear para a atrazina	62
Figura 12. Cromatogramas obtidos para o padrão de atrazina após 100 minutos de reação na presença de (a) TiO ₂ , (b) ZnO e (c) TiO ₂ /ZnO	64

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

pH	Potencial hidrogeniônico
DRX	Difração de raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
UV-Vis	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
POAs	Processos Oxidativos Avançados
Anvisa	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
EPA	Environmental Protection Agency
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MMA	Ministério do Meio Ambiente
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
ATZ	Atrazina
UV	Ultravioleta
OH•	Radical hidroxila
hkl	Famílias dos planos cristalográficos
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
π	Pi

π^*

Pi estrela

RESUMO

CAMPOS, FLÁVIO ARANTES. Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde, Rio Verde – GO, fevereiro de 2016. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Agroquímica). **Liberação controlada e fotodegradação de agroquímicos.** Orientadora: Dr^a. Ana Carolina Ribeiro Aguiar, Coorientador: Dr. Rafael Marques Pereira Leal.

Os agroquímicos representam os produtos mais amplamente encontrados em águas superficiais e subterrâneas do mundo todo, em função do amplo uso em áreas agrícolas e urbanas. A atrazina é um herbicida potencialmente tóxico, carcinogênico e mutagênico e tem sido relatada, em inúmeros trabalhos, sua presença em fontes de água, pela sua persistência e mobilidade. Levando em consideração esse pressuposto, no presente trabalho foi avaliada a degradação da atrazina em solução aquosa e em solução de quitosana, utilizando catalisadores nanoestruturados de TiO_2 , ZnO e TiO_2/ZnO . Nas amostras suportadas em quitosana, foi avaliada também a liberação controlada do herbicida. Para a degradação, a metodologia utilizada foi a da fotocatalise heterogênea, e a fotodegradação foi analisada no intervalo de 0 a 100 min. A fotocatalise da atrazina, na presença de quitosana, mostrou que a degradação do herbicida ocorreu de forma menos significativa quando foram utilizados catalisadores nanoparticulados. O potencial de ancoramento e a liberação de atrazina do biopolímero foram avaliados pela liberação controlada durante 56 dias e, com os resultados obtidos neste trabalho, evidenciou-se que a quitosana se mostrou um biopolímero aplicável em estudos de ancoramento e

liberação controlada desse herbicida. A degradação fotocatalítica de atrazina em água foi investigada utilizando os mesmos catalisadores, que apresentaram escala nanométrica, o que foi confirmado nos resultados de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O processo foi monitorado usando espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A diminuição da absorbância no comprimento de onda específico da atrazina foi observada durante o período de irradiação das amostras para todos os catalisadores. As análises de CLAE apresentaram redução significativa deste herbicida e formação de outros compostos como subprodutos da degradação. A utilização do catalisador de ZnO foi mais eficaz na degradação da molécula de atrazina em comparação com outras nanopartículas.

Palavras-chave: Atrazina, fotocatalise, liberação controlada, quitosana.

ABSTRACT

CAMPOS, FLÁVIO ARANTES. Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde, Rio Verde – GO, fevereiro de 2016. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Agroquímica). **Agrochemical controlled release and fotodegradation**. Orientadora: Dsc. Ana Carolina Ribeiro Aguiar, Coorientador: Dsc. Rafael Marques Pereira Leal.

Agrochemicals represent the most widely products found in surface water and groundwater around the world, due to the widespread use in agricultural and urban areas. Atrazine is a herbicide potentially toxic, carcinogenic and mutagenic and has been reported in numerous studies its presence in water sources due to their persistence and mobility. Taking into account this assumption, the present study evaluated the degradation of atrazine in aqueous solution and chitosan solution, using nanostructured catalysts TiO_2 , ZnO and TiO_2/ZnO . In samples supported on chitosan, it was also evaluated controlled release of the herbicide. For degradation, heterogeneous photocatalysis methodology was used, and photodegradation was analyzed in the range 0 to 100 min. The photocatalysis of atrazine in the presence of chitosan demonstrated that the herbicidal degradation occurred significantly less when using the catalyst nanoparticle. The potential for anchoring and the release of atrazine biopolymer for controlled release were evaluated for 56 days, and the results of this study revealed that the chitosan has proved to be an applicable biopolymer in anchoring studies and controlled release of this herbicide. The photocatalytic degradation of atrazine in water was investigated using the same catalysts that showed nanoscale, which was confirmed

in the results of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The process was monitored using absorption spectroscopy in the ultraviolet and visible (UV-Vis) and high-performance liquid chromatography (HPLC). The decrease in absorbance at a specific wavelength of atrazine was observed during the irradiation of samples for all catalysts. The HPLC analysis showed a significant reduction of the herbicide and the formation of other compounds as degradation products. The use of ZnO catalyst was more effective in the degradation of atrazine molecule opposite the other nanoparticles.

Keywords: Atrazine, photocatalysis, controlled release, chitosan.

1. INTRODUÇÃO

Os pesticidas abrangem um grupo heterogêneo de substâncias químicas usadas para controlar uma variedade de pragas, sendo geralmente classificadas como inseticidas, herbicidas, entre outras classes, de acordo com o tipo de praga para a qual revelam ação eficaz.¹ A alta frequência de utilização e, muitas vezes, o uso incorreto dos agrotóxicos oferecem riscos como contaminação dos solos, de águas superficiais, subterrâneas e do ar.²

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina) é um herbicida aplicado para o controle de ervas daninhas em pré ou pós-emergência, muito utilizado nas culturas de cana-de-açúcar, milho e soja.³ O grande interesse ambiental neste herbicida está relacionado ao fato de apresentar baixa biodegradabilidade e alto potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.⁴

Segundo Dombeck e colaboradores (2004), a atrazina tem persistência relativamente elevada no ambiente, e sua detecção em fontes de água potável tem sido frequente,⁵ o que é extremamente preocupante, pois este agroquímico é classificado como agente tóxico, desregulador hormonal e potencial agente carcinogênico para o ser humano.⁶

O uso da atrazina na União Europeia foi proibido em 2004, entretanto, ela ainda é o herbicida mais utilizado nos Estados Unidos e, provavelmente, no mundo. Em águas norte-americanas, superficiais e tratadas, sua ocorrência vem sendo observada constantemente, sendo detectada em aproximadamente 80% das amostras de águas analisadas. Estudo desenvolvido nos Estados Unidos, em vinte bacias hidrográficas, entre os anos de 2007 e 2008, confirmou presença generalizada da atrazina no ambiente, o que constitui risco para os seres humanos, fauna e ecossistemas.⁷

Entre as metodologias de tratamento de efluentes contaminados por compostos orgânicos, podem ser citados a incineração, o tratamento biológico e a adsorção em matrizes sólidas, entre outras. Porém, estas técnicas apresentam algumas desvantagens, como formação de dioxinas e furanos pela combustão incompleta durante a incineração, tempo elevado para eficácia do tratamento biológico pela transferência de fase dos contaminantes, no processo adsorptivo, prejudicando sua degradação.⁸

Atualmente, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são reconhecidos como uma das alternativas mais eficazes para a degradação de substratos de relevância ambiental. A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo que se baseia na geração de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), produzidos na superfície dos semicondutores, sendo os principais responsáveis por degradar compostos orgânicos.⁹

Atualmente, a fotocatalise heterogênea com o dióxido de titânio (TiO_2 , anatase) e o processo Fenton (que utiliza Fe^{2+} ou Fe^0) estão entre os métodos de POAs que mais se destacam na oxidação de compostos poluentes. Esses processos se caracterizam pela geração de espécies altamente reativas com alto potencial de degradação.¹⁰

O desenvolvimento de nanocatalisadores suportados em matrizes poliméricas é de grande interesse científico, pois as matrizes podem contribuir com características específicas, que incluem maior estabilidade térmica e mecânica.¹¹

Assim, neste trabalho, o objetivo foi o desenvolvimento de nanocatalisadores para a degradação da atrazina em amostras aquosas e amostras suportadas em matriz polimérica. Além disso, foi avaliada a liberação controlada do herbicida suportado em matriz de quitosana.

1.1 Pesticidas

O termo pesticida tem o mesmo significado de defensivo agrícola, agrotóxico, agroquímico, praguicida ou biocida. Entretanto, os termos agroquímico e defensivo agrícola são, normalmente, utilizados pelo setor industrial, enquanto os demais são empregados por agricultores, ecologistas e pesquisadores.¹²

A Lei Federal n.º 7 802, de 11/07/89,¹³ regulamentada pelo Decreto n.º 98 816, no seu artigo 2, inciso I, definiu “agrotóxicos” como:

“Os produtos e os componentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos

*agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, desseccantes, estimuladores e inibidores do crescimento”.*¹³

Não estão incluídos nessa definição fertilizantes ou nutrientes, drogas veterinárias, amadurecedores, aditivos alimentares e antibióticos.

O aumento da população e o desenvolvimento da agricultura tornaram imprescindível a criação de medidas protetoras para que as atividades agrícolas não sofressem efeitos extremos de infestações de doença e pragas nocivas à produtividade agrícola.¹⁴

Para este fim, o principal método considerado pelos agricultores é a utilização de agrotóxicos durante os períodos de cultivo e pós-colheita, o que melhora a produtividade e a qualidade da produção agrícola.¹⁵ Sem a utilização desses produtos, podem ocorrer perdas expressivas pelo aumento de doenças infecciosas e devastação do habitat por pragas invasoras.¹⁶

Diversos princípios ativos de pesticidas têm sido desenvolvidos, e sua utilização vem crescendo no mundo todo, tanto para fins agrícolas, quanto não agrícolas.¹⁷

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária¹⁷, o mercado brasileiro de pesticidas cresceu 190% entre os anos de 2000 e 2010, o que representa um crescimento muito mais expressivo quando comparado ao mercado mundial, que teve crescimento de 93%.

A Figura 1 mostra os dados obtidos pela Anvisa¹⁷ sobre os mercados mundial e brasileiro de agrotóxicos, entre 2000 e 2010.

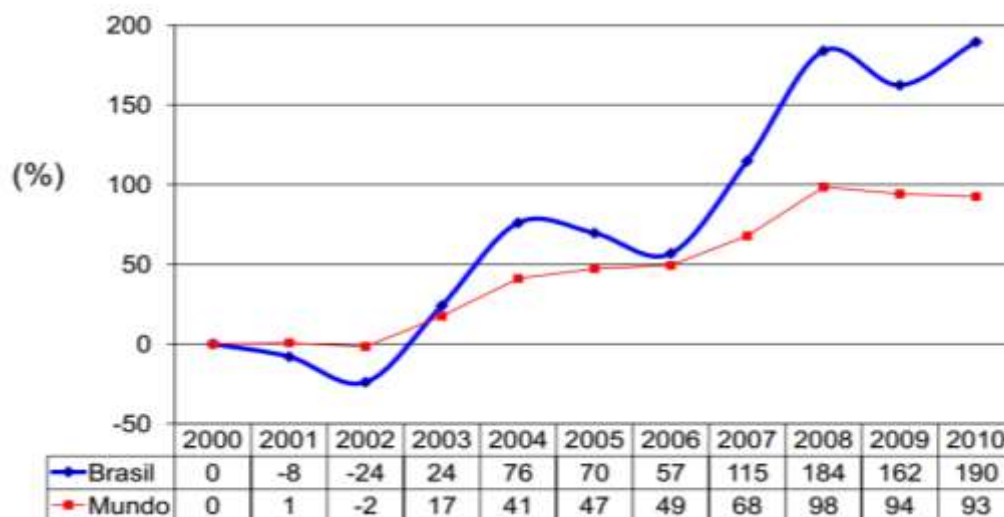


Figura 1. Taxa de crescimento da venda de agrotóxicos entre 2000-2010, Mundo X Brasil.¹⁷

No Brasil, observa-se crescimento da venda de agrotóxicos muito superior ao crescimento mundial, entre 2006 e 2010, tendência causada pelo aumento contínuo da produção agrícola no País. A Anvisa ainda revela que, apenas na safra 2010/2011, o consumo de pesticidas no Brasil atingiu a marca de 936 mil toneladas. Além disso, observa-se que o consumo médio de agrotóxicos em relação à área plantada também apresenta aumento significativo.¹⁸

No Brasil, na safra de 2011, foram plantados 71 milhões de hectares de lavouras de soja, milho, algodão, café, cítricos, frutas e eucaliptos, o que corresponde a, aproximadamente, 853 milhões de litros de defensivos agrícolas pulverizados nessas culturas, média de 12 litros/hectare e exposição média ambiental, ocupacional e alimentar de 4,5 litros de agrotóxicos por habitante.¹⁹

O uso de agrotóxicos é de fundamental importância por serem estes produtos utilizados como insumos básicos.²⁰ Dessa forma, é essencial que sua utilização seja adequada para a preservação da qualidade do produto cultivado e dos recursos naturais.

Os pesticidas podem ser classificados de diferentes formas, considerando sua finalidade, sua origem e estrutura química e sua toxicidade e periculosidade. O método mais comumente utilizado classifica estes compostos segundo o tipo de organismo alvo de ataque.

A Tabela 1 mostra as diferentes classes de pesticidas e sua relação com seu alvo de ataque.²¹

Tabela 1. Classificação dos pesticidas quanto ao organismo alvo.²¹

CLASSE DE PESTICIDA	ORGANISMO ALVO
Acaricida	Ácaros
Algicida	Algas
Bactericida	Bactérias
Fungicida	Fungos
Herbicida	Plantas
Inseticida	Insetos
Larvicida	Larvas
Molusquicidas	Caracóis, lesmas
Piscicida	Peixes
Raticida	Roedores

Tendo como referências sua origem e estrutura química, a classificação compreende compostos inorgânicos (compostos à base de mercúrio, bário, enxofre, cobre etc.); pesticidas de origem vegetal, bacteriana e fúngica (piretrinos, antibióticos e fitocidas); e pesticidas orgânicos de síntese (carbamatos, clorados, fosforados e clorofosforados).²² Já a classificação de produtos com mesmo ingrediente ativo pode diferir segundo sua formulação.

Além disso, os agrotóxicos também são classificados segundo seu potencial tóxico para o homem (toxicidade) e para o meio ambiente (periculosidade).

A Tabela 2 mostra a classificação dos agrotóxicos com relação à toxicidade e à periculosidade, segundo a Anvisa²³ e o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis.²⁴

Tabela 2. Classificação dos agrotóxicos, segundo os efeitos à saúde e ao meio ambiente.^{23,24}

Classificação	Toxicidade²³	Periculosidade²⁴	Cor da tarja
Classe I	Extremamente tóxico	Altamente perigoso	Vermelha
Classe II	Altamente tóxico	Muito perigoso	Amarela
Classe III	Medianamente tóxico	Perigoso	Azul
Classe IV	Pouco tóxico	Pouco perigoso	Verde

É importante ressaltar que a classificação toxicológica de uma substância ou formulação depende principalmente dos dados toxicológicos mais agravantes.²³

1.2 Herbicidas

Os herbicidas são agentes biológicos ou substâncias químicas que agem matando ou suprimindo o desenvolvimento de ervas daninhas²⁵ que comprometem a produtividade de culturas de interesse comercial.

Os herbicidas destacam-se, entre os pesticidas, pois correspondem à maior parcela dos pesticidas comercializados mundialmente.²⁶

O Brasil, atualmente, é o sexto maior mercado consumidor de defensivos agrícolas, ficando atrás somente do Japão, França, Comunidade Europeia, Argentina e Estados Unidos.²⁷

A Figura 2 mostra os produtos mais vendidos no mercado brasileiro, ocupando os herbicidas lugar de destaque.

