

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

**AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO CONTROLADA E
FOTODEGRADAÇÃO DE ATRAZINA NO CULTIVO DE
MILHO**

Autor: Ronaldo Cesar Nascimento

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

Rio Verde – GO
Abril de 2020

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

**AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO CONTROLADA E
FOTODEGRADAÇÃO DE ATRAZINA NO CULTIVO DE
MILHO**

Autor: Ronaldo Cesar Nascimento

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

Coorientadora: Prof.^a. Dr.^a Eloiza da Silva Nunes Viali

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 liberação controlada de herbicidas.

Rio Verde – GO
Abril de 2020

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

Nascimento, Ronaldo Cesar
NN244a AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO CONTROLADA E
FOTODEGRADAÇÃO DE ATRAZINA NO CULTIVO DE
MILHO /
Ronaldo Cesar Nascimento; orientadora Ana Carolina Ribeiro Aguiar;
co-orientadora Eloiza da Silva Nunes Viali . -- Rio Verde, 2020.
82 p.

Dissertação (Mestrado em Mestrado em Agroquímica) -- Instituto
Federal Goiano, Campus Rio Verde, 2020.

1. pesticidas. 2. degradação de herbicidas. 3. lixiviação. 4.
nanocatalisador. I. Ribeiro Aguiar, Ana Carolina, orient. II. da
Silva Nunes Viali , Eloiza, co-orient. III. Título.

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- | | |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Tese | <input type="checkbox"/> Artigo Científico |
| <input checked="" type="checkbox"/> Dissertação | <input type="checkbox"/> Capítulo de Livro |
| <input type="checkbox"/> Monografia – Especialização | <input type="checkbox"/> Livro |
| <input type="checkbox"/> TCC - Graduação | <input type="checkbox"/> Trabalho Apresentado em Evento |
| <input type="checkbox"/> Produto Técnico e Educacional | - Tipo: |

Nome Completo do Autor: **Ronaldo Cesar Nascimento**

Matrícula: **20181033103I0159**

Título do Trabalho: **avaliação da liberação controlada e fotodegradação de atrazina no cultivo de milho**

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial: Não Sim, justifique:

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: 12/01/2021

O documento está sujeito a registro de patente? Sim Não

O documento pode vir a ser publicado como livro? Sim Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

- o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Rio Verde, 30 de abril de 2020.



Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:



Assinatura do(a) orientador(a)



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

Documentos 3/2020 - NREPG-RV/CPG-RV/DPGPI-RV/DG-RV/CMPRV/IFGOIANO

AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO CONTROLADA E FOTODEGRADAÇÃO DE ATRAZINA NO CULTIVO DE MILHO

Autor: Ronaldo Cesar Nascimento

Orientadora: Dr.^a Ana Carolina Ribeiro Aguiar

TITULAÇÃO: Mestre em Agroquímica - Área de Concentração Agroquímica

APROVADO em 30 de abril de 2020.

Ana Paula Cardoso Gomide

Prof.^a Dr.^a Ana Paula Cardoso
Gomide
Avaliadora externa - IF Goiano /
Rio Verde

Suzana Maria Loures de Oliveira Marcionílio

Prof.^a Dr.^a Suzana Maria Loures
de Oliveira Marcionílio
Avaliadora interna - IF Goiano /
Rio Verde

Ana Carolina Ribeiro Aguiar

Prof.^a Dr.^a Ana Carolina Ribeiro Aguiar
Presidente da Banca - IF Goiano / Rio Verde

Documento assinado eletronicamente por:

Ana Paula Cardoso Gomide, PROFESSOR
ENS BÁSICO TECN TECNOLÓGICO, em
04/05/2020 14:34:58.

Suzana Maria Loures de Oliveira
Marcionílio, COORDENADOR DE CURSO -

Este documento foi emitido pelo SUAP em 28/04/2020. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 135614

Código de Autenticação: dada1bae6c



INSTITUTO FEDERAL GOIANO

CampusRioVerde

Rodovia Sul Goiana, Km 01, Zona Rural, None, RIO VERDE / GO, CEP 75901-970

(64) 3620-5600

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus, por todas as bênçãos e por todas graças recebidas até aqui.

Agradeço a minha família que sempre estiveram presentes, que fizeram o possível para proporcionar a melhor educação, pela confiança, com certeza sou mais forte porque tenho vocês. Obrigado por tudo! Amo vocês!

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. Que Deus a abençoe sempre!

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

Aos professores que tive ao longo da minha vida, todos vocês têm uma parcela nesta conquista. A todos os meus amigos, vocês foram e são peças fundamentais da minha vida, muito obrigado pela amizade, convívio e aprendizado. (não vou citar nomes para não correr o risco de esquecer nenhum)

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, o meu muito obrigado.

BIOGRAFIA DO AUTOR

Em 10 de dezembro de 1985, em São Paulo - SP, nasce Ronaldo Cesar Nascimento, filho de Francisco Augusto Nascimento e Isabel Cristina Salatino Nascimento.

Em fevereiro de 2013, iniciou os estudos no curso de Agronomia, no Instituto Federal Goiano Campus Rio Verde, Goiás, concluindo-o em julho de 2017.

Em março de 2018, 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 abril de 2020.

Carrega consigo a convicção de que amar é ensinar o outro a caminhar. Nunca carregue no colo quem sabe andar!

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	9
ÍNDICE DE FIGURAS.....	10
LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS	12
RESUMO	7
ABSTRACT	14
1. Introdução	15
1.1. Pesticidas.....	17
1.2. Atrazina.....	18
1.3. Processos Oxidativos Avançados.....	20
1.4. Quitosana	22
2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	25
OBJETIVO	29
CAPÍTULO I.....	30
CHAPTER I.....	31
1. INTRODUÇÃO	32
2. MATERIAL E MÉTODOS	34
2.1 Local	34
2.2 Materiais	34
2.3 Preparação do catalisador de Titânio.....	34
2.4 Padronização da resina	35
2.5 Preparo do catalizador	36
2.6 Caracterização do Nanocatalisador	36
2.7 Produção de material adsorvente.....	37
2.8 Testes de liberação	37
2.9 Avaliação da Atividade Fotocatalítica.....	37
2.10 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	38
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
3.1 Caracterização do Catalisador.....	38
3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	39
3.3 Adsorção da atrazina a quitosana.....	41
3.4 Fotodegradação	46
4. CONCLUSÃO	48

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50
CAPÍTULO II.....	54
CHAPTER II	55
1. INTRODUÇÃO	56
2. METODOLOGIA	58
2.1 Local	58
2.2 Materiais	59
2.3 Preparação do catalisador de Titânio.....	60
2.4 Padronização da resina	60
2.5 Preparo do catalizador	60
2.6 Caracterização do Nanocatalisador	60
2.7 Produção de material adsorvente.....	61
2.8 Preparo do solo, plantio e aplicação do herbicida.....	61
2.9 Coleta das amostras de solo para avaliação da persistência	64
2.10 Preparo das amostras de solo para análise cromatográfica.....	64
2.11 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	65
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
3.1 Caracterização do Catalisador	65
3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	66
3.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	69
4. CONCLUSÃO	73
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
Anexo 1	78
Anexo 2.....	