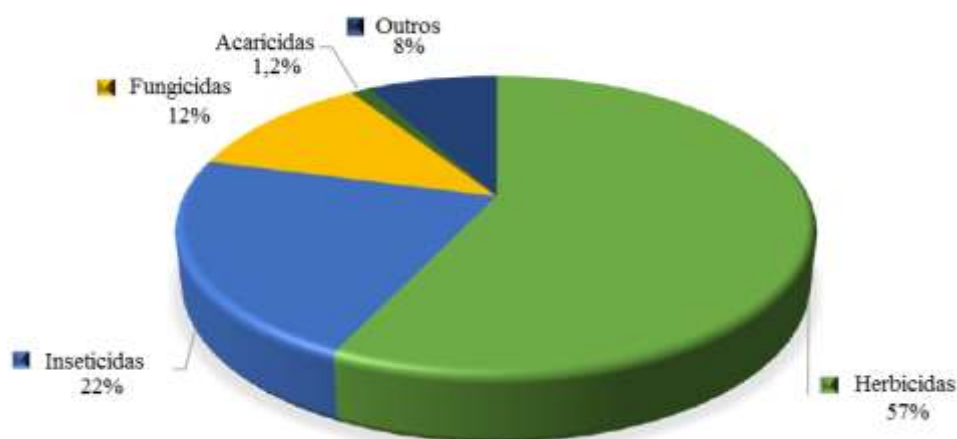


Figura 2. Participação percentual das classes de pesticidas no total de vendas de defensivos agrícolas no Brasil no ano de 2012.²⁷

Os herbicidas podem apresentar sintomas similares nas plantas susceptíveis em função, tanto do mecanismo de ação, quanto da estrutura química básica. De forma geral, herbicidas que pertencem à mesma família química apresentam sintomas similares, embora existam exceções.²⁸ Além disso, pode ser observada semelhança nos sintomas entre herbicidas de famílias químicas diferentes que apresentem o mesmo mecanismo de ação.²⁸

O mecanismo de ação é a forma específica pela qual um herbicida interfere, de modo significativo, em determinado processo biológico, ou seja, é a primeira lesão

biofísica ou bioquímica que ele causa na planta. A sequência de todas as reações até a ação final do produto na planta caracteriza seu modo de ação.²⁹

Com base em seu modo de ação, os herbicidas podem ser classificados em sistêmicos, de contato e esterilizantes do solo. Os de ação sistêmica são absorvidos pelo tecido vascular e translocados ao longo de toda a planta. Os herbicidas de contato matam os tecidos vegetais atingidos pelo produto químico e não têm ação direta sobre as partes subterrâneas da planta, apresentando ação menos prolongada que os herbicidas de ação sistêmica; já os herbicidas esterilizantes do solo tornam-no tóxico para qualquer vida vegetal.²¹

1.3 Contaminação da água por agroquímicos

A contaminação ambiental por pesticidas, oriunda da agricultura, se tornou um problema de grande importância mundial pelos diferentes níveis de persistência dos produtos utilizados, além da toxicidade exercida sobre os organismos contaminados.³⁰

Os programas de monitoramento dos EUA têm mostrado resultados alarmantes, pois foram constatados mais de 70 agroquímicos diferentes em águas subterrâneas de 38 estados norte-americanos, sendo que 17 destes agroquímicos apresentaram níveis acima do limite estabelecido pela legislação americana.³⁰

Os danos ao meio ambiente, relacionados ao uso de agrotóxicos, podem ser evitados com medidas de planejamento e cuidado durante o manejo. Entretanto, apesar de todo o cuidado, alguns produtos voláteis podem ser carregados pelo vento, atingindo aves, mamíferos e diversos microrganismos. Além disso, os agroquímicos podem atingir águas superficiais por drenagem, percolação lateral, escoamento superficial e subsuperficial, erosão, deriva e volatilização.³¹

O comportamento dos pesticidas no meio ambiente pode seguir vários caminhos diferentes (Figura 3).³²

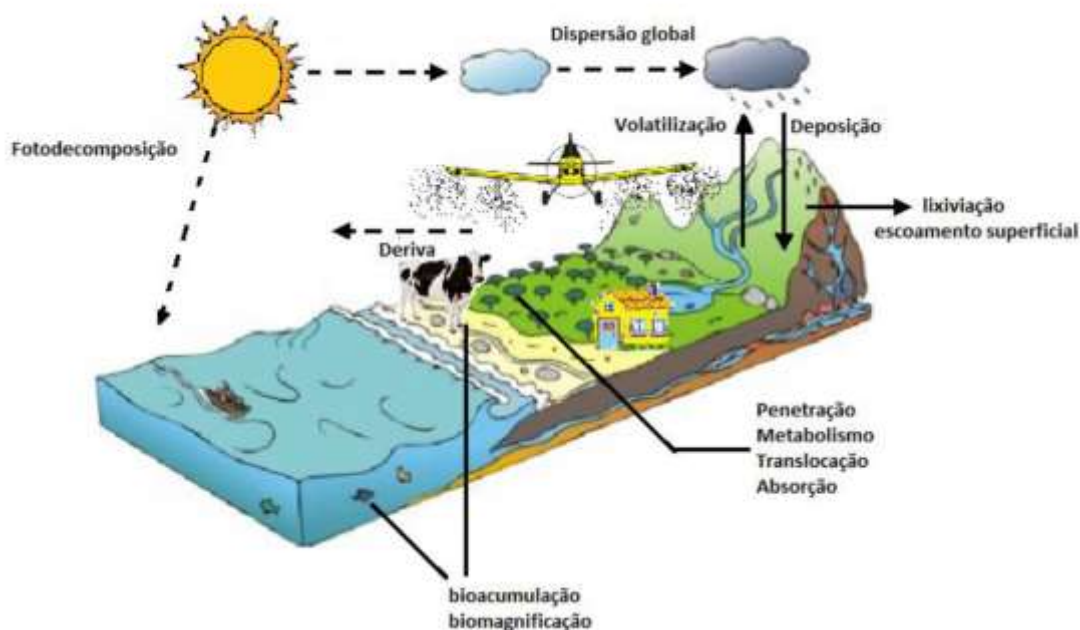


Figura 3. Comportamento dos pesticidas no meio ambiente.³²

Quando retidos nas áreas de aplicações, os agroquímicos podem ser lixiviados, atingindo as águas subterrâneas e superficiais, desencadeando desequilíbrio ecológico, e ao entrar em contato com a água, podem sofrer processos de degradação e originar compostos ainda mais tóxicos.³³

Os sistemas de aquíferos subterrâneos, até o final da década de 70, eram considerados imunes à contaminação por agrotóxicos. Na época, acreditava-se que os agroquímicos seriam degradados naturalmente em partículas inofensivas ou ficariam retidos no ambiente natural antes de contaminá-lo. Recentemente, em função do avanço das tecnologias analíticas, foi possível detectar esse tipo de contaminação em sistemas hídricos, tendo sido observado que os agrotóxicos são sorvidos pelo solo e podem atingir águas superficiais e subterrâneas. Considerando esse fato, surgiu uma grande preocupação relacionada aos possíveis efeitos ambientais e à saúde humana, principalmente, quanto à utilização do recurso hídrico, que pode estar contaminado para consumo humano.³⁴

Os países pertencentes à União Europeia definiram que a proteção das águas subterrâneas é uma prioridade da sua política ambiental, visto que, após a contaminação, o tratamento requer processos trabalhosos, e as consequências podem durar décadas, colocando em risco a saúde humana e o desenvolvimento das atividades industriais e agrícolas.³⁵

A sustentabilidade na utilização de agrotóxicos e/ou sua substituição por compostos menos tóxicos para os meios biótico e abiótico devem ser avaliadas como importantes medidas de redução dos impactos ambientais que podem ocorrer no solo e nas águas.³⁶

1.4 Atrazina

A atrazina, nomeada, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), como 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina, é um dos herbicidas mais utilizados no mundo, principalmente nos países produtores de grãos, como Argentina, Estados Unidos e Brasil. Sua classificação se enquadra na classe de herbicida sistêmico, seletivo, utilizado no controle pré e pós-emergente de ervas daninhas.³⁷

A Figura 4 apresenta a estrutura química da molécula de atrazina, sua utilização, normalmente, ocorrendo em função de características como ação prolongada, amplo espectro de ação e baixo custo.³⁸

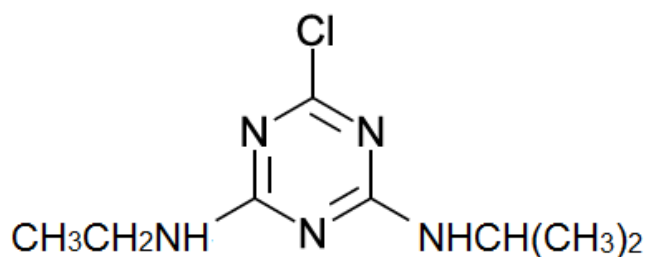


Figura 4. Estrutura química da Atrazina.

1.5 Características e ocorrência da Atrazina

Os herbicidas do grupo das triazinas apresentam sua principal ação relacionada ao constituinte -Cl, na posição 2 do anel heterocíclico, o que determina seu nome comercial com a terminação “-azina”. Porém, outras substituições também podem ocorrer como -SCH₃ (“trina”) e -OCH₃ (-tona).³⁹

As triazinas fazem parte do grupo de herbicidas inibidores do fotossistema II e agem na membrana do cloroplasto, onde ocorre a fase luminosa da fotossíntese, mais especificamente, no transporte de elétrons.⁴⁰

Segundo estudos de Dores e De-Lamonica-Freire (2001) e Silva e Azevedo (2008), em sistemas água-solo, a atrazina apresentou moderada adsorção à matéria orgânica e argila, elevada persistência em solos, hidrólise lenta e alto potencial de escoamento superficial e, por causa deste comportamento, seus resíduos podem contaminar o solo, águas subterrâneas e pequenos córregos, podendo ser detectados em água de abastecimento público.^{41,42}

Jablonowski e colaboradores (2009) promoveram estudos de persistência relacionados à atrazina e observaram que, após 22 anos da última aplicação deste agroquímico, ainda foram detectadas concentrações em média quatro vezes maiores em subsuperfície, quando comparadas à superfície do solo de 0-10 cm, indicando elevado risco de contaminação de águas subterrâneas.⁴³

A atrazina tem solubilidade de 33 mg.L⁻¹ a 27 °C em água e tempo de meia vida, no solo, variando entre 4 a 57 anos e, em água superficiais, de aproximadamente um ano. Dessa forma, os programas de monitoramento ambientais dos Estados Unidos são capazes de detectá-la, em águas subterrâneas e em águas superficiais, com concentrações próximas ou acima do nível máximo do contaminante estabelecido pela EPA (Environmental Protection Agency), de 3 µg.L⁻¹.⁴⁴

Segundo Ackerman (2007), a atrazina é o pesticida mais frequentemente detectado nas águas subterrâneas dos EUA e o mais encontrado nas águas subterrâneas da Europa nos anos em que era utilizado, por isso, a União Europeia banuiu seu uso. Entretanto, os Estados Unidos renovaram seu registro devido ao grande benefício econômico que este pesticida traz às lavouras de milho do país, apesar de a atrazina ser considerada possível causa de anomalias, como o hermafroditismo em sapos, que foi detectado mesmo em níveis extremamente baixos de exposição.⁴⁵

No Brasil, o Ministério do Meio Ambiente (MMA) exige o monitoramento desse pesticida nas águas superficiais, pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 357, de 17 de março de 2005, e nas águas subterrâneas, pela Resolução nº 396, de abril de 2008, estabelecendo o valor máximo de 2 µg.L⁻¹. Além disso, a legislação determina que efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados em corpos de água após o devido tratamento para não causar efeitos tóxicos.^{46,47}

Segundo García e colaboradores (2011), os resíduos da atrazina podem permanecer estáveis no leito do rio e na água, podendo ser ingeridos e causar problemas à saúde humana, como efeitos neurológicos e reprodutivos.^{48,49}

Munger e colaboradores (1997) constataram altas taxas de nascimento de crianças prematuras no estado de Iowa (EUA) em comunidades que consumiam água com altas concentrações de atrazina.⁵⁰

Em Brittany (França), Chevrier e colaboradores (2011) encontraram esse herbicida em várias amostras de urina de mulheres grávidas, tendo a maioria dos bebês apresentado restrição fetal de crescimento e circunferência cefálica reduzida; no entanto, essas anomalias não puderam ser associadas à contaminação ambiental.⁵¹

Já Cragin e colaboradores(2011) mostraram que a atrazina pode ter provocado desregulação no ciclo menstrual de mulheres que consumiam água contaminada com atrazina, o que evidencia sua ação antiestrogênica.⁵²

Vários estudos têm mostrado certa relação entre a contaminação por atrazina ou seus subprodutos de degradação e anomalias pré-natais na população em geral, nascimentos prematuros e/ou abortos espontâneos, interferência no ciclo menstrual e redução da fertilidade.^{51,52}

No Brasil, Armas e colaboradores (2007), em estudo sobre a ocorrência de pesticidas em águas superficiais e em sedimentos do Rio Corumbataí (São Paulo) e principais afluentes, verificaram que as triazinas foram os herbicidas presentes em níveis mais elevados (ametrina>atrazina>>simazina).³⁰ No trabalho em questão, foram observados níveis quantificáveis de atrazina variando entre 0,6 e 2,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$, acima do padrão estabelecido pela resolução CONAMA 357/05, de 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de atrazina na água doce.⁴⁶

1.6 Processos Oxidativos Avançados

As principais preocupações dos pesquisadores que estudam a exposição a agrotóxicos são: determinar as concentrações em que estas substâncias produzem efeitos tóxicos (para seres humanos ou animais), se estas substâncias se encontram em níveis alarmantes ambientalmente e, principalmente, o desenvolvimento de processos capazes de degradar os poluentes presentes.⁵³

Grande parte dos contaminantes encontrados em águas tem baixa biodegradabilidade, fazendo com que os tratamentos convencionais de efluentes, como o tratamento biológico, sejam ineficazes para sua degradação, o mesmo podendo

ocorrer com os processos tradicionais para tratamento de águas destinadas ao abastecimento.⁵³

Atualmente, existe uma grande preocupação em proteger os recursos hídricos e o solo de contaminações e também em recuperar locais já contaminados.⁵⁴

Dessa forma, observa-se crescente interesse na aplicação dos processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes, pois esta tecnologia possibilita que o composto não seja apenas transferido de fase, mas degradado a dióxido de carbono e água ou a ânions inorgânicos (não tóxicos ou de potencial tóxico inferior), através de reações de degradações, que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente radicais hidroxilas.⁵⁵

As técnicas dos POA abrangem a combinação de oxidantes fortes, como ozônio (O_3), com luz UV e/ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2), processos Fenton e foto-Fenton (homogêneo) e fotocatalise heterogênea, mediada por semicondutores como TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , entre outros. Cada uma destas técnicas apresenta vantagens e desvantagens específicas. Cada geração de ozônio ou produção de $OH\cdot$ artificialmente via luz UV como no caso de H_2O_2/UV e nos processos foto-Fenton requer energia e produtos químicos significantes e específicos.⁵⁶

Os radicais hidroxila gerados nesse processo atacam agressivamente na forma de reações rápidas e aleatórias, promovendo a mineralização de um grande número de compostos, independentemente da presença de outros em fase aquosa, ou adsorvidos na matriz sólida.⁵⁷

1.7 Fotocatalise heterogênea

A fotocatalise heterogênea teve sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o intuito de produzir combustíveis de materiais de baixo custo, visando à transformação da energia solar em química.⁵⁸

Em 1972, trabalho de Fujishima e Honda descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio.⁵⁹ A partir de então, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos.

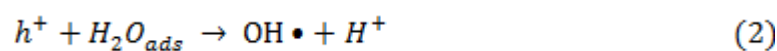
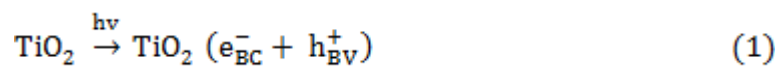
Atualmente, a fotocatalise é um dos mais importantes métodos para tratamento de águas residuais, pela sua capacidade de reutilização e de autorregeneração dos fotocatalisadores.⁶⁰

Devido a algumas propriedades, como alta atividade fotocatalítica, propriedades redox e estabilidade térmica, o TiO₂ tem sido um dos fotocatalisadores mais investigados.⁶¹

A fotocatalise heterogênea se baseia na absorção direta ou indireta de energia radiante (UV-Vis) por um sólido fotocatalisador.⁶²

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação do semicondutor por luz solar ou artificial, sendo um material semicondutor caracterizado por banda de valência (BV) de menor energia (onde os elétrons não têm movimentos livres) e banda de condução (BC) de maior energia (onde os elétrons são livres para se mover, produzindo condutividade elétrica).⁶³ A região entre elas é chamada de “band-gap”.

A absorção de fótons com energia igual à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h⁺) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V, obtidos com um eletrodo de referência de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais OH• de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (equações 1 a 3), os quais podem, na sequência, oxidar o composto orgânico.⁵⁸ A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na liberação de calor (equação 4).



Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na Figura 5.

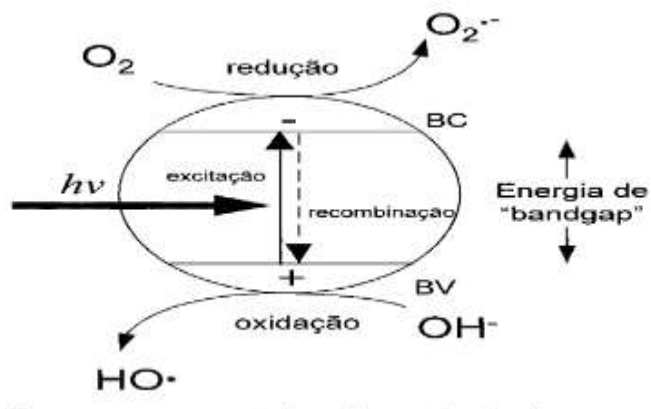


Figura 5. Esquema representativo da partícula de um semicondutor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.⁵⁸

Alguns trabalhos têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ($O_2 \cdot$, $HO_2 \cdot$ etc.), formadas pela captura de elétrons foto gerados (reações 5 e 6).^{64,65}



A fotocatalise heterogênea é um processo que pode ser empregado para tratar misturas complexas de contaminantes, sendo, em alguns casos, possível usar a radiação solar como fonte de energia, o que confere ao processo importante valor ambiental, além de ser uma tecnologia sustentável.⁶⁶

1.8 Quitosana

A quitosana é um copolímero formado por unidades de 2-desoxi-N-acetil-D-glucosamina e 2-desoxi-D-glucosamina, obtida pela desacetilação da quitina em meio alcalino ou via hidrólise enzimática (Figura 6).⁶⁷

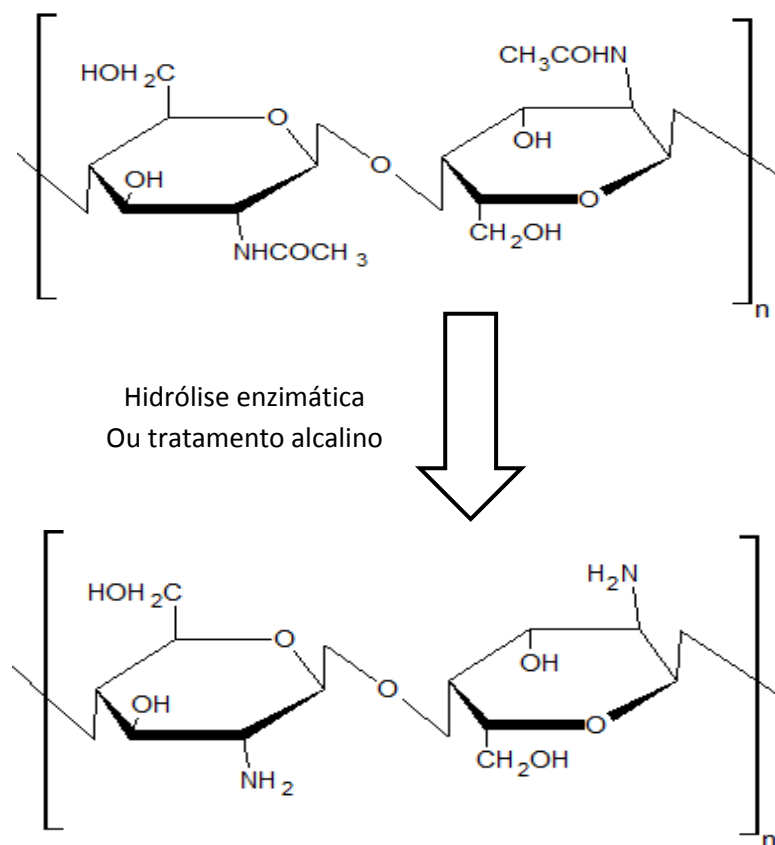


Figura 6. Reação de desacetilação da quitina por hidrólise enzimática ou tratamento alcalino para obtenção de quitosana.

A quitina, precursora da quitosana, é a mais abundante fibra natural depois da celulose, e suas estruturas são semelhantes. A quitina é encontrada no exoesqueleto de crustáceos, na parede celular de fungos e em outros materiais biológicos. Esse biopolímero, pela sua versatilidade, pode ser utilizado como agente floculante no tratamento de efluentes, como adsorvente na clarificação de óleos e, principalmente, na produção de quitosana, que tem maior valor comercial e propriedades mais interessantes no âmbito industrial e fins de pesquisa.⁶⁸

As propriedades da quitosana, como viscosidade, grau de desacetilação e massa molar, dependem das fontes de matéria-prima e métodos de fabricação. O grau de desacetilação, uma das mais importantes propriedades químicas desse polímero, determina a quantidade de grupos amínicos na cadeia polimérica, e uma extensão acima de 60% de desacetilação define a entidade química quitosana.⁶⁹

As soluções de quitosana têm características como sensibilidade ao pH, biocompatibilidade e baixa toxicidade, o que torna o material um candidato promissor para o desenvolvimento de novos sistemas de liberação controlada de substâncias.⁷⁰

A liberação controlada é uma tecnologia que pode ser usada para aumentar a eficiência de muitos princípios ativos. Foi inicialmente utilizada pela indústria farmacêutica, com posterior expansão em outras áreas como as de agroquímicos, fertilizantes, fármacos de uso veterinário e de comidas industrializadas.⁷¹

A quitosana é insolúvel em água, mas se dissolve em soluções aquosas de ácidos orgânicos, como o ácido acético, além de ácidos inorgânicos, como ácido clorídrico diluído, resultando em soluções viscosas. Sua solubilidade está relacionada com a quantidade de grupos amino protonados ($-\text{NH}_3^+$) na cadeia polimérica. Quanto maior a quantidade destes grupos, maior a repulsão eletrostática entre as cadeias e a solvatação em água. O grau de protonação pode ser determinado pela variação da concentração. Para uma dada concentração de ácido, o grau de protonação depende do pKa do ácido usado para sua solubilização.⁷²

A quitosana tem várias aplicações e uma que vem se destacando é a sua utilização como material ancorante para liberação controlada de moléculas orgânicas como corantes e pesticidas. Ela apresenta facilidade de manuseio e, por isso, pode ser utilizada como material carreador ou como suporte nos processos oxidativos avançados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Miligi, L.; Costantine, A. S.; Veraldi, A.; Benvenuti, A.; Vineis, P.; *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2006**, *1076*, 366.
2. Jardim, I. C.; Andrade, J. A.; Queiroz, S. C; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 996.
3. Arias-Estévez, M.; López-Periago, E.; Martínez-Carballo, E.; Simalgándara, J.; Mejuto, J. C.; García-rio, L.; *Agric., Ecosyst. Environ.* **2008**, *123*, 247.
4. Andrei, E.; *Compêndio de defensivos agrícolas: guia prático de produtos fitossanitários para uso agrícola*. 7 th ed., Organização Andrei: São Paulo, 2005.
5. Dombeck, T., Davis, D., Stine, J., Klarup, D.; *Environmental Pollution* **2004**, *129*, 267.
6. Biradar, D. P.; Rayburn, A. L.; *J. Environ. Qual.* **1995**, *24*, 1222.

7. Wu, M.; Quirindongo, M.; Sass, J.; Wetzler, A. *NRDC The Earth's Best Defense* **2010**, 1.
8. Bayramoglu, G.; *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, [88](#), 1843-1853.
9. Marcone, G. P. S.; Oliveira, Á. C.; Almeida, G.; Umbuzeiro, G. A.; Jardim, W. F.; *J. of Hazard. Mater* **2012**, 211-212, 436.
10. Freitas, A. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Maringá, Brasil, 2006.
11. Mukhopadhyay, M.; *Mechanics of Composite Materials and Structures*, University Press: Himayatnagar, 2004.
12. Martins, P. R.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Campinas, Brasil, 2000.
13. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L7802.htm, acessada em Abril 2015.
14. Braibante, M. E. F.; Zappe, J. A.; *Quim. Nova Esc.* **2012**, 34, 10.
15. Gonzáles-Rodríguez, R. M.; Rial-Otero, R.; Cancho-Grande, B.; Simal-Gándara, J.; *Food Chem.* **2008**, 107, 1342.
16. Rice, P. J.; Rice, M. P.; Arthur, E. L.; Barefoot, A. C.; *J. Agric. Food Chem.* **2007**, 55, 5367.
17. <http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/anvisa+portal/anvisa/sala+de+imprensa/menu++noticias+anos/2012+noticias/seminario+volta+a+discutir+mercado+de+agrototoxicos+em+2012>, acessada em Abril 2015.
18. Carneiro, F. F.; Pignati, W.; Rigotto, R. M.; Augusto, L. G. S.; Rizollo, A.; Muller, N. M.; Alexandre, V. P.; Friedrich, K.; Mello, M. S. C.; *Dossiê ABRASCO –Um Alerta Sobre os Impactos dos Agrotóxicos na Saúde*, ABRASCO: Rio de Janeiro, 2012.

19. <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/>, acessada em Abril 2015.
20. Rocha, A. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2011.
21. Baird, C.; *Química Ambiental*, 2 th ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.
22. Cavalheiros, D. F.; *Dissertação de Mestrado*, Escola de Engenharia de São Carlos - USP, Brasil, 1993.
23. http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia!/ut/p/c4/04_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hnd0cPE3MfAwMDMydnA093Uz8z00B_A3djM_2CbEdFANFW4Q0!/?1dmy&urile=wcm%3Apath%3A/anvisa+portal/anvisa/inicio/agrotoxicos+e+toxicologia/publicacao+agrotoxico+toxicologia/criterios+para+a+classificacao+toxicológica, acessada em Janeiro 2016.
24. http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/portaria_ibama_84_96_alteracoes.pdf, acessada em Abril 2015.
25. Roman, E. E.; Beckie, H.; Vargas, L.; Hall, L.; Rizzardi, M. A.; Wolf, T. M.; *Como funcionam os herbicidas da biologia à aplicação*, Passo Fundo: Gráfica Editora Berthier, 2007.
26. Ueta, J.; Shuhama, I. K.; Cerdeira, A. L.; *Revista Plantio Direto* **2001**, 24, 25-30.
27. <http://www.sindag.com.br/>, acessada em Abril 2015.
28. Zimdhal, R. L.; *Fundamentals of weed science*, CA: Academic Press, 1993.
29. Oliveira Júnior, R. S.; *Mecanismos de ação de herbicidas. Plantas daninhas e seu manejo*, Guaíba: Livraria e Editora Agropecuária, 2001.
30. Armas, E. D.; Monteiro, R. T. R.; Antunes, P. M.; Santos, M. A. P. F.; Camargo, P. B.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 1119.

31. Silva, D. R. O.; Avila, L. A.; Agostinetti, D.; Magro, T. D.; Oliveira, E.; Zanella, R.; Noldin, J. A.; *Ciência Rural* **2009**, *39*, 2383-2389.
32. Barcelos, H. T.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2013.
33. Souza, A. G. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil 2011.
34. Veiga, M. M.; Silva, D. M.; Veiga, L. B. E.; Faria, M. V. C.; *Caderno Saúde Pública* **2006**, *22*, 2391.
35. Silva, E.; Mendes, M. P.; Ribeiro, L.; Cerejeira, M. J.; *Exposure Assesment of Pesticides in a Shallow Groundwater of the Tagus Vulnerable Zone (Portugal): a Multivariate Statistical Approach (JCA)*, Springer Science..
36. Silva, E.; Batista, S.; Caetano, L.; Cerejeira, M. J.; Chaves, M.; Jacobsen, S.; *Integrated Approach for the Quality Assessment of Freshwater Resources in a Vineyard Area (South Portugal)*, Springer Science, 2010.
37. Ochi, B. C, Brito, V. F., Medeiros , M. A. C.; *Resumos Unicamp/Ceset*, Campinas, Brasil, 2006.
38. Lima, L. L.; Cunha, R. M.; Neto, A. S.; Freitas, L. M. C.; Pessoa, K. A. R.; Silva, G. M. M.; *Resumos VII CONNEPI*, Palmas, Brasil, 2012.
39. Vasconcelos, F. C. W.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Lavras, Brasil, 2007.
40. Christoffolet, P. J.; Overejo, R. F. L.; Carvalho, J. C.; *Aspectos de resistência de plantas daninhas a herbicidas*, 2 th ed., Campinas: Associação Brasileira de Ação à Resistência de Plantas aos Herbicidas, 2004.
41. Dores, E. F. G. de C.; De-Lamonica-Freire, E. M.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 27.

42. Silva, T. R.; Azevedo, D. A.; *Resumos Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Águas de Lindóia, Brasil, 2008.
43. Jablonowski, N. D.; Koppchen, S.; Hofmann, D.; Schaffer, A.; Burauel, P.; *Environ. Poll.* **2009**, *157*, 2126.
44. Sarmiento, S. M.; Miranda, J. T. G.; Nascimento, C. A.; Alfano, O. M.; Abreu, C. A. M.; *Resumos XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Natal, Brasil, 2002.
45. Ackerman, F.; *Int. J. Occup. Environ. Health* **2007**, *13*, 441.
46. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>, acessada em Abril 2014.
47. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>, acessada em Junho 2014.
48. García, M. A.; Santaefemia, M.; Melgar, M. J.; *Food Chem. Toxicol.* **2011**, *50*, 503.
49. Abass, K.; Lamsa, V.; Reponen, P.; Kubleck, J.; Honkakoski, P.; *Toxicology* **2012**, *294*, 17.
50. Munger, R.; Isacson, P.; Hu, S.; Burns, T.; Hanson, J.; Lynch, C. F.; *Environ. Health Perspect.* **1997**, *105*, 308.
51. Chevrier, C.; Limon, G.; Monfort, C.; Rouget, F.; Garlantézec, R.; Petit, C.; *Environ. Health Perspect.* **2011**, *119*, 1034.
52. Cragin, L. A.; Kesner, J. S.; Bachand, A. M.; Barr, D. B.; Meadows, J. W.; Krieg, E. F.; *Environ. Res.* **2011**, *111*, 1293.
53. Pereira, S. V.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2011.

54. Guedes, S. F.; Leitão, A. L.; Mendes, B.; *Resumos World Congress ISWA/APESB: Turning waste into ideas*, Lisboa, Portugal, 2009.
55. Teixeira, C. P. A. B.; Jardim, W. F.; *Caderno temático* **2004**, 3.
56. Lutterbeck, C. A.; Machado, Ê. L.; Kummerer, K.; *Chem.* **2014**, 120, 538.
57. Bolzon, L. B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2007.
58. Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **1998**, 21, 69.
59. Fujishima, A.; Honda, K.; *Nature* **1972**, 37, 238.
60. Velmurugan, R.; Swaminathan M.; *Energy Mater. Sol. Cells.* **2011**, 95, 942.
61. Pekakis P. A.; Xekoukoulotakis N. P.; Mantzavinos, D.; *Water Resources* **2006**, 40, 1276.
62. Ahmed, S.; Rasul, M. G.; Brown, R.; Hashib, M. A.; *J. Environ. Manage.* **2011**, 92, 311.
63. Dezotti, M.; *Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de controle ambiental em Efluentes Líquidos – Processos Oxidativos Avançados*, Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, RJ, 2003.
64. Esteves, A.; Oliveira, L. C. A.; Ramalho, T. C.; Gonçalves, M.; Anastacio, A. S.; Carvalho, H. W. P.; *Catal. Commun.* **2008**, 10, 330.
65. Oliveira, L. C. A.; Ramalho, T. C.; Gonçalves, M.; Guerreiro, M. C.; Fabris, J. D. *Appl. Catal. A*, **2007**, 316, 117.
66. Bernardes, A. A.; Bulhosa, M. C. S.; Gonçalves, F. F.; Oca, M. G. M.; Wolke, S. I.; *Quim. Nova* **2011**, 34, 1343.

67. Tangpasuthadol, V.; Pongchaisirikul, V.; Hoven, V. P.; *Carbohydr. Res.* **2003**, 338, 937.
68. Moura, C.; Muszinski, P.; Schmidt, C.; Almeida, J.; Pinto, L.; *Vetor* **2006**, 16, 37.
69. Guibal, E.; *Sep. Purif. Technol.* **2004**, 38, 43.
70. Justi, K. C.; Laranjeira, M. C. M.; Neves, A.; Mangrich, A. S.; Fávere, V. T.; *Polymer* **2004**, 45, 6285.
71. Pothakamury, U. R.; Barbosa-Canovas, G. V.; *Trends Food Sci. Technol.* **1995**, 6.
72. Ahmed, S.; Ahmad, M.; Ikram, S.; *J. Appl. Chem.* **2014**, 3, 493-503.

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de catalisadores nanoestruturados de TiO_2 , ZnO e TiO_2/ZnO para a degradação da atrazina em amostras aquosas e amostras suportadas em matriz polimérica, além de verificar a liberação controlada desse herbicida utilizando suporte polimérico.

CAPÍTULO I

DEGRADAÇÃO E LIBERAÇÃO CONTROLADA DE ATRAZINA SUPOSTADA EM BIOPOLÍMERO

RESUMO

A atrazina é um herbicida classificado como um agente tóxico, desregulador hormonal e agente carcinogênico, que vem sendo encontrado frequentemente no meio ambiente por todo o mundo. Nesse trabalho, foi feita a fotodegradação da atrazina em quitosana no intervalo de 0 a 100 minutos de irradiação, utilizando catalisadores de TiO_2 , ZnO e TiO_2/ZnO com o intuito de diminuir sua persistência. O potencial de ancoramento e a liberação de atrazina do biopolímero foram avaliados pela liberação controlada durante 56 dias e com os resultados obtidos neste trabalho evidenciou-se que a quitosana se mostrou um biopolímero aplicável em estudos de ancoramento e liberação controlada desse herbicida. A fotocatalise da atrazina na presença de quitosana mostrou que a degradação do herbicida ocorreu de forma menos significativa quando foram utilizados catalisadores nanoparticulados.

Palavras-chave: Atrazina, fotodegradação, liberação controlada, quitosana.

CHAPTER I

ATRAZINE SUPPORTED IN BIOPOLYMER DEGRADATION AND CONTROLLED RELEASE

ABSTRACT

Atrazine is a herbicide classified as a toxic agent, hormone disrupter and carcinogen, which has been often found in the environment around the world. In this work, the photodegradation of atrazine was performed in chitosan in the range from 0 to 100 minutes of irradiation, using catalysts TiO_2 , ZnO and TiO_2/ZnO in order to reduce its persistence. The potential for anchoring and the release of atrazine biopolymer for controlled release were evaluated for 56 days, and the results of this study revealed that the chitosan has proved to be an applicable biopolymer in anchoring studies and controlled release of this herbicide. The photocatalysis of atrazine in the presence of chitosan demonstrated that the herbicidal degradation occurred significantly less when using the catalyst nanoparticle.

Keywords: Atrazine, photodegradation, controlled release, chitosan

1. INTRODUÇÃO

O aumento da população implica a busca por uma agricultura altamente produtiva, fato diretamente ligado ao crescimento no uso de defensivos agrícolas.¹

Nesse sentido, torna-se cada vez mais importante o desenvolvimento de tecnologias de controle dessas substâncias no ambiente, visando ao aumento na sua eficiência, redução de custos de aplicação e minimização de impactos ambientais.²

A Atrazina (ATZ) é um herbicida triazínico, nomeado, segundo a IUPAC, como 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina, tem fórmula química $C_8H_{14}ClN_5$ e sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 1.

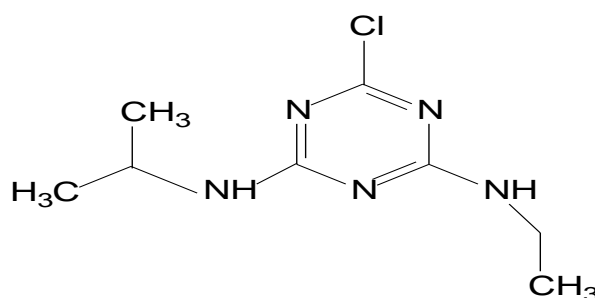


Figura 1. Fórmula estrutural da atrazina

A atrazina é um dos herbicidas mais utilizados no mundo, principalmente em países produtores de grãos, como Argentina, Estados Unidos e Brasil. Sua classificação se enquadra na de herbicida sistêmico, seletivo, utilizado no controle pré e pós-emergente de ervas daninhas, e sua utilização ocorre, principalmente, nas culturas de milho, cana-de-açúcar e soja.³

Esse agroquímico apresenta tempo de meia vida no solo que varia entre 1,5 mês e 5 anos e este elevado tempo de permanência no ambiente pode acarretar problemas ambientais, como contaminação dos recursos hídricos.⁴

A contaminação das águas pela atrazina pode ocorrer por lixiviação pela sua capacidade de sorção e adsorção em diferentes tipos de solos, estando vinculada a fatores ambientais e físico-químicos.^{5,6}

Diversas pesquisas, tanto no Brasil quanto no mundo, têm mostrado o potencial de contaminação da atrazina, tendo sido observado que as áreas mais afetadas, normalmente, se encontram próximas a regiões agrícolas. Análises de água feitas em poços, águas superficiais e água da chuva, por Moreira e colaboradores, em 2012, na cidade de Campo Verde-MT, apresentaram concentrações de atrazina de $18,96 \mu\text{g.L}^{-1}$,

0,25 a 9,33 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 0,21 a 75,43 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivamente.⁷ A presença desse herbicida no ambiente foi detectada em concentrações que superam, em mais de 3750%, o limite permitido de 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$, estabelecido pela legislação Conama 357/2005, que dispõe sobre padrões de qualidade da água.⁸

A EPA (United States Environmental Protection Agency) estabelece limite de concentração de 3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de atrazina em água para consumo humano, entretanto esta concentração pode oferecer riscos de 1 pessoa em cada 100.000 desenvolver câncer durante sua vida.⁹ De acordo com a Pesticide Action Network North America, a atrazina apresenta potencial carcinogênico e algumas pesquisas mostraram elevação no risco de câncer de mama e de próstata associado à sua exposição.¹⁰

Em função do alto tempo de persistência e dos riscos à saúde e ao meio ambiente, associados à atrazina, alguns estudos têm avaliado processos mais rápidos e eficientes para degradação deste herbicida.¹¹⁻¹⁴

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm sendo amplamente estudados e, atualmente, são reconhecidos como uma das alternativas mais eficazes para a degradação de substratos de relevância ambiental.¹⁵

Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea vem se destacando como processo de degradação. Esta tecnologia é baseada na irradiação de um catalisador, usualmente um semicondutor, que pode ser fotoexcitado e formar sítios redutores e oxidantes¹⁶, e entre os semicondutores que podem ser utilizados nos processos fotocatalíticos aplicados a efluentes líquidos, os óxidos metálicos têm sido muito investigados.