Erro! Indicador não definido.

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1 - Parâmetros Físico-Químicos da Atrazina.....	19
---	----

CAPÍTULO II

Tabela 1 - Análise mineralógica e físico-química do solo para a camada de 0 a 20 cm da área onde plantou o experimento.....	62
Tabela 2 - Valores calculados para as concentrações da atrazina (ppm)	70
Tabela 3 - Valores calculados para a concentração da atrazina nas amostras de solo aos 10, 30 e 60 Dias Após Aplicação (DAA) do herbicida em suas diferentes concentrações e tratamentos ..	72

ÍNDICE DE FIGURAS

INTRODUÇÃO

Figura 1 - Estrutura Química da Atrazina	19
Figura 2 - Princípios do processo fotocatalítico heterogêneo de um semicondutor	21
Figura 3 - Reação de desacetilação da quitina por hidrólise enzimática ou tratamento alcalino para obtenção de quitosana	23

CAPÍTULO I

Figura 1 - Câmara de foto-reação equipada com uma lâmpada de vapor de mercúrio 400 Watts, um agitador magnético e coolers para resfriamento	38
Figura 2 - Difrátograma do catalisador de TiO ₂ preparado pelo método Pechini	25
Figura 3 - Micrografias do catalisador de TiO ₂ , (a) 80 X e (b) 250X.....	39
Figura 4 - Micrografias do catalisador de TiO ₂ em diferentes pontos (c) e(d) 500X	40
Figura 5 - Espectro do mapeamento químico (EDS) do catalisador TiO ₂ suportado em Carbono Vulcan XC 72.	41
Figura 6 - Gráfico da absorvância da solução de quitosana contendo atrazina comercial na concentração de 40 mg L ⁻¹	42
Figura 7 - Gráfico do comportamento de adsorção e liberação do herbicida atrazina em solução de quitosana durante 90 dias para concentração de 20 mg L ⁻¹ com atrazina em padrão analítico.	43
Figura 8 - Gráfico do comportamento de adsorção e liberação do herbicida atrazina na solução de quitosana durante 90 dias para concentração de 10 mg L ⁻¹ com atrazina comercial	44
Figura 9 - Gráfico do comportamento de adsorção e liberação do herbicida atrazina na solução de quitosana durante 90 dias para concentração de 20 mg L ⁻¹ com atrazina comercial	44
Figura 10 - Gráfico do comportamento de adsorção e liberação do herbicida atrazina na solução de quitosana durante 90 dias para concentração de 40 mg L ⁻¹ com atrazina comercial	45
Figura 11 - Espectro de absorvância ultravioleta da solução de atrazina comercial submetida à fotólise direta na concentração de 20 mg L ⁻¹	46
Figura 12 - Espectro de absorvância ultravioleta da solução de atrazina comercial na presença do catalisador de TiO ₂ , submetida à fotólise na concentração de 20 mg L ⁻¹	47

CAPÍTULO II

Figura 1 - Foto de satélite do IFGoiano – campusRio Verde.	59
Figura 2 - Esquema representativo das disposições dos blocos na área de campo e seus respectivos tratamentos	63
Figura 3 - Difrátograma do catalisador de TiO ₂ preparado pelo método Pechini	66
Figura 4 - Micrografias do catalisador de TiO ₂ , (a) 80 X e (b) 250X.....	66
Figura 5 - Micrografias do catalisador de TiO ₂ em diferentes pontos (c) e(d) 500X	67
Figura 6 - Espectro do mapeamento químico (EDS) do catalisador TiO ₂ suportado em Carbono Vulcan XC 72.	68
Figura 7 - Cromatograma obtido para o padrão de atrazina diluído em acetonitrila na concentração de 20 mg L ⁻¹ com identificação da atrazina 2,26 min e 5,40 min.....	69
Figura 8 - Espectroscopia UV-vis dos picos de identificação da atrazina 2,26 min e 5,40 min... 70	70

Figura 9 - Curva de calibração com regressão linear para a atrazina obtidos a partir das concentrações demonstradas na tabela 2.....71

LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

pH	Potencial hidrogeniônico
DRX	Difraco de raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
UV-Vis	Espectroscopia de absorco na região do ultravioleta e visível
POAs	Processos Oxidativos Avançados
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
A	
ATZ	Atrazina
UV	Ultravioleta
OH•	Radical hidroxila
TiO₂	Dióxido de Titânio

RESUMO

NASCIMENTO, RONALDO CESAR. Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde, Rio Verde – GO, abril de 2020. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Agroquímica). **Avaliação da Liberação Controlada e Fotodegradação de Atrazina no Cultivo de Milho**. Orientadora: Dr^a. Ana Carolina Ribeiro Aguiar, Coorientadora: Dr^a. Eloíza da Silva Nunes.

Vários são os métodos para controlar e combater plantas daninhas em uma lavoura, no entanto, pela rápida ação e eficiência o controle químico acaba sendo o mais utilizado. Inúmeros são os problemas causados pelo uso inadequado dessas substâncias, podendo entre eles citar a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, solo, microrganismos entre outras. Como forma de diminuir os impactos negativos causados por esses pesticidas, diversas técnicas vêm sendo estudadas, dentre elas, a liberação controlada e meios de acelerar sua degradação. Dessa forma, objetivou-se estudar o comportamento ambiental da liberação controlada do herbicida atrazina quando ancorada ao polímero de quitosana e avaliar sua degradação. Para a degradação foi utilizado um catalisador de dióxido de titânio (TiO_2), preparado pelo método proposto por Pechini e Adams, através de uma resina precursora de titânio, padronizada por gravimetria, o catalisador foi preparado por calcinação através da junção resina mais carbono (Vulcan xc72) e utilizado na forma de pó ultrafino. A caracterização do material obtido foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de Raios-X (DRX). O potencial de ancoramento e a liberação controlada de atrazina do biopolímero foram avaliados pelo período de 90 dias em laboratório. A fotocatalise foi avaliada considerando a reação de degradação até a completa degradação do herbicida. Ambos utilizando espectroscopia na região do UV-vis. Avaliou-se a persistência no solo das formulações do herbicida atrazina ancorado ao polímero de quitosana e ao catalisador de TiO_2 em comparação a formulação comercial do herbicida. Para isso, utilizou-se o delineamento em blocos ao acaso, com três repetições, em um esquema $(3 \times 3) + 1$, totalizando 30 blocos. Foram realizadas análises cromatográficas para a identificação da atrazina nos diferentes blocos após 10, 30 e 60 dias de aplicação do herbicida. Através dos resultados obtidos foi possível observar que ocorreu adsorção e liberação da atrazina ao biopolímero em todas as concentrações estudadas. Outro fato importante observado, é que durante o período de análise, o herbicida foi liberado e adsorvido na solução, várias vezes, sendo muito benéfico ao meio ambiente. Também se observou que, a fotodegradação utilizando o catalisador de TiO_2 foi extremamente benéfica, uma vez que degradou o herbicida mais rápido quando comparado a fotólise direta. O mesmo pôde ser observado no experimento feito a campo, onde o herbicida teve sua máxima concentração encontrada nos primeiros 10 dias, seguindo de uma adsorção aos 30 dias e sendo novamente liberado a solução do solo aos 60 dias. Tais resultados demonstram que essa técnica se faz favorável ao meio ambiente, uma vez que pode diminuir os impactos causados por sua lixiviação além de aumentar o tempo que o herbicida pode estar disponível sem que perca sua eficiência

Palavras-chave: pesticidas, degradação de herbicidas, lixiviação, nanocatalisador

ABSTRACT

NASCIMENTO, RONALDO CESAR. Instituto Federal Goiano - Rio Verde Campus, Rio Verde - GO, April 2020. Dissertation (Graduate Program in Agrochemistry). **Evaluation of Controlled Release and Photodegradation of Atrazine in Maize Cultivation**. Advisor: Dra. Ana Carolina Ribeiro Aguiar, Co-advisor: Dra. Eloíza da Silva Nunes.

There are several methods to control and combat weeds in a crop, however, due to its fast action and efficiency, chemical control ends up being the most used. There are innumerable problems caused by the inappropriate use of these substances, including contamination of surface and groundwater, soil, microorganisms, among others. As a way of reducing the negative impacts caused by these pesticides, several techniques have been studied, among them, controlled release and ways to accelerate their degradation. Thus, the aim of this work was to study the environmental behavior of the controlled release of herbicide atrazine when anchored to the chitosan polymer and to evaluate its degradation. For the degradation, a titanium dioxide (TiO₂) catalyst was used, prepared by the method proposed by Pechini and Adams, through a titanium precursor resin, standardized by gravimetry, the catalyst was prepared by calcination through the resin plus carbon junction (Vulcan xc72) and used in the form of ultrafine powder. The material characterization was performed by scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD). The anchoring potential and the controlled release of atrazine from the biopolymer were evaluated for a period of 90 days. Photocatalysis was evaluated considering the degradation reaction until the complete herbicide degradation. Both using spectroscopy in the UV-vis region. The soil persistence of the atrazine herbicide formulations anchored to the chitosan polymer and TiO₂ catalyst was compared to the commercial herbicide formulation. For that, a randomized block design was used, with three repetitions, in a scheme (3 x 3) + 1, totalling 30 blocks. Chromatographic analyses were performed to identify atrazine in the different blocks after 10, 30 and 60 days of herbicide application. Through the obtained results it was possible to observe that adsorption and release of atrazine to the biopolymer occurred in all studied concentrations. Another important fact observed is that during the analysis period, the herbicide was released and adsorbed to the solution several times. Which is very beneficial to the environment. It was also observed that photodegradation using the TiO₂ catalyst was extremely beneficial, since it degraded the herbicide faster when compared to direct photolysis. The same can be seen in the field experiment, where the herbicide had its maximum concentration found in the first 10 days, followed by adsorption at 30 days and the soil solution being released again at 60 days. Such results demonstrate that this technique is beneficial to the environment, since it can reduce the impacts caused by its leaching in addition to increasing the time that the herbicide can be available without losing its efficiency.

Keyword: pesticides, herbicide degradation, leaching, nanocatalyst

1 Introdução

Atualmente, 89% da produção de grãos no Brasil é representada pelo cultivo de soja e milho, estima-se que essa produção de grãos chegue a 251,9 milhões de toneladas para a atual safra 2019/2020, e representa o acréscimo de 4,1% quando comparado a safra anterior (2018/2019), a cerca de 9,9 milhões de toneladas a mais. A soja continua sendo o grão mais cultivado no país, uma produção estimada de 124,2 milhões de toneladas para a atual safra, um acréscimo de 8% quando comparado a safra anterior. Em seguida vem o cultivo de milho, que teve o aumento de 0,4% maior quando comparado a safra anterior, uma produção de 100 milhões de toneladas somando o milho de primeira e segunda safra, um recorde histórico para ambos (CONAB, 2020).

O aumento das áreas cultivadas, rendimento médio, condições climáticas favoráveis, o manejo adequado das culturas, além dos estímulos nas cotações desses grãos no mercado internacional, tem feito com que estes números se elevem cada vez mais. (IBGE, 2020).

Dentre os manejos realizados para alcançar alta produtividade agrícola o controle de plantas daninhas é uma das práticas que se torna indispensável. Essas plantas invasoras competem com a cultura de interesse econômico pela disponibilidade de água, nutrientes, espaço físico, luz, além de hospedar pragas, doenças e exsudar substâncias alelopáticas (SILVA *et al.*, 2002), dessa forma, é imprescindível o seu controle.

Vários são os métodos para controlar e combater plantas daninhas em uma lavoura, sendo o manejo integrado de pragas o mais indicado para o controle dessas plantas invasoras. No entanto, pela rápida ação e alta eficiência, o controle químico, principalmente em grandes propriedades, que as áreas cultivadas são mais extensas, torna-se o mais utilizado entre os produtores no combate às plantas daninhas (KARAM *et al.*, 2010).

Por se tratar de um herbicida seletivo e sistêmico que age na inibição da fotossíntese, controlando principalmente dicotiledôneas e algumas gramíneas, tanto em pré-emergência como em pós-emergência, a atrazina está entre os herbicidas mais utilizados para o combate a plantas daninhas no cultivo do milho, uma vez que esta cultura se mostra resistente a presença desse pesticida (RODRIGUES & ALMEIDA, 1998).

Pertencendo ao grupo das triazinas, a atrazina apresentou no sistema água-solo em estudos realizados por DORES & DE-LAMONICA-FREIRE (2001) e SILVA & AZEVEDO (2008), alta adsorção a matéria orgânica e argila, grande persistência no solo, hidrólise lenta e um escoamento superficial muito elevado, fazendo com que seus resíduos possam contaminar não somente o local

onde ocorreu sua aplicação, mas, também o solo, pequenos córregos, rios e águas subterrâneas de outras regiões.