Os POAs são baseados na geração do radical hidroxila (OH^\cdot), que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes, em curtos espaços de tempos.¹⁷

O desenvolvimento de novos materiais tem o intuito de melhorar algumas propriedades desses semicondutores, tais como a estabilidade térmica e mecânica, resistência a solventes, bem como sua capacidade fotocatalítica.¹⁸

A quitosana é um biopolímero constituído pelos comônômeros $\beta(1\rightarrow4)$ -2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose e $\beta(1\rightarrow4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose. É obtida pela hidrólise alcalina da quitina e tem sido empregada como adsorvente de vários substratos de relevância ambiental, pois adsorve seletivamente íons de metais de transição e compostos orgânicos.¹⁹ A grande quantidade de grupos aminorreativos presentes na quitosana, associados às propriedades de adsorção, biodegradabilidade e

baixa toxicidade, fazem dela um bom material ancorante, que pode ser usado na degradação fotocatalítica e liberação controlada de agroquímicos.

Considerando os diversos problemas ambientais que podem ser causados pelo uso da atrazina, este estudo teve como objetivo avaliar a degradação e a liberação controlada da atrazina a partir de uma matriz de quitosana, em diferentes faixas de pH. As taxas de degradação e liberação foram medidas por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), e os resultados de liberação foram monitorados através de titulação condutimétrica e espectroscopia no infravermelho, com transformada de Fourier(FTIR).

2. METODOLOGIA

2.1 Materiais

Todos os reagentes utilizados neste trabalho tinham grau analítico puro, sendo eles: ácido acético glacial 99,8% (Dinâmica), metanol 99,8% (Alphatec), hidróxido de sódio 98% (Panreac), HCl 37% (VETEC), água destilada e deionizada, isopropóxido de titânio IV 97% (Sigma Aldrich), acetato de zinco 98% (VETEC), ácido cítrico 99% (VETEC), etilenoglicol 99,9% (VETEC), quitosana (Polymar), atrazina 99% (Sigma Aldrich).

2.2 Liberação Controlada

2.2.1 Produção de material adsorvente

O material adsorvente foi preparado pela dissolução de 5 g de quitosana em solução de ácido acético 5%. A mistura foi mantida sob agitação durante 24 horas, e a concentração obtida para a solução final foi de 2% de adsorvente.²⁰

2.2.2 Solução de atrazina

A solução de atrazina foi preparada para obter concentração final de 20 mg.L⁻¹, pela dissolução do padrão analítico do herbicida em metanol e água destilada.

2.2.3 Testes de liberação

Para determinar o efeito do pH durante a liberação controlada, as soluções de quitosana, previamente preparadas na concentração de 2% (adsorvente), tiveram os pHs ajustados para 1,0; 5,0 e 8,0, com ácido clorídrico concentrado e hidróxido de sódio (0,1 e 1 mol.⁻¹), respectivamente.

As taxas de adsorção e liberação foram determinadas misturando as soluções de adsorvente e atrazina. Esta solução permaneceu sob agitação por 24 horas para atingir o equilíbrio e, posteriormente, foi mantida em repouso sob condições de luz natural, em temperatura ambiente, por 56 dias. As leituras de absorbância foram feitas em espectrômetro Perkin Elmer Lambda 750 UV-vis/Nira, no comprimento de onda de 222 nm, a cada 7 dias.²¹

2.3 Preparação da resina precursora de titânio

Os catalisadores de óxido de titânio pelo método Pechini e Adams²² foram preparados através da obtenção de uma resina precursora de Titânio, obtida pela dissolução de ácido cítrico em etilenoglicol, sob agitação constante, a 65°C. Após a completa dissolução do ácido, a temperatura foi elevada a 90°C para a adição de uma solução de isopropóxido de titânio (em HCl 1:1) em uma proporção de 1:4:16 em mol de metal, ácido cítrico e etilenoglicol, respectivamente. Após a completa dissolução do $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, obteve-se a resina precursora de titânio.

2.4 Preparação da resina precursora de zinco

A preparação dos catalisadores de óxido de zinco pelo método Pechini e Adams²² foi feita utilizando uma resina precursora de zinco, obtida pela dissolução de ácido cítrico em etilenoglicol, sob agitação constante, a 65 °C. Após a dissolução do ácido, a temperatura foi elevada a 90 °C para que se adicionasse a solução de acetato de zinco (em HCl 1:1) em uma proporção de 1:4:16 em mol de metal, ácido cítrico e etilenoglicol, respectivamente. Após a completa dissolução do acetato de zinco, obteve-se a resina precursora de zinco.

2.5 Padronização das resinas

A padronização das resinas precursoras de titânio e zinco foi feita pelo método de gravimetria (em triplicata). Para tanto, uma alíquota de 1,0g de resina foi transferida para um cadinho de porcelana, previamente limpo e aferido. A resina foi calcinada utilizando uma rampa de aquecimento – aquecimento até 100°C por 60 minutos - seguido de aquecimento até 400 °C por 240 minutos, sendo, posteriormente, mantida a 100°C por tempo suficiente para que se obtivesse massa constante de resina. Considerando a massa obtida, foi calculada a quantidade de metal presente nas soluções precursoras.

2.6 Preparação dos catalisadores de dióxido de titânio e óxido de zinco

Os catalisadores preparados por Pechini²² foram utilizados na forma de pó ultrafino e para sua preparação foi adicionada ao cadinho uma quantidade conhecida da resina de titânio e da resina de zinco, adicionando-se, em seguida, uma quantidade conhecida de carbono (Vulcan XC 72) previamente tratado. Aplicou-se uma rampa de aquecimento de 250°C, que foi mantida por uma hora, tendo sido, na sequência, aplicada outra rampa de 400°C, mantida por mais uma hora, formando, assim, os catalisadores de TiO₂ e ZnO.

2.7 Catalisadores binários

Os catalisadores binários (TiO₂/ZnO) foram obtidos pela mistura de uma quantidade apropriada das resinas precursoras de titânio e zinco obtidas pelo método Pechini e Adams²² para obter a composição nominal Ti/Zn (70:30). Adicionou-se à mistura uma quantidade suficiente de carbono (Vulcan XC-72) previamente tratado, a fim de se obter uma mistura de catalisador carregado com 30% de metais. A mistura foi calcinada usando a seguinte rampa de aquecimento: aquecimento até 250°C, mantido por uma hora, seguido de aquecimento até 400°C, mantido por mais uma hora, formando, assim, o catalisador binário.

2.8 Fotocatálise

2.8.1 Solução atrazina/quitosana

A solução utilizada nos procedimentos de fotodegradação foi preparada pela mistura de 0,02 g de atrazina na solução de quitosana (0,1% v/v), tendo sido a concentração final de atrazina mantida em 20 mg.L⁻¹.

2.8.2 Fotodegradação

A fotodegradação foi feita em béquer de vidro, onde foram adicionados a solução de atrazina em quitosana e 20 mg de nanocatalisador (TiO₂, ZnO, TiO₂/ZnO). As soluções, contendo os diferentes catalisadores, foram dispostas a uma distância de 12 cm da fonte de luz em uma câmara de fotoradiação UV, equipada com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. Para efeito de comparação, também foi feita a fotodegradação de amostras contendo apenas a solução de atrazina em quitosana sem adição de catalisador (controle). A exposição à radiação ocorreu por tempo máximo de 100 minutos, e a cada 10 minutos, alíquotas foram coletadas pra análise da absorbância em espectrômetro Perkin Elmer Lambda 750 in UV-vis/Nira, com varredura entre os comprimentos de onda de 200 e 400 nm.

A Figura 2 mostra a câmara de fotorreação onde foram feitos os procedimentos de fotodegradação.



Figura 2. Câmara de fotorreação equipada com uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 Watts, um agitador magnético e coolers para resfriamento

2.9 Efeito do pH

2.9.1 Titulação Condutimétrica

O estudo do efeito do pH foi acompanhado por titulação condutimétrica através do seguinte procedimento experimental: as soluções de atrazina e quitosana foram adicionadas a um béquer, a mistura foi acidificada com HCl concentrado até atingir pH=2, permanecendo sob agitação por 24 horas. Após esse período, a titulação foi feita, utilizando uma solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, previamente padronizada. A titulação foi conduzida até a solução atingir pH=12, e a cada mudança de condutividade uma alíquota foi coletada para análise de espectroscopia de infravermelho (equipamento FTIR, Perkin Elmer Frontier em módulo UATR com 64 scans por segundo) na região entre 650 e 4000 cm⁻¹. Além disso, foram registrados os respectivos valores de pH, condutividade, temperatura e volume de NaOH adicionado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Teste de liberação controlada

A tecnologia de liberação controlada permite melhor aproveitamento do herbicida, aumentando sua durabilidade e prolongando seu efeito, o que evita a aplicação de quantidades excessivas de agroquímicos em áreas agrícolas e reduz a probabilidade de ocorrência de problemas ambientais relacionados à contaminação por estes produtos.

A Figura 3 apresenta a absorvância medida, em diferentes condições de pH, para os estudos de adsorção e liberação controlada do herbicida atrazina em solução de quitosana.

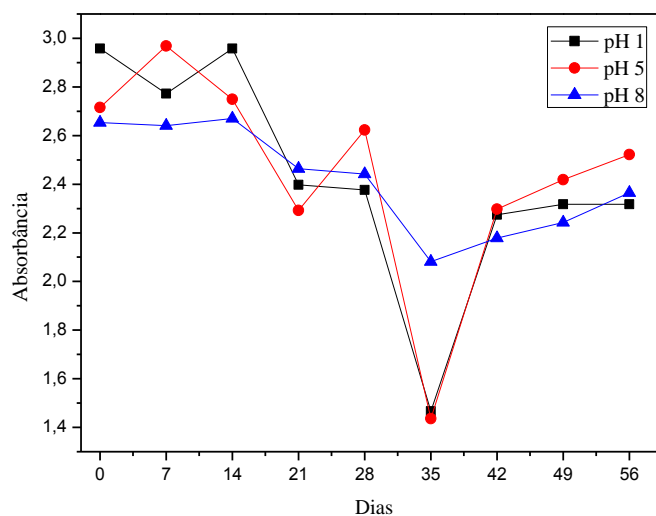


Figura 3. Valores de absorbância da atrazina, obtidos durante o período de 56 dias, em diferentes condições de pH, nos estudos de adsorção e liberação do herbicida na superfície da quitosana. (■) pH 1 (●) pH 5 e (▲) pH 8

Pela Figura 3, é possível observar que em pH 1 a adsorção se inicia a partir do sétimo dia; em pH 5, nesse mesmo período, ocorre a liberação da atrazina; e em pH 8, não se observa efeito significativo de adsorção ou liberação do herbicida da superfície da quitosana.

Segundo Kenawy (1998), é desejável que haja liberação rápida do herbicida, pois, nos períodos iniciais de aplicação, a maioria das ervas daninhas já está em processo de germinação.²³

Aos catorze dias em pH 1, observa-se liberação da atrazina da superfície do biopolímero. Isso pode ser explicado pelo fato de a quitosana, em pH baixo, apresentar alta densidade de cargas positivas pela protonação dos grupos amino. Isso acarreta repulsão das cargas positivas, presentes no meio ácido, reduzindo a resistência mecânica e química do biopolímero. Dessa forma, a liberação é facilitada pela maior difusão do ingrediente ativo.²⁴

No vigésimo primeiro dia, nas três condições de pHs analisadas, observa-se apenas a adsorção e, no vigésimo oitavo dia no pH 5, observa-se o efeito de liberação do herbicida. Em pH próximo à neutralidade, há equilíbrio entre as cargas do polímero, promovendo interação máxima entre os grupos ionizáveis, proporcionando maior estabilidade.²⁵ Com o aumento do pH do meio reacional, a protonação da quitosana

decrece, e a liberação do ingrediente ativo é menor, o que está consonante com os resultados observados neste trabalho.

Em trinta e cinco dias, em todos os pHs analisados houve adsorção máxima da atrazina na superfície da quitosana, sendo observada maior adsorção em pH 1. Nos períodos posteriores, observou-se apenas liberação do ingrediente ativo em todas as condições de pH.

Outro fato importante que pode ser observado na Figura 3, é que, durante o período de análise, o herbicida é liberado e reabsorvido na superfície do polímero em questão em todas as condições analisadas, o que é muito benéfico ao meio ambiente em razão de esta reabsorção retirar a atrazina do meio de aplicação e reduzir sua persistência.

3.2 Fotocatálise

A Figura 4 apresenta os espectros obtidos no estudo de fotodegradação da atrazina em solução de quitosana, na ausência de catalisador.

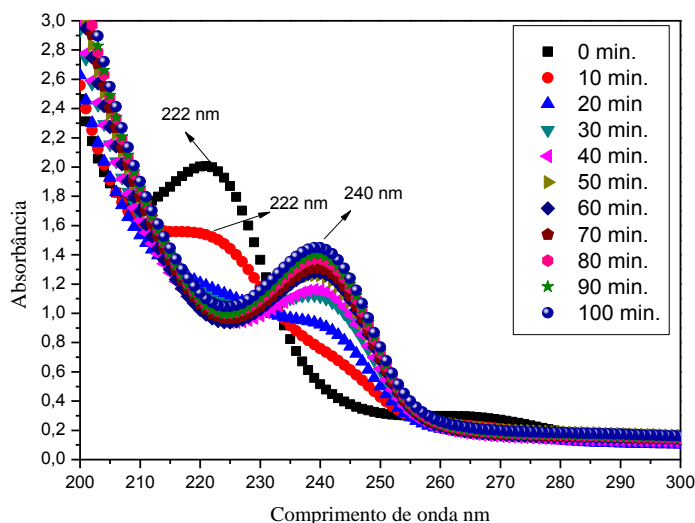


Figura 4. Espectro de absorvância na fotodegradação da atrazina em solução de quitosana (fotólise direta)

A Figura 4 mostra que a banda de absorvância característica da atrazina se encontra em comprimento de onda de 222 nm, o que está de acordo com a literatura.²⁶ Após 10 minutos de reação, são observados redução considerável na banda de absorção

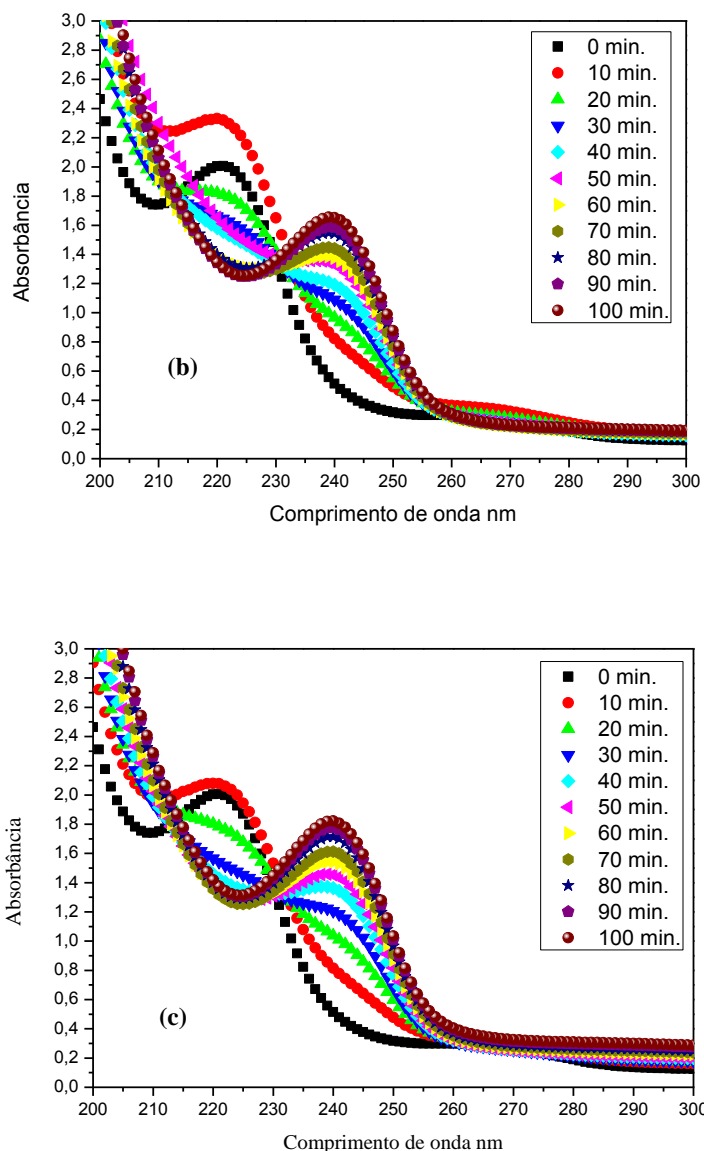


Figura 5. Curvas de fotodegradação da atrazina: a) com TiO_2 b), com ZnO e c) com TiO_2/ZnO

Os três tratamentos catalíticos, na presença de quitosana, comparados com a fotólise direta, mostraram maior absorvância na região de 222 nm, em todos os tempos de irradiação. A absorvância da atrazina por fotólise direta, após 10 minutos de reação, foi de 1,52 versus 2,10; 2,30 e 2,06 para amostras contendo TiO_2 , ZnO e TiO_2/ZnO , respectivamente; após 100 minutos, a absorvância encontrada foi de 1,43; 1,28 e 1,35, respectivamente, para as amostras com catalisadores e 1,07 para fotólise direta.