Nos Estados Unidos, estudos feitos por BACKER & MICKELSON (1994) demonstraram que 80% do herbicida atrazina aplicado nas lavouras foram carregados pelas enxurradas.

No Brasil, são perdidos aproximadamente 600 milhões de toneladas de solo agrícola devido à erosão, sendo o leito dos rios o destino desses solos carregados, principalmente por escoamento superficial (BERTONI & NETO, 1990). A contaminação por pesticidas é extremamente agravada uma vez que o abastecimento de grandes centros urbanos e o abastecimento no meio rural, tanto para irrigação de lavouras como para o consumo de animais, são feitos por águas superficiais, colocando em risco além das vidas aquáticas (OLIVEIRA & BRIGHENTI, 2011).

O ancoramento destes pesticidas em matrizes poliméricas é uma realidade e possui diversas finalidades, dentre elas a liberação controlada desses compostos, que permite melhor aproveitamento do herbicida, prolongando o seu efeito no meio, evitando a aplicação excessiva de pesticidas em áreas agrícolas e reduz a probabilidade de problemas ambientais relacionados à contaminação por estes produtos (BORTOLETTO & RIBEIRO, 2014).

Alguns herbicidas como o trifluralin e o paraquat sofrem rápida fotodecomposição na superfície do solo, já a atrazina necessita de maior tempo de exposição para que esse processo ocorra (DADAZIO *et al.*, 2018). No entanto, CAMPOS *et al.*, (2017) demonstraram que a formação de um compósito de quitosana/atrazina/dióxido de titânio é capaz de elevar o potencial de degradação desse herbicida.

Ainda são poucos os trabalhos no Brasil relacionados à liberação controlada de herbicidas e à fotodegradação, utilizando catalisadores nanoestruturados. No entanto, a utilização dessas técnicas em sistemas agrícolas pode apresentar resultados extremamente promissores, principalmente para os herbicidas sistêmicos com alto poder de contaminação, tendo em vista que a liberação controlada pode reduzir a quantidade de ingrediente ativo aplicado nas lavouras, sem que o herbicida perca o seu potencial de ação. Além disso, a presença de catalisadores nanoestruturados pode ser uma alternativa viável para que herbicidas com alto poder de persistência no solo sejam degradados de forma mais rápida e eficiente (CAMPOS *et al.*, 2017).

Tais técnicas, além de contribuírem de forma benéfica ao meio ambiente, podem ainda reduzir significativamente os gastos com insumos utilizados na agricultura brasileira.

Objetivou-se assim, estudar e determinar a capacidade da liberação controlada do herbicida atrazina quando ancorado ao polímero de quitosana e seu comportamento ambiental quando aplicado a campo.

1.1 Pesticidas

O termo pesticida foi adotado e definido pela legislação brasileira em uma lei de 1989 e ajustado por um decreto de 2002.

SPADOTTO *et al.*, (2004) o define como:

"Entende-se por pesticidas as substâncias, ou mistura de substâncias, de natureza química quando destinadas a prevenir, destruir ou repelir, direta ou indiretamente, qualquer forma de agente patogênico ou de vida animal ou vegetal, que seja nociva às plantas e animais úteis, seus produtos e subprodutos e ao homem."

No Brasil, 450 ingredientes ativos estão registrados para o uso agrícola, sendo comercializados em 2123 diferentes formulações (AGROFIT, 2019). O IBAMA, (2019) divulgou os dados de comercialização de pesticidas no Brasil para o ano de 2017, que relata a cerca de 540 mil toneladas de ingredientes ativos tenham sido comercializados, sendo a comercialização de herbicidas responsáveis por 58% do total de vendas, seguido por 12% no uso de fungicidas e 10% para os inseticidas.

Pelo fato desses pesticidas serem altamente eficientes, de fácil aplicação e terem um custo relativamente baixo, sua utilização vem sendo muito estimulada, uma vez que há a diminuição nos custos e uma maximização dos lucros devido ao aumento de produtividade (MARTINS, 2010).

Entre os maiores e principais produtores de grãos do país, está o estado de Goiás, com produção estimada de 24,2 milhões de toneladas de grãos para a safra 2019/2020, sendo a soja e o milho os principais cultivos do estado (CONAB, 2020). Entre as várias regiões produtoras o sudoeste goiano lidera o ranking de principal região produtora do estado, com destaque para o cultivo de soja, milho e cana-de-açúcar (IMB, 2017).

Responsável por aproximadamente 1,7 milhão de toneladas de grãos cultivados, abrangendo a cerca de 570 mil hectares de área plantada, o município de Rio Verde se destaca nessa região, e faz com que essa cidade seja também grande consumidora de pesticidas. Segundo PIGNATI *et al.* (2017), o município está entre os 10 maiores consumidores de pesticidas do país, com consumo aproximado de 7,3 milhões de litros.

Ainda segundo PIGNATI *et al.*, (2017), entre os anos de 2012 e 2016 foram 20 princípios ativos com maior frequência de uso, sendo eles: Glifosato (Herbicida), Clorpirifós (Inseticida),

2,4-D (Herbicida), Atrazina (Herbicida), Óleo mineral (Adjuvante), Mancozebe (Fungicida), Metoxifenoazida (Inseticida), Acefato (Inseticida), Haloxifop-P-Metílico (Herbicida), Lactofem (Herbicida), Metomil (Inseticida), Diquate (Herbicida), Picoxistrobina (Fungicida), Flumetsulam (Herbicida), Teflubenzurom (Inseticida), Imidacloprido (Inseticida), Lambda cialotrina (Inseticida), Imazetapir (Herbicida), Azoxistrobina (Fungicida) e Flutriafol (Fungicida). Sendo que destes 20, 15% são extremamente tóxicos, 25% altamente tóxicos, 35% medianamente tóxicos e 25% são pouco tóxicos na classificação para seres humanos (IUPAC, 2019). Para a cultura do milho os princípios ativos utilizados foram Atrazina (3,55 l/ha), Glifosato (0,4 l/ha), Clorpirifós (0,25 l/ha), Metomil (0,2 l/ha), Tebutiuram (0,2 l/ha) e outros.

1.2 Atrazina

O herbicida atrazina 6-cloro-*N*-etil-*N*'-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina (IUPAC, 2019) é um dos herbicidas mais utilizados no mundo, principalmente em países com alta produção de grãos, como Argentina, Estados Unidos e Brasil. Seu mecanismo de ação se dá pela inibição da reação de Hill, durante a fotossíntese (RODRIGUES e ALMEIDA, 1995). A atrazina está classificada como herbicida sistêmico e seletivo, utilizado tanto no controle de pré e pós-emergência de plantas daninhas de folhas largas, principalmente nas culturas do milho e cana-de-açúcar (OCHI, 2006; JAVARONI *et al.*, 1999).