Isto deve estar relacionado a interações físicas entre a quitosana e os nanocatalisadores que interferem na fotodegradação do herbicida, o que proporciona menor intensidade de quebra das ligações da molécula do pesticida.

Os processos de degradação da atrazina utilizados neste trabalho mostraram que, tanto na fotólise direta, quanto na utilização de fotocatalisadores nanoparticulados, há surgimento de um pico de absorvância máxima em 240 nm, relacionado ao composto hidroxiatrazina. Deste modo, a via de degradação mais provável, que leva à formação deste composto, é representada na Figura 6.

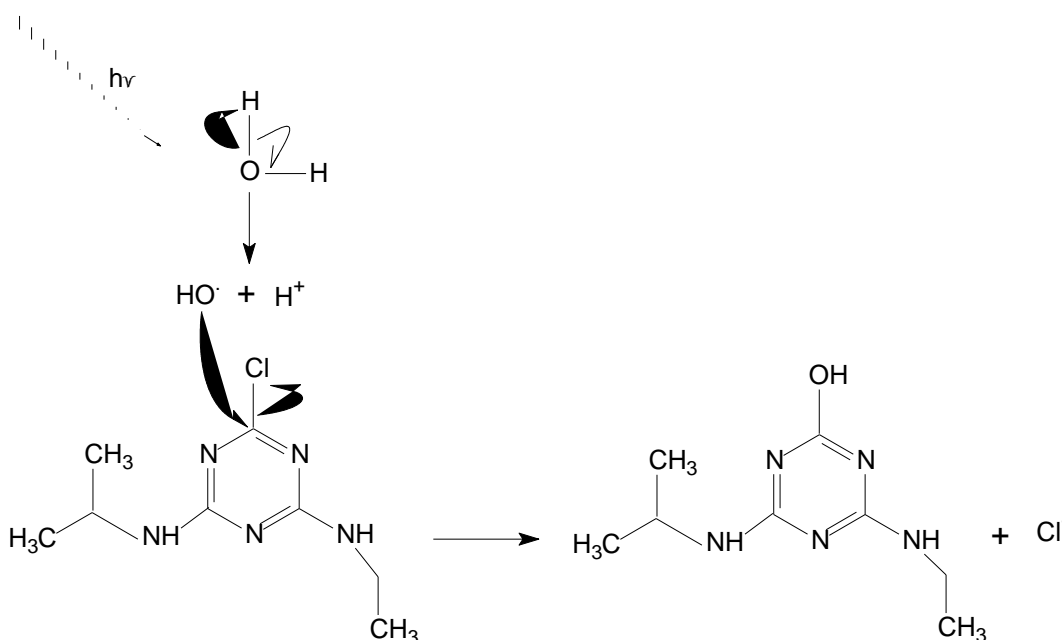


Figura 6. Via de degradação da atrazina com formação de hidroxiatrazina, pela hidroxilação do carbono halogenado

Dessa forma, é possível constatar que a degradação da atrazina na presença de quitosana e dos nanocatalisadores não apresentou resultados satisfatórios, já que apenas com quitosana foram observados melhores resultados de degradação, e a formação da hidroxiatrazina mostra que não houve a total mineralização do agente poluente.

Uma curva de calibração da concentração de atrazina na presença de quitosana foi construída pelos valores de absorvância na região do UV-Vis no comprimento de onda fixo em 222 nm. Com base nos dados obtidos, traçou-se uma curva de regressão linear, Figura 7, onde foram obtidos valor de $R^2 = 0,9976$ e equação da reta $y = 8,9648x - 2,17305$. As concentrações foram determinadas em partes por milhão (ppm) de atrazina para todo o período de fotodegradação.

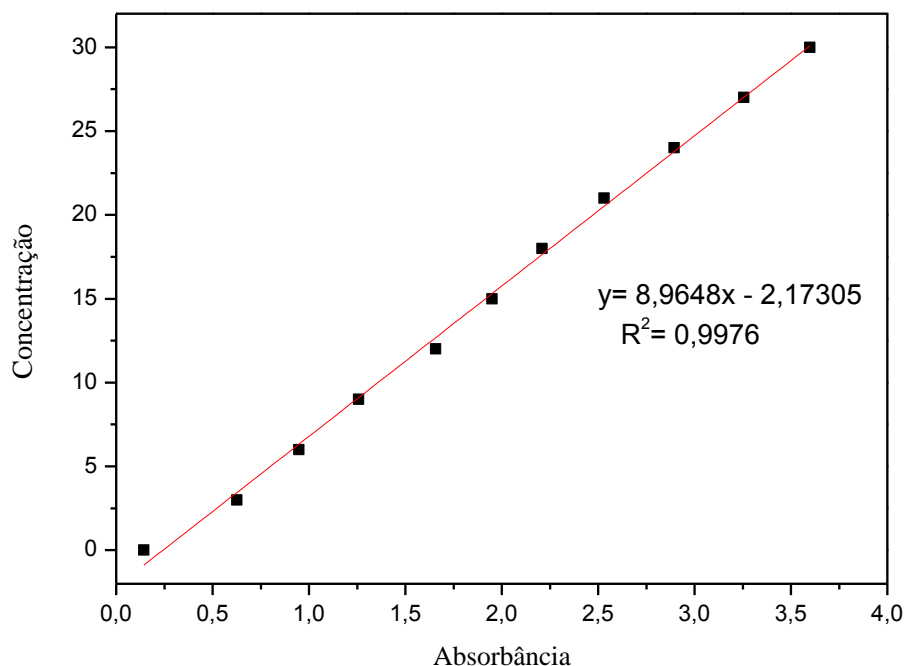


Figura 7. Curva de calibração com regressão linear para a atrazina em presença de quitosana

Os valores de absorbância obtidos na fotodegradação, Figuras 4 e 5, foram utilizados para estimar as concentrações da atrazina em quitosana no decorrer da degradação, tendo sido utilizadas a equação da reta e a absorbância no comprimento de onda de 222 nm. Assim, a concentração da atrazina foi calculada, e os resultados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores calculados para a concentração da atrazina (ppm), no decorrer da degradação, na presença de quitosana.

Tempo	Fotólise	TiO ₂	ZnO	TiO ₂ /ZnO
0	15,73	15,73	15,73	15,73
10	11,48	16,63	18,42	16,30
20	8,32	13,37	13,91	13,63
30	7,68	11,18	12,4	11,43
40	6,58	9,76	11,56	10,41
50	7,30	9,59	11,92	9,76
60	6,48	9,36	9,90	9,48
70	6,78	9,79	9,56	9,38
80	7,11	9,97	9,84	9,72
90	7,02	10,72	9,30	9,84
100	7,45	10,64	9,33	9,9

Na fotodegradação da atrazina na presença de quitosana, foram utilizados nanocatalisadores de TiO_2 , ZnO e TiO_2/ZnO na concentração de 20 mg.L^{-1} , para comparação da influência do catalisador utilizado na degradação da molécula do herbicida. Entre os catalisadores utilizados, o que apresentou menor concentração de atrazina após 100 minutos de reação foi o catalisador de zinco, com obtenção de concentração de 9,33 ppm de atrazina, entretanto observa-se que a fotólise sem a utilização de catalisador apresentou concentração de 7,45 ppm após o mesmo tempo de reação, reforçando que a presença dos catalisadores não trouxe benefícios quantitativos relacionados ao processo de fotodegradação.

3.3 Estudo da influência do pH sobre a adsorção

O pH é uma variável que promove grande influência no decurso da adsorção e dessorção da molécula da atrazina (material ancorado) na superfície da quitosana (material ancorante), tendo sido esta influência analisada pelas alterações de condutividade observadas ao variar o pH do meio pela titulação com hidróxido de sódio.

A Figura 8 apresenta o resultado gráfico da variação do pH e da condutividade, a partir do volume de NaOH adicionado na solução de atrazina/quitosana.

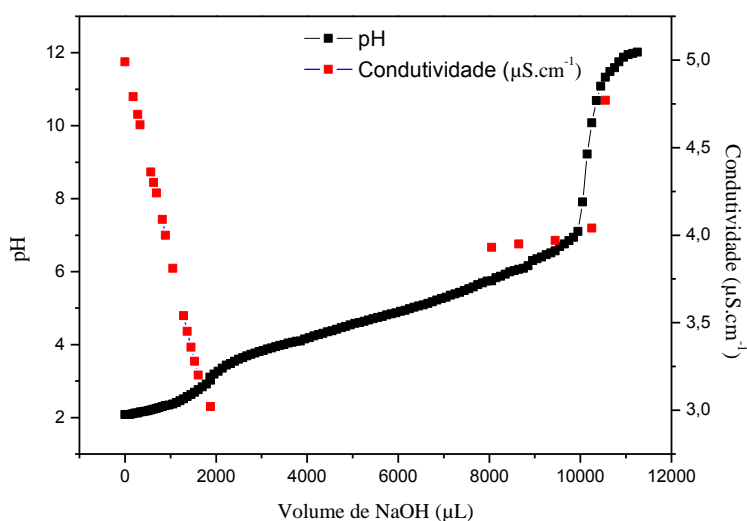


Figura 8. Curvas de titulação condutimétrica, pH/condutividade versus volume de NaOH

A diminuição da condutividade da solução, ainda em pH ácido, é observada e pode ser explicada pelo fato de o H^+ da solução estar sendo consumido pelo OH^- liberado pela base adicionada. Porém, na faixa de pH entre 4 e 5, há aumento significativo da condutividade, que deve ocorrer pela liberação da molécula do herbicida da superfície do biopolímero.

Durante o processo de mudança de pH na titulação condutimétrica, cargas positivas superficiais excedentes, situadas na superfície do polímero, promovem a protonação da molécula de atrazina, com o mecanismo apresentado na Figura 9 (a). Esta interação é considerada direta e forte entre as espécies negativas nos grupos NHx , havendo uma competição entre o herbicida e os íons H^+ pelos sítios ativos da quitosana. Na região em que existem sítios com polaridades distintas (H^+ e OH^-), por haver competição entre atração e repulsão de cargas, a interação se torna fraca (Figura 9 b).

Nas interações em pH mais elevado, as cargas negativas excedentes promovem a desprotonação dos materiais ancorantes e, por consequência, é gerada repulsão entre a espécie ancorante e a espécie ancorada. No decorrer da titulação condutimétrica, após o meio ter se tornado básico, foi possível observar a formação de coágulos de quitosana, o que evidencia a desprotonação da matriz, permitindo a degradação do herbicida, que está menos protegido pelo biopolímero.

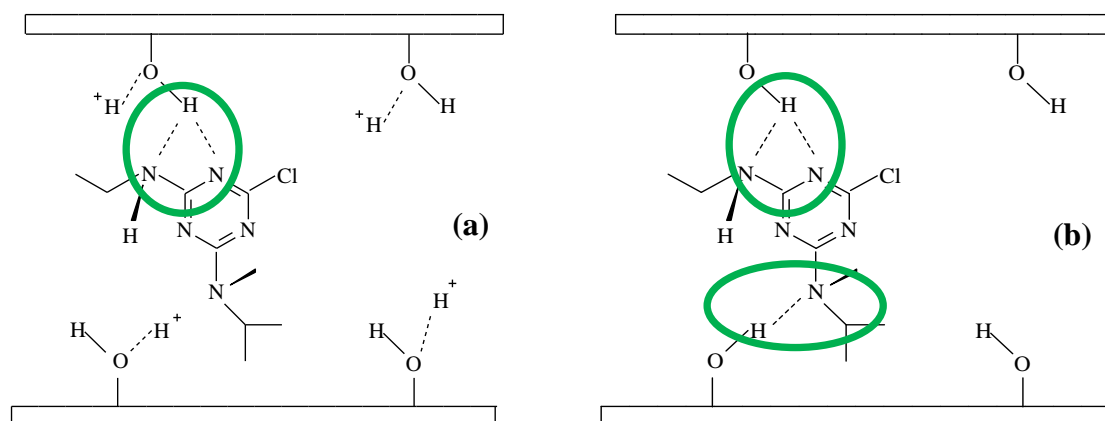


Figura 9. Esquema de interação da atrazina em pH: (a) 1, (b) 5²⁸

3.4 Espectros de Infravermelho

A Figura 10 apresenta o espectro do padrão de atrazina obtido por espectroscopia de infravermelho.

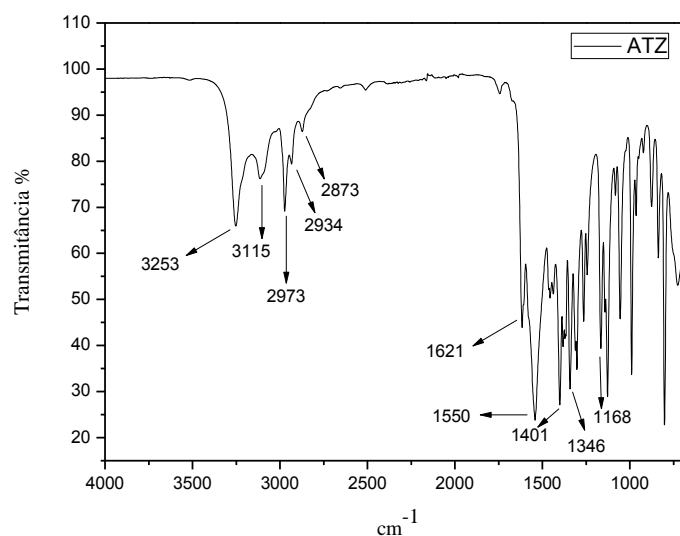


Figura 10. Espectro de infravermelho da atrazina padrão analítico

É possível analisar pelo espectro, conforme a literatura, que as bandas se correlacionam a estiramentos específicos das moléculas. Dessa forma, a banda em 3253 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação N-H e as bandas em 3115 , 2973 , 2934 e 2873 cm^{-1} correspondem aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H de grupos metila ($-\text{CH}_3$) e metileno ($-\text{CH}_2$). Já em 1621 cm^{-1} , observa-se uma banda característica de deformações angulares no plano da ligação N-H, enquanto a banda em 1550 cm^{-1} corresponde ao estiramento C=N, característico de anéis triazínicos. As bandas em 1401 e 1346 cm^{-1} são características de deformações angulares de ligações C-H de metilas terminais, sendo a banda em 1168 cm^{-1} referente aos estiramentos de ligações C-N de grupos aromáticos e alifáticos.^{28,30}

A Figura 11 mostra o espectro de infravermelho da solução de quitosana e se observa presença da banda na região de 3400 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento OH de hidroxilas, que aparece sobreposta à banda de estiramento N-H, 2885 cm^{-1} atribuída ao estiramento C-H, 1655 , correspondente ao estiramento C=O da amida I, 1590 cm^{-1} , banda atribuída à deformação NH_2 , 1370 cm^{-1} , referente à deformação angular simétrica de CH_3 , e a banda em 1060 cm^{-1} se origina do estiramento vibracional C-O.

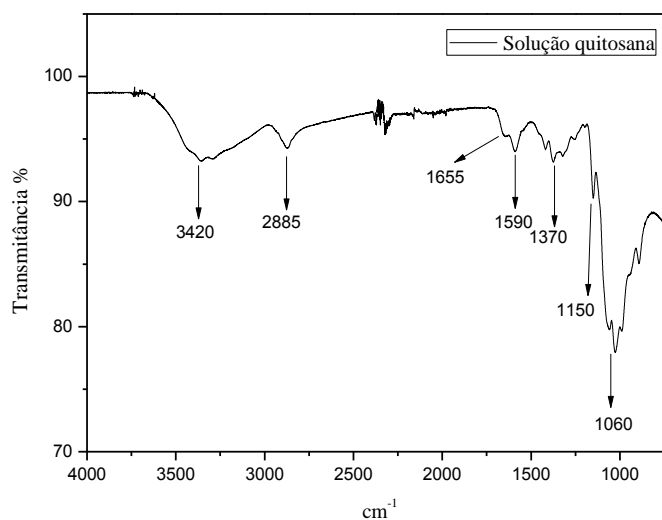


Figura 11. Espectro de infravermelho da solução de quitosana

Após a identificação das bandas características de todos os compostos que fazem parte da solução usada na titulação condutimétrica, foi possível determinar as características e comportamentos das interações e liberação controlada do herbicida atrazina com o biopolímero quitosana.

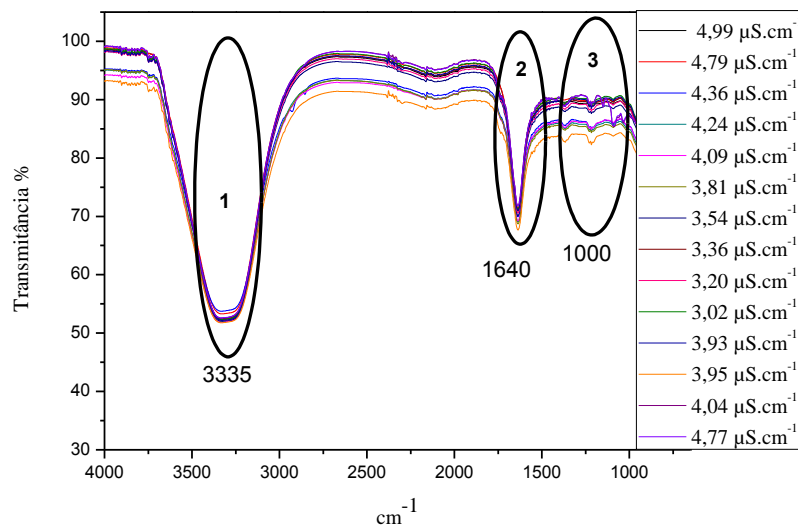


Figura 12. Espectros de infravermelho dos pontos de variação da condutividade

Com base nas análises de infravermelho feitas com as alíquotas coletadas durante a titulação condutimétrica, Figura 12, e de análises dos espectros individuais dos compostos atrazina e quitosana, é possível perceber um deslocamento das bandas

observadas em picos característicos nas regiões de 3300, 1600 e 1000 cm^{-1} , resultantes da interação da atrazina com a quitosana. Além disso, essas bandas sofrem aumento e diminuição na intensidade, pelas interações ocorridas na superfície do polímero e as cargas do herbicida, com os pontos que apresentam as maiores intensidades relacionadas a liberação da atrazina da superfície do biopolímero tendo como resultado o aumento da condutividade da solução.

4. CONCLUSÃO

Pelos resultados obtidos neste trabalho, a quitosana mostra ser um biopolímero aplicável em estudos de ancoramento e liberação controlada de atrazina. Foi constatado que o herbicida apresentou readsorção na superfície da quitosana durante o período de análise, o que traz extremo benefício ao meio ambiente pela retirada da atrazina do meio de aplicação e pela redução da persistência do herbicida.

A eficiência da liberação controlada foi também evidenciada, entre pH 4 e 5, pelos dados de espectroscopia de infravermelho das alíquotas coletadas na titulação condutimétrica, que mostram a eficiência ancorante da quitosana usada como material para liberação controlada de atrazina.

A presença de nanocatalisadores de TiO_2 , ZnO e TiO_2/ZnO nos processos de fotocatalise heterogênea não teve eficácia no processo de degradação da atrazina em presença de quitosana em decorrência, principalmente, das interações quitosana-catalisador, que inibiram a ativação dos mesmos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Rabello, W. S.; Monnerat, P. H.; Campanharo, M.; Espindula, M. C.; Ribeiro, G.; *Rev. Bras. Herb.* **2012**, *11*, 204.
2. Giacomazzi, S.; Cochet, N.; *Chemosphere* **2004**, *56*, 1021.
3. Ochi, B. C; Brito, V. F.; Medeiros, M. A. C.; *UNICAMP/CESET* **2006**.
4. http://www.cnpdia.embrapa.br/publicacoes/CT14_96.pdf, acessada em novembro 2015.

5. Correia, F. V.; Langenbach, T.; Campos, T. M.; *Revista Brasileira de Ciências do Solo* **2010**, *34*, 525.
6. Arias-Estévez, M.; López-Periago, E.; Martínez-Carballo, E.; Simal-Gándara, J.; Mejuto, J. C.; García-Río, L.; *Agric., Ecosyst. Environ.* **2008**, *123*, 247.
7. Moreira, J. C.; Peres, F.; Simões, A. C.; Pignati, W. A.; Dores, E. C.; Vieira, S. N.; Strüssmann, C.; Mott, T.; *Ciência & Saúde Coletiva* **2012**, *17*, 1557.
8. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>, acessada em outubro 2015.
9. Costa, L. L. F.; Sant'ana, E. S.; Suchara, E. A.; Benato, V. S.; Carasek, E.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 79.
10. <http://www.panna.org/resources/publication-report/syngenta-atrazine>, acessada em dezembro 2015.
11. Zhang, Y.; Han, C.; Nadagouda, M. N.; Dionysiou, D. D.; *Appl. Catal., B* **2015**, *168*, 550.
12. Zhang, C.; Mingzhu, L.; Xu, X.; Na, L.; *J. Hazard. Mater.* **2015**, *287*, 1.
13. Gang, X.; Yao, J.; Tang, L.; Yang, X.; Zheng, M.; Wang, H.; Wu, M.; *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* **2015**, *275*, 374.
14. Ji, Y.; Dong, C.; Kong, D.; Lu, J.; *J. Hazard. Mater* **2015**, *285*, 491.
15. Rodrigues, M. B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2001.
16. Moraes, J. L.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2005.
17. Teixeira, C. P. A. B.; Jardim, W. F.; *Caderno Temático Unicamp* **2004**, *3*.

18. Vargas, V. M. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil, 2015.
19. Juang, R. S.; Tseng, R. L.; Wu, F. C.; Lee, S. H. *Journal Chemical Technology Biotechnology* **1997**, *70*, 391.
20. Prado, A. G. S.; Pescara, I. C.; Andrade, R. D. A.; Honorato, F. N.; Almeida, C. M.; *Analytica* **2010**, *44*, 62.
21. Fernández-Pérez, M.; Flores-Cespedes, F.; Gonzáles-Prada, E.; Villafranca-Sanchez, M.; Perez-Garcia, S.; Garrido-Herrera, F. J.; *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2004**, *52*, 3888.
22. Pechini, M. P.; Adams; *N. United States Patent*, 3330697, **1967**.
23. KENAWY, E.; *React. Funct. Polym.* **1998**, *36*, 31.
24. Gonçalves, V. L.; Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. T. Pedrosa, R. C.; *Polímeros: Ciência e tecnologia* **2005**, *15*, 6.
25. Mendes, A. A.; Oliveira, P. C.; Castro, H. F.; Giordano, R. L. C.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 831.
26. Ávila, L. G.; Leite, S. B.; Dick, D. P.; Pohlmann, A. R.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1727.
27. Moreira, A. J.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Alfenas, Brasil, 2014.
28. MOURA, A. O.; *Dissertação Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2008.
29. Silvesrtein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.; *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 6th ed., LTC: Rio de Janeiro, 2010.

30. Pavia, D. L.; Kriz, G. S.; Lampman, G. M.; Vyvyan, J. R.; *Introdução à espectroscopia*, 1th ed., Cengage Learning: São Paulo, 2010.

CAPÍTULO II

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ATRAZINA NA PRESENÇA DE CATALISADORES NANOPARTICULADOS

RESUMO

A atrazina é um herbicida persistente, e diversos estudos têm detectado sua presença em fontes de água de consumo humano. Foi investigada, nesse trabalho, a degradação fotocatalítica de atrazina em solução aquosa, utilizando catalisadores de TiO_2 , ZnO e TiO_2/ZnO . Os catalisadores foram sintetizados pelo método Pechini e caracterizados por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O processo foi monitorado usando espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os catalisadores preparados foram utilizados na forma de pó ultrafino e sua caracterização mostrou tamanhos de partícula da ordem de nanômetros. Foi constatada redução da absorbância da atrazina após irradiação das amostras na presença dos catalisadores, e as análises de CLAE apresentaram redução significativa deste herbicida e formação de outros compostos como subprodutos da degradação. A utilização do catalisador de ZnO foi mais eficaz na degradação da molécula de atrazina em comparação com outras nanopartículas.

Palavras-chave: Atrazina, degradação, fotocatalise.

CHAPTER II

ATRAZINE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION IN NANOPARTICLES CATALYSTS PRESENCE

ABSTRACT

Atrazine is a persistent herbicide, and several studies have detected its presence in drinking water sources. In this work, the atrazine photocatalytic degradation was investigated in aqueous solution using TiO_2 , ZnO and TiO_2/ZnO catalysts. The catalysts were synthesized by Pechini's method and characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The process was monitored using absorption spectroscopy in ultraviolet and visible (UV-Vis) region and high performance liquid chromatography (HPLC). The prepared catalysts were used under ultrafine powder form and its characterization showed nanometer order particle sizes. Atrazine absorbance decrease was observed after samples irradiation in catalysts presence and HPLC analysis showed a significant herbicide reduction and other compounds formation as degradation products. The ZnO catalyst use was more effective in atrazine molecule degradation compared to the other nanoparticles.

Keywords: Atrazine, degradation, photocatalysis.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, observa-se aumento gradativo na utilização de pesticidas em diversos setores. O Brasil é o país que lidera o comércio mundial de agrotóxicos e, nos últimos dez anos, a demanda por estes produtos no mercado interno teve uma elevação de 190%, enquanto no mercado mundial o aumento foi de 90%. Em 2012, as plantações brasileiras consumiram, aproximadamente, U\$\$ 7,3 bilhões em agrotóxicos, o que equivale a 19 % do mercado global.¹

Esse aumento exacerbado no consumo de pesticidas, juntamente com o descuido nos processos de aplicação, oferece riscos ambientais que podem promover a contaminação de solos, de águas superficiais e subterrâneas e do ar.²

A presença de contaminantes na água pode causar graves problemas crônicos à saúde e, dependendo da sua toxicidade e da ocorrência de exposição aguda, também podem ser observados distúrbios em curto prazo, como intoxicações e morte. Os efeitos crônicos podem ocorrer meses, anos ou até décadas após a exposição, manifestando-se sob várias formas, como cânceres, malformações congênitas, distúrbios endócrinos e neurológicos, entre outros.³

Um herbicida muito utilizado nas culturas de milho, soja e cana-de-açúcar, que vem sendo comumente detectado em águas superficiais, é a atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina). Este herbicida apresenta solubilidade em solução aquosa de 33 mg.L⁻¹ a 27° C e tem tempo de meia-vida no solo que varia de 4 a 57 anos e, em águas superficiais, de até 1 ano. Entretanto, um dos grandes problemas associados à atrazina é o fato de apresentar baixa adsorção e ser bastante estável em baixas temperaturas, o que lhe fornece mobilidade e alta capacidade de lixiviação, podendo, assim, atingir diversas fontes de água.⁴

Os limites máximos estabelecidos para detecção de atrazina em águas de consumo são de 3,0 µ.L⁻¹ nos EUA⁵; de 0,1 µ.L⁻¹ na União Europeia⁶; e de 2,0 µ.L⁻¹ no Brasil.⁷ Na Europa, a detecção deste pesticida em águas de consumo humano em níveis superiores ao limite máximo estabelecido fez com que sua utilização fosse proibida em alguns países e, após uma reavaliação dos seus riscos ecotoxicológicos, a União Europeia revogou a autorização de formulações que contêm este composto como princípio ativo.⁸ Esta proibição ocorreu, principalmente, pelo risco iminente de contaminação de águas com atrazina e seus subprodutos de degradação, em concentrações superiores a 0,1 µ.L⁻¹.

A constante presença de pesticidas nas águas de consumo, principalmente em regiões essencialmente agrícolas, é de extrema gravidade em razão de os processos utilizados nas estações de tratamento de água serem ineficientes na remoção desses micropoluentes.⁹

Tendo em conta essa limitação, novos métodos de tratamento vêm sendo investigados, e processos oxidativos avançados (POAs) têm apresentado destaque, alcançando resultados promissores na degradação de diversos micropoluentes, em especial, diferentes tipos de pesticidas.^{9,10}

Os POAs são baseados na geração do radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes, em espaços de tempo relativamente curtos.¹¹

Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea tem despertado especial atenção, principalmente, em função da utilização de catalisadores provenientes de óxidos de metais semicondutores, que são irradiados promovendo a quebra de moléculas de poluentes orgânicos, como, por exemplo, corantes de indústrias têxteis em água. O desenvolvimento dessa tecnologia se deu, especialmente, pelo uso de óxido de titânio anatase como catalisador. Este material apresenta energia de band gap de 3,2 V, um dos maiores entre os semicondutores, e características que o tornam um bom material para estudo nesta área.¹²

O propósito deste trabalho foi avaliar a aplicabilidade de materiais nanométricos de TiO_2 , ZnO e TiO_2/ZnO , preparados pelo método Pechini e Adams,¹³ na fotodegradação do herbicida atrazina, que tem sido caracterizado como um composto de elevada toxicidade ao ecossistema.

2. METODOLOGIA

2.1 Materiais

Todos os componentes deste experimento foram de grau analítico puro, tendo sido utilizados metanol 99,8% (Alphatec), HCl 37% (VETEC), água destilada e deionizada, isopropóxido de titânio IV 97% (Sigma Aldrich), acetato de zinco 98% (VETEC), ácido cítrico 99% (VETEC), etilenoglicol 99,9% (VETEC), atrazina 99% (Sigma Aldrich) e acetonitrila 99,9%.

2.2 Preparação das resinas poliméricas

Os catalisadores de TiO_2 , ZnO e TiO_2/ZnO foram preparados pelo método Pechini e Adams¹³, através da obtenção de resinas precursoras de titânio e zinco, seguindo os procedimentos descritos a seguir:

- Preparação da resina de titânio: a resina precursora de Titânio foi preparada pela dissolução de ácido cítrico em etilenoglicol, sob agitação constante, a 65 °C. Após a completa dissolução do ácido, a temperatura foi elevada a 90 °C para a adição de uma solução de isopropóxido de titânio (em HCl 1:1) em uma proporção de 1:4:16 em mol de metal, ácido cítrico e etilenoglicol, respectivamente. Após completa dissolução do $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, foi obtida a resina precursora de Titânio.
- Preparação da resina de zinco: a formação da resina precursora de zinco foi obtida pelo mesmo procedimento descrito para obtenção da resina de titânio, entretanto, neste caso, foi utilizado o acetato de zinco como fonte deste metal.

2.3 Padronização das resinas

A padronização das resinas precursoras de titânio e zinco foi feita pelo método de gravimetria (em triplicata). Para tanto, uma alíquota de 1,0g de resina foi transferida para um cadinho de porcelana, previamente limpo e aferido. A resina foi calcinada utilizando uma rampa de aquecimento - aquecimento até 100 °C por 60 minutos - seguido de aquecimento até 400 °C por 240 minutos, tendo sido, posteriormente, mantida a 100 °C por tempo suficiente para que se obtivesse massa constante de resina. Com base na massa obtida, foi calculada a quantidade de metal presente nas soluções precursoras.

2.4 Preparação dos catalisadores de dióxido de titânio e óxido de zinco

Os catalisadores preparados por Pechini foram utilizados na forma de pó ultrafino, e para sua preparação, foram adicionadas ao cadinho uma quantidade conhecida de resina de titânio e de resina de zinco e, na sequência, uma quantidade conhecida de carbono (Vulcan XC 72) previamente tratado. Foram aplicadas uma rampa de aquecimento de 250 °C, que foi mantida por uma hora e, na sequência, outra rampa de 400 °C, mantida por mais uma hora, formando, assim, os catalisadores.

2.5 Catalisadores binários

Os catalisadores binários foram preparados pela mistura de uma quantidade apropriada das resinas precursoras de titânio e zinco obtidas pelo método Pechini para ter composição nominal Ti/Zn (70:30). Adicionou-se à mistura uma quantidade suficiente de carbono (Vulcan XC-72) previamente tratado, a fim de obter uma mistura de catalisador carregado com 30% de metais. A mistura foi calcinada usando a seguinte rampa de aquecimento: aquecimento até 250°C, mantido por uma hora, seguido de aquecimento até 400°C, mantido por mais uma hora, formando, assim, o catalisador binário.

2.6 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para as análises de DRX, foi utilizado um difratômetro *Bruker D8 Discover* com radiação monocromática de tubo anódico de cobre, acoplado a um monocromador *Johansson* para $K\alpha_1$, operando em 40KV e 40mA, configuração Bragg-Brentano θ - 2θ , detector unidimensional *Lynxeye*, intervalo de 2θ de 20 a 85°, com passo de 0,02°. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante a medida.

Os dados obtidos foram refinados quanto aos parâmetros estruturais, tendo sido possível, assim, identificar a fase presente nas amostras. O tamanho de cristalito foi determinado, para as famílias dos planos cristalográficos $\{hkl\}$, usando a Equação de Scherrer (Equação 1).¹⁴

$$D_{hkl} = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Em que D_{hkl} é o tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada (1,54 Å), β é a largura a meia altura do pico e θ , o ângulo de difração.

Para as análises de MEV, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura marca Jeol, modelo JSM-IT300, do Laboratório de Microscopia do Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação de Goiás (CRTI - GO) e as micrografias foram obtidas com aproximação de 2000 x e 30000x.

2.7 Fotocatálise

2.7.1 Solução de atrazina

A solução de atrazina foi preparada para obter concentração final de 20 mg.L⁻¹ pela dissolução do padrão analítico do herbicida em metanol e água destilada.

2.7.2 Fotodegradação

A fotodegradação foi feita em béquer de vidro, onde foram adicionados solução de atrazina e 20 mg de nanocatalisador (TiO₂, ZnO, TiO₂/ZnO). As soluções contendo os diferentes catalisadores foram dispostas a uma distância de 12 cm da fonte de luz em uma câmara de fotorradiação ultravioleta (UV), Figura 1, equipada com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. Para efeito de comparação, também foi feita a fotodegradação de amostras contendo apenas solução de atrazina sem adição de catalisador (controle). A exposição à radiação ocorreu por tempo máximo de 100 minutos e, a cada 10 minutos, foram coletadas alíquotas para análise de absorbância.

A Figura 1 mostra a câmara de fotorreação onde foram feitos os procedimentos de fotodegradação.



Figura 1. Câmara de fotorreação equipada com uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 Watts, um agitador magnético e coolers para resfriamento

2.7.3 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

As alíquotas coletadas durante a fotodegradação foram analisadas em espectrômetro Perkin Elmer Lambda 750 in UV-Vis/Nira, com varredura de 200 a 400

nm, disponível na Central Analítica do IF Goiano – Rio Verde, Goiás. Foram usadas cubetas de quartzo, com caminho óptico de 1 cm, para aquisição dos espectros.

2.7.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

As amostras foram analisadas em um cromatógrafo a líquido do Laboratório de Cromatografia e Espectrometria de Massas (LaCEM) do IQ – UFG, modelo 1220 Infinity LC System, da empresa Agilent Technologies, equipado com um detector UV-vis e coluna analítica Eclipse C18 (150 mm x 4,6 um, 5 micra) Agilent Technologies, EUA.

A fase móvel consistiu de um gradiente de acetonitrila:água e foi iniciada com 80:20 v/v e um fluxo de 1,4 mL.min⁻¹, após 5 minutos 60:40 v/v fluxo de 2,0 mL.min⁻¹, após 10 minutos 50:50 v/v, mantendo o fluxo de 2,0 mL.min⁻¹ até o término da análise (14 minutos). O volume de injeção foi de 20 µL e a detecção foi feita em 320 nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos catalisadores

3.1.1 Difração de raios-X

A Figura 2 apresenta o difratograma obtido para a amostra de catalisador de TiO₂ preparada pelo método Pechini.