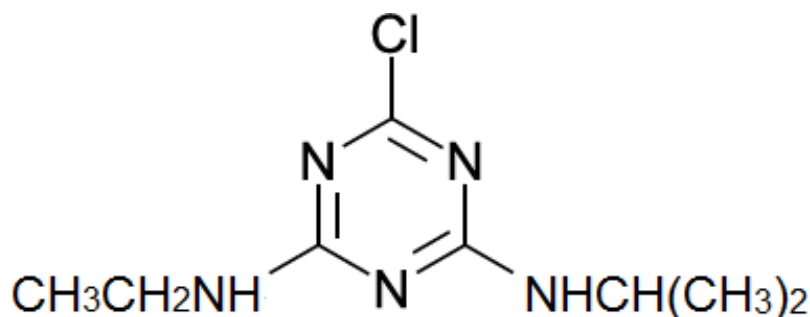
A atrazina apresenta solubilidade em água de 33 mg/L⁻¹ a 27 °C, dependendo das condições climáticas e do tipo de solo que foi aplicada, seu tempo de meia vida pode variar de 4 a 57 anos em solos e aproximadamente 1 ano em águas superficiais, (SARMENTO, 2002). Na tabela 1 estão apresentadas algumas das características físico-químicas da atrazina.

Tabela 1 – Alguns dos Parâmetros Físico-Químicos do Herbicida Atrazina

Parâmetro	Atrazina
Solubilidade em Água (20°C)	33 mg/L
Pressão de Vapor	$3,0 \times 10^{-7}$ mmHg
Constante de Henry	$2,69 \times 10^{-9}$ atm m ³ /mol
Adsorção em solos (K _{OC})	103 mg/L
log K _{ow}	2,34
Toxicidade	LD50 oral ratos = 1869 mg/Kg LC50 inalação > 5,8mg/L LC50 dérmica > 2000 mg/Kg

Fonte: Adaptado por Ronaldo Cesar Nascimento (IUPAC, 2019).

A principal ação dos herbicidas do grupo das triazinas é determinada pelo constituinte –Cl na posição 2 do anel heterocíclico que também determina seu nome comercial com a terminação “-azina” (VASCONCELOS, 2007). Existem a cerca de vinte formulações comerciais registradas com o ingrediente ativo atrazina no Brasil. A **figura 1** apresenta a estrutura química do herbicida

**Figura 1** - Estrutura Química da Atrazina

A atrazina se tornou um pesticida de grande interesse ambiental por possuir baixa biodegradabilidade e alto potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Os herbicidas do grupo das triazinas são relativamente persistentes no ambiente e seguidamente

encontrados em fontes de água potável, além disso, possuem elevada persistência no solo e sedimentos pela sua alta capacidade de adsorção em argilas e materiais carbonáceos (DOMBECK *et al.*, 2004).

1.3 Processos Oxidativos Avançados

A fim de minimizar a persistência e a contaminação por substâncias recalcitrantes os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são reconhecidos como uma das alternativas mais eficazes para a degradação de substratos de relevância ambiental. Esta forma de tratamento pode ser uma alternativa para o tratamento de compostos presentes em matrizes do solo, aquático ou ar.

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, chamados fotocatalise de homogêneos e quando mediada com semicondutores como: TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 entre outros, chamada de fotocatalise heterogênea. Cada uma destas técnicas possui vantagens e desvantagens específicas. Cada geração de ozônio ou a produção de $OH\cdot$ artificialmente via luz UV como no caso de H_2O_2/UV e nos processos foto-Fenton que requer energia e produtos químicos significantes e específicos (LUTTERBECK *et al.*, 2014)

A fotocatalise heterogênea é um processo que pode ser empregado para tratar misturas complexas de contaminantes e em alguns casos, é possível usar a radiação solar como fonte de energia, o que confere ao processo importante valor ambiental, além de ser uma tecnologia sustentável (BERNARDES *et al.*, 2011).

A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia eficaz e econômica para remover poluentes orgânicos dos corpos aquáticos, podendo ser aplicada na limpeza de derramamento de óleo, eliminação de surfactantes e de corantes de água industrial (SZCZEPANIK, 2017). Além disso, esse processo permitindo tratar misturas complexas de contaminantes, uma vez que não é seletivo (BARBOSA *et al.*, 2015).

O uso do TiO_2 como semicondutor para fotocatalise heterogênea, tem sido amplamente utilizado em uma série de aplicações, tais como células solares, sensores de gás, baterias, tintas, revestimentos autolimpantes e outras (BOGATU *et al.*, 2017; WIRANWETCHAYAN *et al.*, 2017). Estas aplicações do TiO_2 são decorrentes das suas propriedades, tais como, boa estabilidade química, boa transparência óptica, alto índice de refração, baixo custo, baixa toxicidade e alta estabilidade fotoquímica, bem como excelentes propriedades de oxidação (HAIDER *et al.*, 2017; SZCZEPANIK, 2017).

Comprimentos de luz inferiores a 300 nm na superfície do solo foi relatado por REICHARDET (1996) como insuficiente para a degradação das moléculas de herbicidas, através da absorção luminosa. No entanto, pesquisas recentes como a de CAMPOS *et al.*, (2017), mostraram que quando ancorado a catalisadores nanoestruturados, herbicidas podem ser degradados mais rapidamente. CAMPOS *et al.*, (2017) utilizando dióxido de titânio como catalisador nanoparticulado, ancorado a uma matriz de quitosana, na presença da molécula de atrazina, observaram pelo período de 100 minutos, que mesmo em comprimentos de ondas inferiores a 300 nm, ocorre a degradação do herbicida através da fotodecomposição.

O mecanismo de degradação dos contaminantes pela fotocatalise heterogênea se fundamenta na formação de espécies radiculares, sendo eles responsáveis por promover a oxidação dos compostos-alvo. No entanto, é necessária a excitação eletrônica do material catalisador (um semiconductor - TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3) ativado por luz solar ou artificial (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007; MALATO *et al.*, 2009).

A **figura 2** a seguir ilustra os princípios do processo fotocatalítico heterogêneo de um semiconductor.

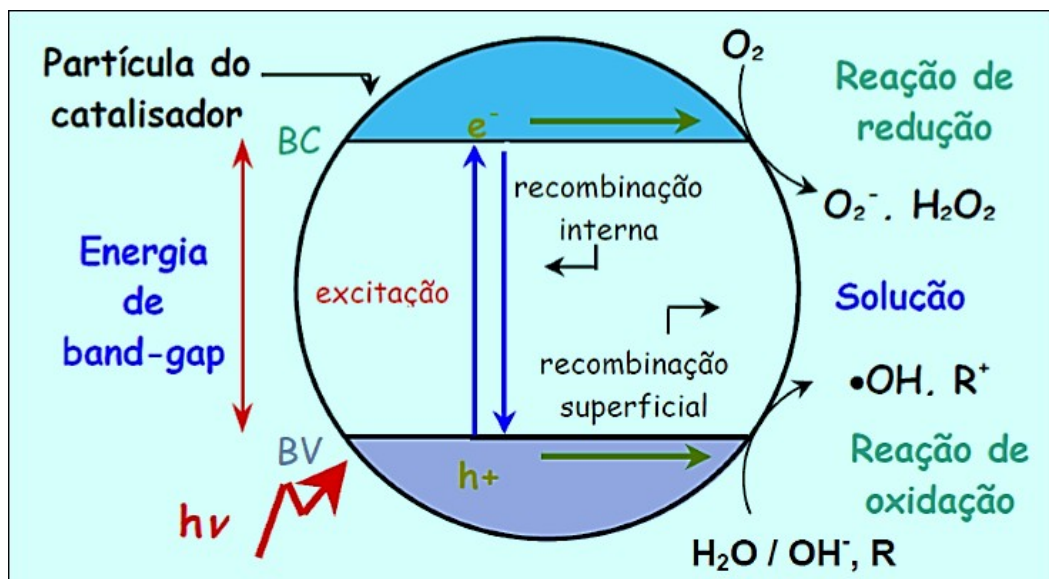


Figura 2 - Princípios do processo fotocatalítico heterogêneo de um semiconductor. Fonte: MONTAGNER *et al.*, 2005.

A atrazina pode ser degradada no meio ambiente e os compostos provenientes dessa degradação podem ser muitas vezes mais tóxicos do que o próprio pesticida. Alguns desses compostos, de acordo com GRAYMORE *et al.*, (2001) são: didealquilatrazina, hidroxiatrazina, dietilhidroxiatrazina, desisopropilhidroxiatrazina, didealquilhidroxiatrazina, sendo que os

principais produtos de degradação, segundo BARREIRO (2005), são desetilatrazina (DEA) e desisopropil atrazina (DIA), sabe-se ainda que a molécula de atrazina é formada por um anel aromático heterocíclico clorado e N-alkilado e não é facilmente biodegradada.

Tanto a atrazina como os subprodutos gerados em sua degradação são de alta persistência no solo e elevada toxicidade, podendo assim afetar a microbiota natural presente no solo além de afetar a disponibilidade de nutrientes para as plantas; prejudicar a rotação de cultura pelo efeito carryover; contaminar águas subterrâneas quando lixiviados além da contaminação de rios e lagos quando carregados através do escoamento superficial uma vez que também são adsorvidos às partículas de solo (MANCUSO *et al.*, 2011).

1.4 Quitosana

Encontrada no exoesqueleto de crustáceos, na parede celular de fungos e em outros materiais biológicos, a quitina, depois da celulose, é a fibra natural mais encontrada na natureza (SILVA *et al.*, 2010). A partir da desacetilação da quitina, obtém-se a quitosana, um polímero muito utilizado na indústria farmacêutica, na fabricação de embalagens, no clareamento de sucos, na biorremediação por adsorção de metais pesados, entre outros (STAMFORD *et al.*, 2008).

A quitosana é um copolímero formado por unidades de 2-desoxi-N-acetil-D-glucosamina e 2-desoxi-D-glucosamina. A **figura 3** a seguir traz um esquema do processo de desacetilação da quitina.

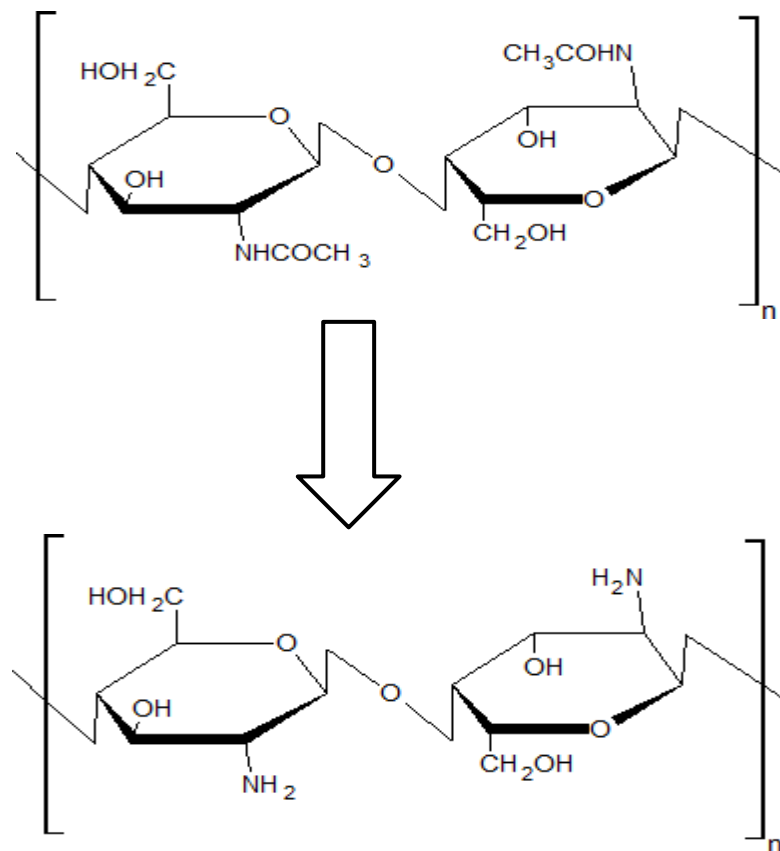


Figura 3 - Reação de desacetilação da quitina por hidrólise enzimática ou tratamento alcalino para obtenção de quitosana. Fonte: TANGPASUTHADOL *et al.*, 2003.

Apesar de suas várias utilizações, a quitosana tem ganhado destaque sendo utilizada como material ancorante na liberação controlada de moléculas orgânicas, como, fungicidas, herbicidas e corantes. Por possuir baixo custo e facilidade em seu manuseio, pode ser usada ainda como suporte em processos oxidativos avançados e como material carreador (ARNAUD, 2012).

Características como sensibilidade ao pH, biocompatibilidade e baixa toxicidade fazem com que a quitosana seja um material amplamente utilizado como novos sistemas na liberação controlada de diversas substâncias, dentre elas os herbicidas (JUSTI *et al.*, 2004).

A liberação controlada é uma tecnologia que pode ser usada para aumentar a eficiência de muitos princípios ativos. A utilização de quitosana para liberação controlada foi inicialmente utilizada pela indústria farmacêutica, com posterior expansão em outras áreas tais como: agroquímicos, fertilizantes, fármacos de uso veterinário e comidas industrializadas (POTHAKAMURY & BARBOSA-CANOVAS, 1995).