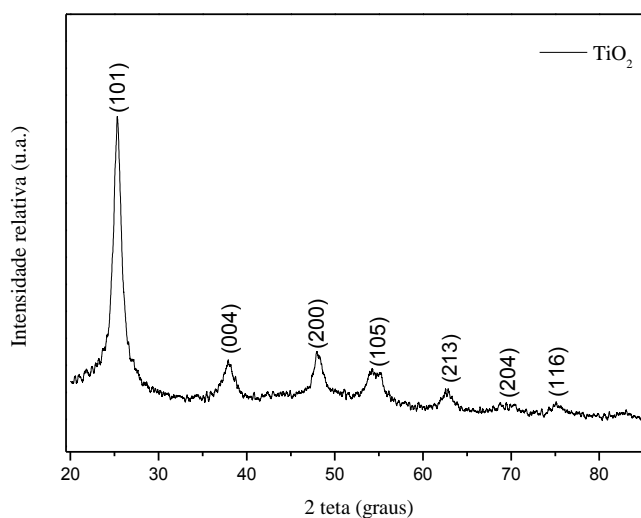


Figura 2. Difratograma do catalisador de TiO₂ preparado pelo método Pechini

Este processo de caracterização visou a avaliar a eficiência da etapa de síntese dos semicondutores (fotocatalisadores) e a estrutura da fase obtida, a qual influencia, significativamente, o processo de fotocatalise.

A identificação da fase cristalina obtida por DRX foi feita por comparação do difratograma das amostras analisadas com o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

A análise de DRX do catalisador de dióxido de titânio apresentou apenas a formação da fase cristalina anatase (JCPDS 21-1272), que apresenta os picos de difração identificados na Figura 2. Pelo difratograma, observa-se alargamento dos picos, o que indica a característica manométrica das partículas do catalisador.¹⁵ O plano utilizado para o cálculo do tamanho de cristalito foi o (101), e o valor calculado, usando a equação de Scherrer, para o TiO_2 , foi de 6,8 nm.

O difratograma obtido para o ZnO é apresentado na Figura 3, tendo sido possível identificar a formação da fase wurtzita (JCPDS 36-1451) através dos picos de difração hkl (100), (002), (101), (102), (110) e (103). O tamanho de cristalito calculado, tendo como referência o hkl (101), usando a equação de Scherrer, foi de 34,5 nm.

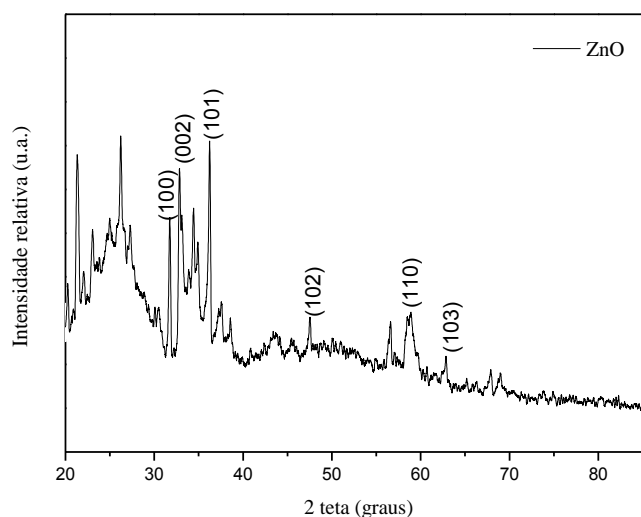


Figura 3. Difratograma do catalisador de ZnO preparado pelo método Pechini

A Figura 4 mostra o difratograma obtido para o catalisador binário TiO_2/ZnO . Por este difratograma, não foi possível observar os padrões hkl de difração do óxido de zinco, pois houve deslocamento do plano cristalográfico característico do ZnO para região de 2 teta menor, indicando que o zinco está entrando na fase anatase do TiO_2

(JCPDS 21-1272), o que pode indicar formação de solução sólida entre os óxidos. Esse catalisador apresentou tamanho de cristalito, usando como base o hkl (101), de 37,3 nm.

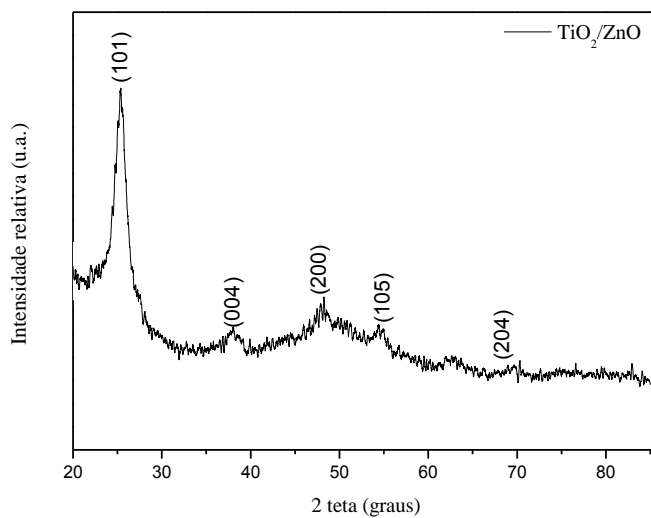


Figura 4. Difratoograma do catalisador binário de TiO_2/ZnO obtido pelo método Pechini

3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figura 5, 6 e 7 mostram as micrografias obtidas por MEV das amostras de catalisadores de TiO_2 , ZnO e TiO_2/ZnO , respectivamente.

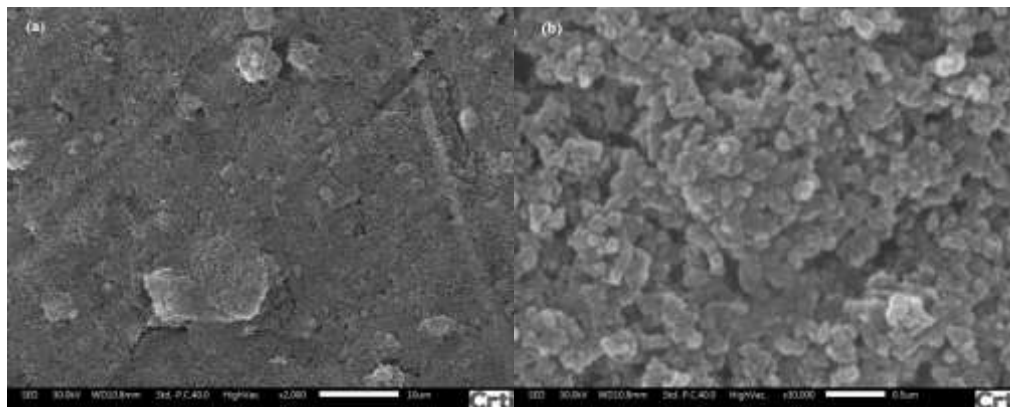


Figura 5. Aspectos morfológicos do pó de TiO_2 : (a) 2000X e (b) 30000X

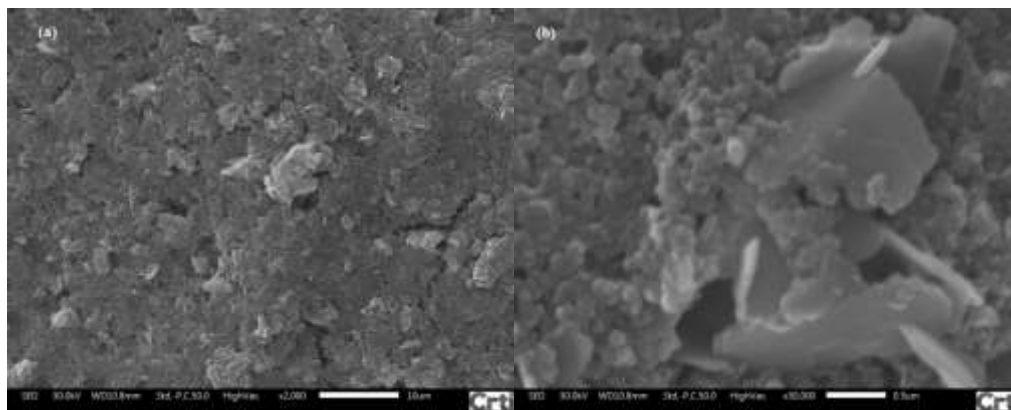


Figura 6. Aspectos morfológicos do pó de ZnO; (a) 2000X e (b) 30000X

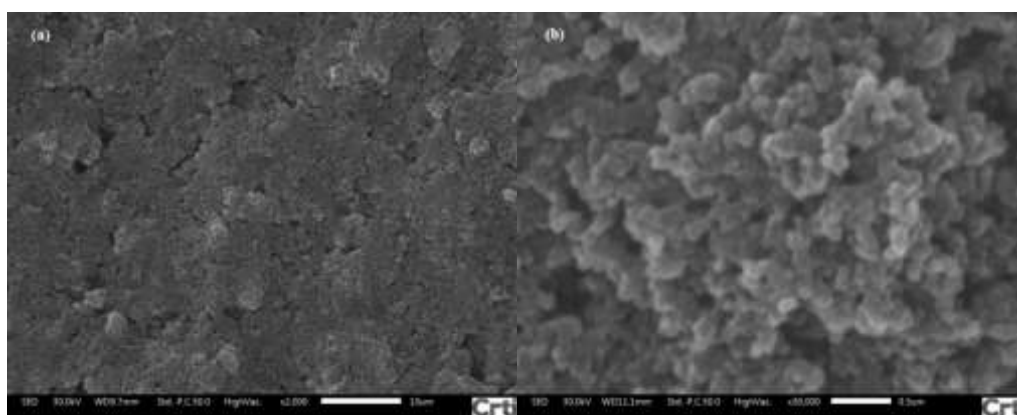


Figura 7. Aspectos morfológicos do pó de TiO₂/ZnO: (a) 2000X e (b) 30000X

Pelas micrografias dos catalisadores, Figuras 5, 6 e 7, verifica-se formação das nanopartículas, ficando evidente, na imagem obtida com o catalisador de ZnO, Figura 6, a formação de aglomerados, que podem estar relacionados à sinterização do material, em razão de o processo de preparação dos catalisadores envolver sua calcinação em temperaturas relativamente elevadas.

A morfologia dos catalisadores de óxido de zinco apresentou aglomerados grandes, com característica de blocos densos, com tamanhos irregulares e heterogêneos, de aspecto rígido. Além disso, observa-se variação dos tamanhos de aglomerado na faixa de 0,5 μm .

3.2 Fotocatálise

3.2.1 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

O propósito de usar esta técnica foi compreender melhor a interação entre a matéria e a radiação UV e acompanhar os ensaios de fotodegradação, catalisados pelas nanopartículas.

Como a atrazina pode sofrer fotólise, foi feita a fotodegradação deste herbicida sem adição de catalisadores, apenas por irradiação direta de luz UV, sendo os resultados apresentados na Figura 8.

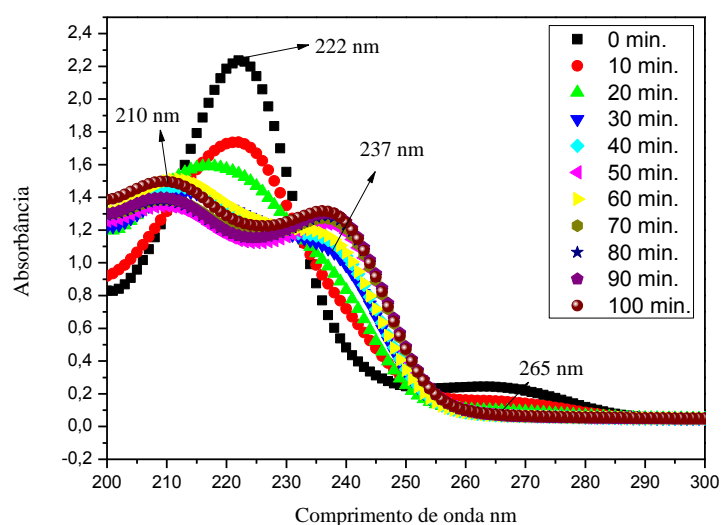


Figura 8. Espectro de absorbância ultravioleta da solução de atrazina submetida à fotólise direta

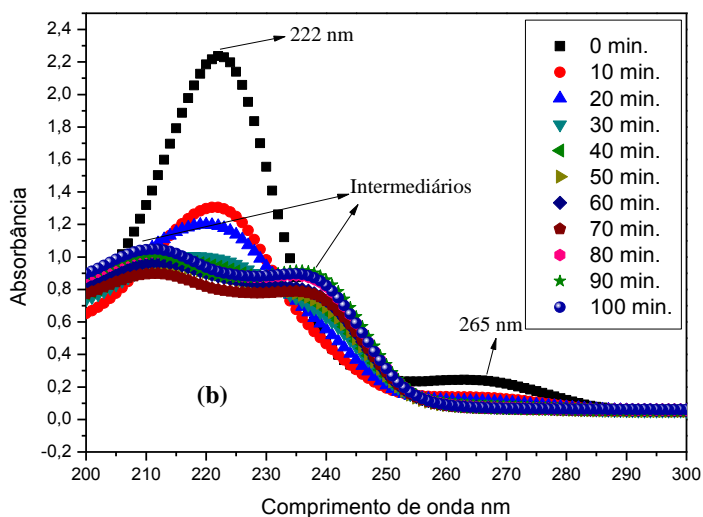
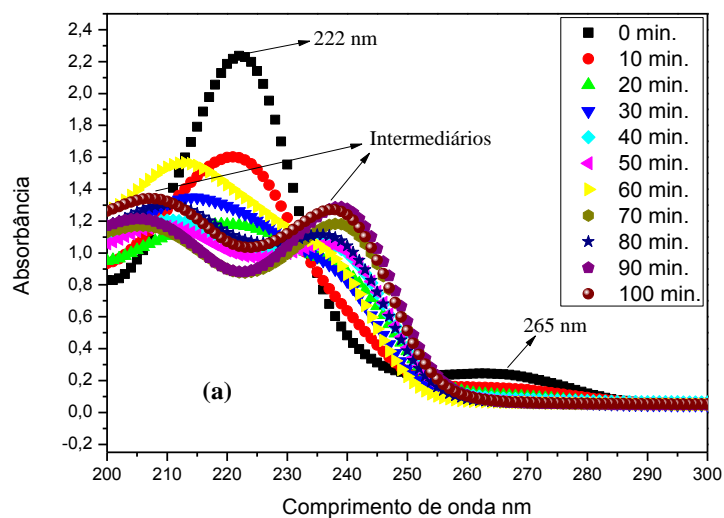
Pelos valores de absorbância obtidos no tempo zero, início da fotólise, são observados 2 picos característicos da atrazina, que correspondem às transições eletrônicas que ocorrem de π para π^* (222 nm) e n para π^* (265 nm).¹⁶

Após 10 minutos de irradiação, observa-se decaimento da absorbância dos picos característicos da atrazina em 222 e 265 nm, evidenciando ocorrência da degradação do herbicida.

Além disso, a partir de 30 minutos de reação, é possível observar aumento da absorbância nos comprimentos de onda de 210 e 237 nm, que estão relacionados à formação de subprodutos de degradação da atrazina, sendo o pico de 210 nm relacionado ao composto desetilatraxina e o pico em 237 nm associado à formação da

hidroxiatrazina, um dos principais subprodutos formados na degradação deste herbicida.¹⁷ Estes compostos são normalmente encontrados em comprimentos de onda de 212 e 240 nm, entretanto, pequenos desvios, relacionados à formação dos subprodutos em processos de degradação, podem ser encontrados em análises qualitativas.^{17,18}

Os processos de fotodegradação na presença dos catalisadores de TiO₂, ZnO e TiO₂/ZnO também foram acompanhados por espectroscopia de absorção na região do UV-vis, e os resultados obtidos são apresentados na Figura 9.



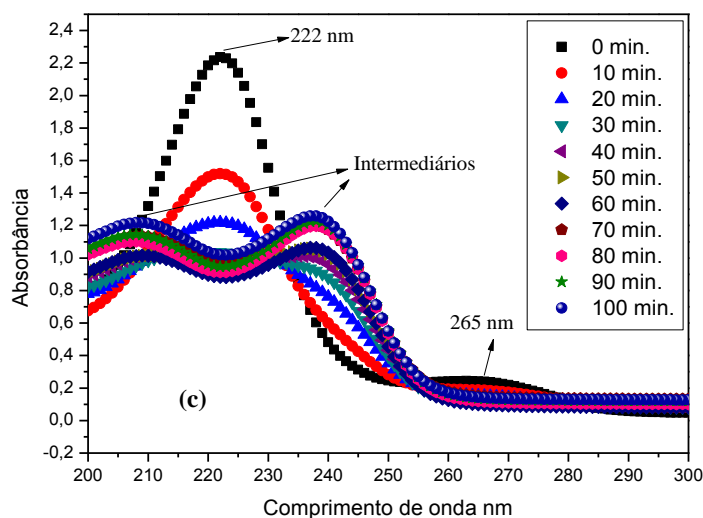


Figura 9. Curvas de fotodegradação da atrazina na presença de a) TiO_2 , b) ZnO e de c) TiO_2/ZnO

Para todos os processos fotocatalíticos, foi possível observar o mesmo comportamento de formação de subprodutos obtidos para a fotólise direta, com diminuição dos picos de absorvância característicos da atrazina e aumento da absorvância (na região de 210 e 237 nm) dos picos relacionados aos subprodutos formados. Após 100 minutos de irradiação, a menor absorvância da atrazina foi detectada com a utilização das nanopartículas de óxido de zinco, fato evidenciado pelo cálculo das concentrações de atrazina, que será discutido posteriormente.

O monitoramento da degradação da atrazina foi feito pelos dados de absorvância obtidos no comprimento de onda de 222 nm. Porém, dependendo da via mecânica da fotodegradação desse herbicida, pode ocorrer formação de subprodutos com absorvância na mesma região, ocasionando sobreposição de picos.¹⁸

Os principais compostos formados na degradação da atrazina, segundo Gevão e colaboradores, são compostos hidroxilados e clorados, com os compostos clorados apresentando toxicidade semelhante à atrazina,¹⁹ e entre eles podem ser citados:

- Desetilatrazina (2-cloro-4-amino-6-isopropilamino-s-triazina- DEA);
- Deisopropilatrazina (2-cloro-4-etilamino-6-amino-s-triazina - DIA);
- Desetildeisopropilatrazina (2-cloro-4,6-amino-s-triazina - DEDIA);
- Desetilhidroxiatrazina (2-hidroxi-4-amino-6-isopropilamino-s-triazina - DEHA);
- Deisopropilhidroxiatrazina (2-hidroxi-4-etilamino-6-amino-s-triazina - DIHA) e

-Hidroxiatrazina (2-hidroxi-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina - HA).