No caso da liberação de herbicidas, estudo feito por CAMPOS (2016) demonstrou que o ancoramento da molécula do herbicida atrazina à quitosana é possível e aplicável. Outro fator relevante por ele observado, durante 56 dias da liberação controlada da atrazina é que o excesso de material liberado nesse período, foi readsorvido na superfície do polímero. Essa readsorção traz inúmeros benefícios econômicos e ambientais, pois ajuda a retirar esses compostos tóxicos do meio reduzindo a persistência do herbicida e a possibilidade de lixiviação.

2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARNAUD, THATIANA MONTENEGRO STAMFORD. Preparação, caracterização e aplicação de Nanocompósitos de quitosana/quantum dots fluorescentes. Recife, 2012. 181f.: Tese (doutorado) Universidade Federal de Pernambuco. Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Ciência de Materiais, 2012.

ÁVILA, L. G.; LEITE, S. B.; DICK, D. P.; POHLMANN, A. R.; *Quim. Nova* 2009, 32, 1727.

BACKER, J. L.; MICKELSON, S. K.; Application technology and best management practices for minimizing herbicide runoff. *WeedTechnol*, 8:862-869, 1994.

BARBOSA, L. V. et al. Kaolinite-titanium oxide nanocomposites prepared via sol-gel as heterogeneous photocatalysts for dyes degradation. *Catalysis Today*. v. 246, P. 133-142, 2015.

BERNARDES, A. A.; BULHOSA, M. C. S.; GONÇALVES, F. F.; OCA, M. G. M.; WOLKE, S. I.; *Quim. Nova*, 34, 1343, 2011.

BERTONI, J.; NETO, F. L.; *Conservação de Solo*. São Paulo, SP: Ícone, 1990. 335p.

BOGATU, C. et al. Ultrasound assisted sol-gel TiO₂ powders and thin films for photocatalytic removal of toxic pollutant. *Ceramics International*. v. 43, p. 7963-7969, 2017.

BOLTON, J. R., STEFAN M. I., Fundamental photochemical approach to the concepts of • uence (UV dose) and electrical energy efficiency in photochemical degradation reactions. *Res. Chem. Intermed.*, v. 28, n. 7-9, pp. 857-870. 2002.

BORTOLETTO, R. S.; RIBEIRO, C.; Estudo da liberação controlada do herbicida ametrina em compósitos a base de PVA: carvão ativado. *Quím. Nova* [online]. 2014. vol.37, n.7, pp.1118-1121.

CAMPOS, FLÁVIO ARANTES; Dissertação de Mestrado. Liberação controlada e fotodegradação de agroquímicos. (Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica) Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde – GO. Fevereiro de 2016.

CAMPOS, F. A.; AGUIAR, A. C. R.; MEDEIROS, V. S.; BANQUINHO, A. de C.; SILVA, F. C. B.; ANDRADE, R. D. A.; CHAVES, A. R.; Degradation fotocatalítica de atrazina na presença de catalisadores nanoparticulados. *Quím. Nova* vol.40 no.1 São Paulo Jan. 2017.

CHENA, C.; YANGA, S.; GUOB, Y.; SUNA, C.; XUC, B.; *J. Hazardous Materials*, 172, 675-684. 2009.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Boletim de Monitoramento Verão janeiro/2019. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/infoagro/safras/graos/monitoramento-agricola> [Accessed Nov 13, 2019].

DADAZIO, T. S.; VELINI, E. D.; TROPALDI, L.; Obtenção e análise de espectros de absorção de luz por herbicidas. Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agrônômicas da Unesp Campus

de Botucatu, para obtenção do título de Doutor em Agronomia (Proteção de Plantas). Botucatu, 2018.

DORES, E. F. G. de C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M.; *Quim. Nova* 2001, 24, 27.

FRANS, R. et al. Experimental design and techniques for measuring and analyzing plant responses to weed control practices. In: CAMPER, N. D. *Research Methods in Weed Science*. Weed Science, Champaign, p. 29-46, 1986.

GEVÃO, B.; SEMPLE, K. T.; JONES, K. C.; *Environmental Pollution*, 108, 3. 2000.

HAIDER, A. J. et al. Exploring potential Environmental applications of TiO₂ Nanoparticles. *Energy Procedia*. v. 119, p. 332-345, 2017.

IBAMA. Relatórios de comercialização de Agrotóxicos – Boletim anual de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-deagrotoxicos#boletinsanuais> [Accessed Jan 14, 2020].

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção Agrícola – Lavoura Temporária. 2017. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/go/rioverde/pesquisa/14/10193> [Accessed Jan 16, 2020].

IMB. Instituto Mauro Borges de Estatística e Estudos Socioeconômicos. PAM – Produção Agrícola Municipal. 2017. Disponível em http://www.imb.go.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=1397:produ%C3%A7%C3%A3o-agr%C3%ADcola-municipal-2017&catid=209&Itemid=284 [Accessed Jan 14, 2020].

IUPAC. União Internacional de Química Pura e Aplicada. 2019. Pesticide Properties Database. Disponível em: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/> [Accessed Dez 08, 2019].

JUSTI, K. C.; LARANJEIRA, M. C. M.; NEVES, A.; MANGRICH, A. S.; FÁVERE, V. T.; *Polymer* 2004, 45, 6285.

KARAM, D.; MELHORANÇA, A. L.; OLIVEIRA, M. F. de; SILVA, J. A. A.; *Plantas Daninhas*. In: CRUZ, J. C. (Ed.). *Cultivo do milho*. 6. Ed. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2010. (Embrapa Milho e Sorgo. Sistemas de Produção, 1).

KENAWY, E.; *React. Funct. Polym.* 36, 31, 1998.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L. *X-ray diffraction procedures*, Wiley: New York, EUA, 1962.

LEME, P. C.; Filme de nanopartícula de dióxido de titânio com undecatungstosfosfatomanganês (melamina) e sua reatividade frente à atrazia. USP, Dissertação M.Sc., São Carlos. 2010.

LIRA, D. C. B., Estudo da degradação fotoquímica para reuso de águas de processo em complexo industrial petroquímico. USP, Dissertação M.Sc., São Paulo. 2006.