Os principais subprodutos de degradação da atrazina estão representados na Figura 10.²⁰

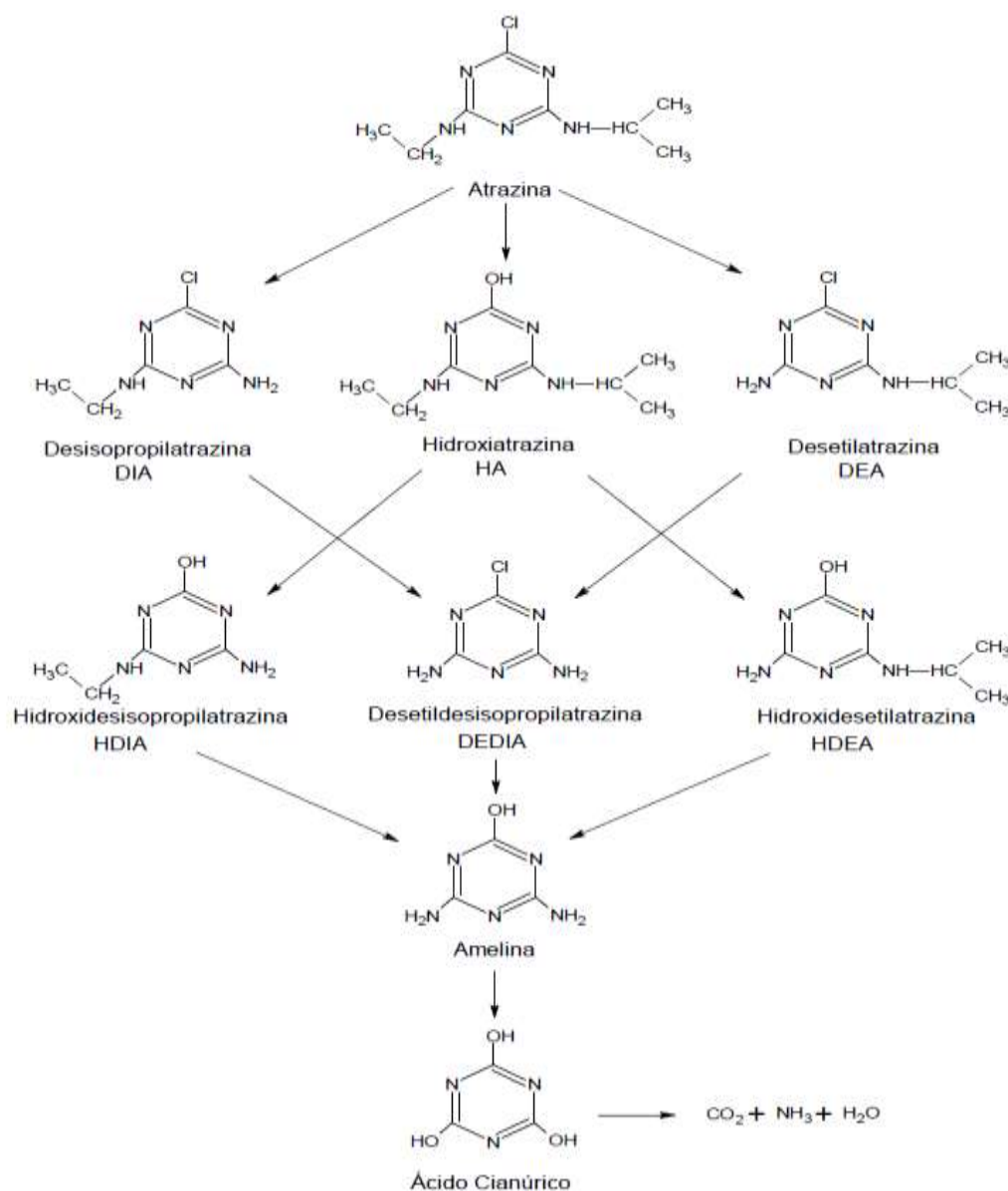


Figura 10. Rotas de degradação da atrazina²⁰

Uma curva de calibração da concentração de atrazina foi construída pelos valores de absorbância na região do UV-Vis. Com base nos dados obtidos, traçou-se uma curva de regressão linear, apresentada na Figura 11, onde foram obtidos valor de $R^2 = 0,9976$ e equação da reta $y = 8,3845x - 0,50911$. As concentrações obtidas pela degradação da atrazina em comparação com sua estrutura inicial foram determinadas em partes por milhão (ppm) de atrazina para todo o período de fotodegradação.

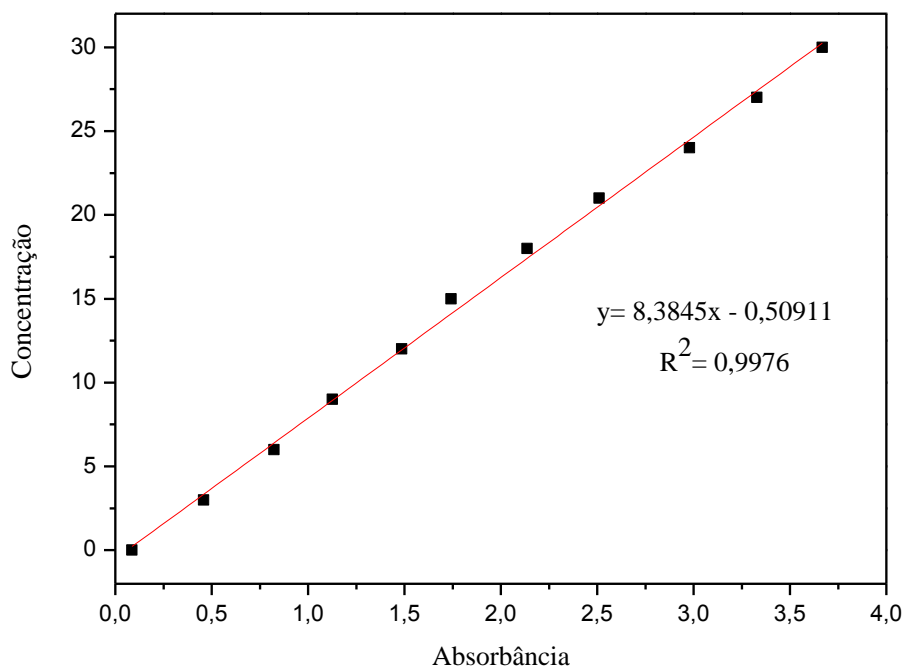


Figura 11. Curva de calibração com regressão linear para a atrazina

Os valores de absorbância obtidos na fotodegradação, Figura 9, foram utilizados para estimar as concentrações da atrazina no decorrer da degradação, tendo sido utilizadas a equação da reta e a absorbância no comprimento de onda de 222 nm. Assim, a concentração da atrazina foi calculada, e os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores calculados para a concentração da atrazina (ppm), no decorrer da degradação, na presença de catalisadores nanoestruturados

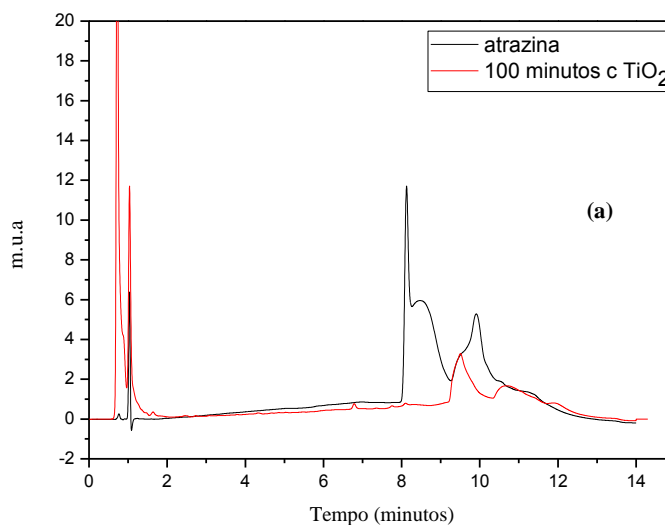
Tempo	Fotólise	TiO ₂	ZnO	TiO ₂ /ZnO
0	18,24	18,24	18,24	18,24
10	14,05	12,88	10,43	12,23
20	12,45	9,33	9,48	9,71
30	10,50	10,07	7,79	8,17
40	10,32	8,33	7,37	7,87
50	9,04	7,77	6,95	7,34
60	10,55	10,99	6,87	6,90
70	9,43	6,86	6,20	7,59
80	9,25	8,66	7,11	7,15
90	9,27	6,88	6,92	7,43
100	9,98	8,23	7,13	8,04

A fotocatalise, utilizando diferentes catalisadores, foi feita para comparar a influência do tipo de catalisador na degradação da molécula do herbicida.

Conforme dito anteriormente e demonstrado pelos resultados apresentados na Tabela 1, é possível observar que, após 100 minutos de reação, a menor concentração da atrazina (7,13 ppm) foi detectada com a utilização das nanopartículas de óxido de zinco. Entretanto, observa-se pequena variação nas concentrações de atrazina, considerando o tempo de degradação, o que pode ser explicado pela sobreposição dos picos de absorbância da atrazina e dos subprodutos formados.

3.2.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Ainda com o propósito de avaliar a degradação do herbicida atrazina, foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência na separação das substâncias observadas na fotodegradação. A Figura 12 apresenta os cromatogramas obtidos para o padrão de atrazina e material fotodegradado, após 100 minutos, na presença dos catalisadores de TiO_2 , ZnO e TiO_2/ZnO , respectivamente.



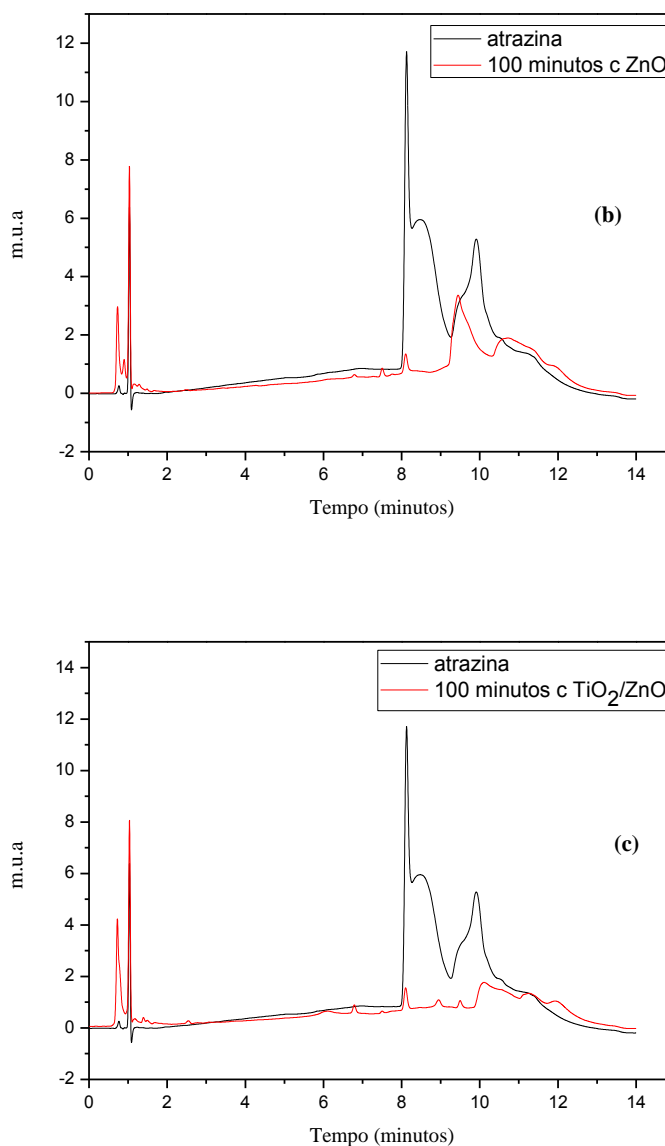


Figura 12. Cromatogramas obtidos para o padrão de atrazina após 100 minutos de reação na presença de (a) TiO_2 , (b) ZnO e (c) TiO_2/ZnO

Pelos cromatogramas da Figura 12 (a), é possível observar que o pico principal do herbicida aparece no tempo de retenção de 8 minutos, não aparecendo na amostra referente à análise após 100 minutos de irradiação, evidenciando que as nanopartículas de titânio promoveram a degradação da atrazina.

No tratamento com nanopartículas de ZnO e TiO_2/ZnO , Figura 12 (b) e (c), também se observa o pico da atrazina em 8 minutos, entretanto, após 100 minutos de reação, o pico não desaparece, mas apresenta intensidade bem menor que a observada inicialmente, constatando também degradação do herbicida.

Além disso, a observação de picos em tempos de retenção distintos indica formação de subprodutos de degradação, o que também já foi constatado pelas análises de espectroscopia na região do UV-Vis.

4. CONCLUSÃO

Os materiais sintetizados apresentaram escala manométrica, o que pode ser confirmado pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X, e o catalisador que apresentou menor tamanho de partícula foi o de dióxido de titânio.

A utilização do catalisador de ZnO, apesar de apresentar partículas um pouco maiores, mas ainda sendo considerado como nanoestruturado, quando utilizado no processo de fotocatalise heterogênea, mostrou-se eficaz pela formação de radicais $O_2^{\cdot-}$ e OH^{\cdot} em meio aquoso, na degradação da molécula da atrazina. Com base nas análises de UV-Vis utilizando este catalisador, observou-se maior decaimento de absorvância ao longo da fotodegradação, e as análises cromatográficas apresentaram redução significativa deste herbicida e formação de outros compostos como subprodutos da degradação desse agroquímico.

Entretanto, estudos posteriores devem ser empreendidos para identificar os subprodutos formados, visando a verificar os efeitos de toxicidade relacionados a eles.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Carneir, F. F; Pignati, W; Rigotto, R.M.; *Dossiê ABRASCO*, 1th ed., Expressão Popular: Rio de Janeiro, 2012.
2. Jardim, I. C.; Andrade, J. A.; Queiroz, S. C; *Quim. Nova* **2009**, 32, 996.
3. Rangel, C. F.; Rosa, A. C. S.; Sarcinelli, P. N. *Caderno Saúde Coletiva* **2011**, 19, 435.
4. Egler, M; *Dissertação de Mestrado*, Escola Nacional de Saúde Pública da Fiocruz, Brasil, 2002.

5. http://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/reregistration/red_PC-080803_1-Apr-06.pdf, acessada em dezembro 2015.
6. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A31991L0414>, acessada em janeiro 2016.
7. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>, acessada em novembro 2014.
8. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32004D0248>, acessada em janeiro 2016.
9. Arques, A.; Amat, A. M.; Garcia-Ripool, A.; Vicente, R; *J. Hazard. Mater.* **2007**,146, 447.
10. Bagal, M. V.; Gogate, P. R.; *Ultrason. Sonochem.* **2014**, 21, 1.
11. Brito, N. N.; Silva, V. B. M.; *Revista Eletrônica de Engenharia Civil* **2012**, 1, 36.
12. Mills, A.; Davies, R. H.; Worsley, D.; *Chemical Society Reviews* **1993**, 417.
13. Pechini, M. P.; Adams; *N. United States Patent*, 3330697, **1967**.
14. Klung, H.; Alexander, L. *X-ray diffraction procedures*, Wiley: New York, EUA, 1962.
15. Neiva, L. S.; Costa, A. C. F. M.; Andrade, H. M. C.; Gama, L.; *Cerâmica* **2012**, 58, 186.
16. Chena, C.; Yanga, S.; Guob, Y.; Suna, C.; Xuc, B.; *J. Hazardous Materials* **2009**, 172, 675-684.
17. Moreira, A. J.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Alfenas, Brasil, 2014

18. Mourão, H. A. J. L.; Malagutti, A. R.; Ribeiro, C.; *Appl. Catal. A- Gen.* **2010**, 382, 284.

19. Gevão, B.; Semple, K. T.; Jones, K. C.; *Environmental Pollution* **2000**, 108, 3.

20. Scribner, E. A.; Thurman, E. M.; Zimmerman, L. R.; *Science Tot. Environment* **2000**, 248, 157.

CONCLUSÃO GERAL

Avaliando a liberação controlada pode-se concluir que a quitosana se mostrou um biopolímero aplicável em estudos de ancoramento e de liberação controlada de atrazina.

A utilização de TiO_2 , ZnO e TiO_2/ZnO como catalisadores nanoestruturados, aplicado aos POAs (Processos Oxidativos Avançados), não se mostrou eficaz em meio quitosana quando comparados à fotólise direta, pois, provavelmente, a quitosana tenha interagido com os catalisadores, inibindo sua ativação.

No estudo de degradação utilizando amostras aquosas de atrazina, os materiais sintetizados para os ensaios fotocatalíticos apresentaram escala nanométrica, o que foi confirmado pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. A caracterização por microscopia eletrônica de varredura mostrou que todos os materiais formaram aglomerados.

A utilização do catalisador de ZnO , apesar de apresentar partículas um pouco maiores, mas ainda sendo considerado como nanoestruturado, quando utilizado no processo de fotocatalise heterogênea, mostrou-se eficaz pela formação de radicais $\text{O}_2^{\cdot-}$ e OH^{\cdot} em meio aquoso, na degradação da molécula da atrazina. Com base nas análises de UV-Vis utilizando este catalisador, observou-se maior decaimento da absorbância ao longo da fotodegradação, e as análises cromatográficas apresentaram redução significativa deste herbicida e formação de outros compostos como subprodutos da degradação do herbicida.

Testes posteriores podem ser feitos no propósito de observar efeitos de toxicidade dos produtos de degradação da atrazina oriundos da fotocatalise.