- LUTTERBECK, C. A.; MACHADO, Ê. L.; KUMMERER, K.; Chem. 120, 538, 2014.
- MANCUSO, M. A. C.; NEGRISOLI, E.; PERIM, L.; Efeito residual de herbicidas no solo (“Carryover”). Revista Brasileira de Herbicidas, v.10, n.2, p.151-164, mai./ago. 2011.
- MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W. F. Aplicação de Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de Água e Ar. Caderno temático, v. 4, p.16 - Laboratório de Química Ambiental – LQA: 2005.
- MOREIRA, A. J.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Alfenas, Brasil, 2014
- NEIVA, L. S.; COSTA, A. C. F. M.; ANDRADE, H. M. C.; GAMA, L.; Cerâmica, 58, 186. 2012.
- OLIVEIRA, M. F. de.; BRIGHENTE, A. M.; Comportamento dos Herbicidas no Ambiente (cap. 11). (Ed.) Biologia e manejo de Plantas Daninhas, 2011.
- PECHINI, M. P.; ADAMS; N. United States Patent, 3330697, 1967.
- PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. S.; LARA, S. S.; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO, L. H. C.; PIGNATI, M. G. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. Ciência e Saúde Coletiva, 22: 3281-3293. 2017.
- POTHAKAMURY, U. R.; BARBOSA-CANOVAS, G. V.; Trends Food Sci. Technol. 1995, 6.
- PRADO, A. G. S.; PESCARA, I. C.; ANDRADE, R. D. A.; HONORATO, F. N.; ALMEIDA, C. M.; Analytica 2010, 44, 62.
- RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S.; Guia de herbicidas. 4.ed. Londrina: Edição dos Autores, 1998. 648 p.
- SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; LUMBREAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. de; ARAUJO FILHO, J. C. de; OLIVEIRA, J. B. de; CUNHA, T. J. F. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos – 5. ed., rev. e ampl. – Brasília, DF: Embrapa, 2018.
- SARMENTO, 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.
- SCRIBNER, E. A.; THURMAN, E. M.; ZIMMERMAN, L. R.; Science Tot. Environment, 248, 157. 2000.
- SILVA, A. A. *et al.*, Biologia e controle de plantas daninhas. Viçosa: DFT/UFV, 2002.
- SILVA, R. C.; ANDRADE JR, M. A. S.; CESTARI, A. R.; Quim. Nova, 33(4), 880 (2010).
- SILVA, T. R.; AZEVEDO, D. A.; Resumos Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2008.

STAMFORD, T. C. M.; STAMFORD, T. L. M.; FRANCO, L. O.; Produção, propriedades e aplicações da quitosana na agricultura e no ambiente. *Microorganismos e Agro biodiversidade: o novo desafio para a agricultura*. 1ª edição, Guaíba: Agro livros, 2008, p. 568.

SZCZEPANIK, B. Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review. *Applied Clay Science*. v.141, p. 227-239, 2017.

TANGPASUTHADOL, V.; PONGCHASIRIKUL, V.; HOVEN, V. P.; *Carbohydr. Res.* 338, 937. 2003

WIRANWETCHAYAN, O. et al, 2017. Effect of alcohol solvents on TiO₂ films prepared by sol-gel method. *Surface and Coatings Technol.* v. 326, p. 310-315, 2017.

OBJETIVO

Geral

Estudou-se a liberação controlada e a fotodegradação do herbicida atrazina quando ancorada ao biopolímero de quitosana e na presença de um catalisador de dióxido de titânio, estudou-se ainda o comportamento ambiental desse herbicida no solo quanto a sua fotodegradação nos sistemas quitosana/atrazina/dióxido de titânio em condições reais de campo.

Específicos

- Preparar e padronizar a resina precursora de titânio (TiO_2);
- Sintetizar o nanocatalisador;
- Analisar a sorção e dessorção do herbicida atrazina ao polímero de quitosana;
- Estudar a fotodegradação do herbicida na ausência e na presença do catalisador;
- Delimitar a área de campo e semear a cultura do milho;
- Preparar as diferentes soluções do herbicida atrazina utilizado no ensaio;
- Coletar as amostras de solo e preparar para seu armazenamento;
- Preparar as amostras de solo para extração do herbicida;
- Analisar as amostras de solos por HPLC.

CAPÍTULO I

(Normas de acordo com a revista Scientia Agricola)

FOTODEGRADAÇÃO E LIBERAÇÃO CONTROLADA DE ATRAZINA

RESUMO: A utilização muitas vezes irracional de pesticidas, pode resultar em problemas ambientais como, contaminação das águas, do solo, do ar, alimentos, entre outros. Como forma de diminuir os impactos negativos causados pelo uso de pesticidas, diversas técnicas vêm sendo estudadas, dentre elas, a liberação controlada e utilização de catalisadores para acelerar a degradação dos resíduos de pesticidas. Sendo assim, objetivou-se estudar a liberação controlada do herbicida atrazina quando ancorada a um polímero de quitosana e avaliar sua fotodegradação. Para a fotodegradação foi utilizado um catalisador de dióxido de titânio (TiO_2), preparado pelo método proposto por Pechini e Adams, através de uma resina precursora de titânio, padronizada por gravimetria, o catalisador foi preparado por calcinação através da junção de resina e carbono (Vulcan xc72) e utilizado na forma de pó ultrafino. A caracterização do material obtido foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de Raios-X (DRX). O potencial de ancoramento e a liberação controlada da atrazina ao biopolímero foram avaliados por um período de 90 dias. A fotocatalise foi avaliada considerando a reação de degradação até a completa degradação do herbicida. Ambos estudos utilizaram a espectroscopia na região do UV-vis para obter seus resultados. Através dos resultados obtidos foi possível observar que ocorreu adsorção e liberação da atrazina ao biopolímero em todas as concentrações estudadas. Outro fato importante observado, é que durante o período de análise, o herbicida foi liberado e adsorvido na solução e novamente liberado, podendo ser algo muito benéfico ao meio ambiente. Também se observou que, a fotodegradação utilizando o catalisador de TiO_2 foi extremamente benéfica, uma vez que degradou o herbicida mais rápido quando comparado a fotólise direta.

Palavras-chave: nanocatalisador, dióxido de titânio, fotodegradação, quitosana, liberação controlada

CHAPTER I

(Standards according to the journal Scientia Agricola)

PHOTODEGRADATION AND CONTROLLED RELEASE OF ATRAZINE

ABSTRACT: The often-irrational use of pesticides, can result in environmental problems such as contamination of water, soil, air, food, among others. As a way to reduce the negative impacts caused by the use of pesticides, several techniques have been studied, among them, the controlled release and use of catalysts to accelerate the pesticide residues degradation. Thus, this work aimed to study the controlled release of the herbicide atrazine when anchored to a chitosan polymer and to evaluate its photodegradation. For photodegradation, a titanium dioxide (TiO_2) catalyst was used, prepared by the method proposed by Pechini and Adams, using a titanium precursor resin, standardized by gravimetry, the catalyst was prepared by calcination through the resin and carbon junction (Vulcan xc72) and used in the form of ultrafine powder. The material characterization was performed by scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD). The anchoring potential and the controlled release of atrazine to the biopolymer were evaluated for a period of 90 days. Photocatalysis was evaluated considering the degradation reaction until the complete herbicide degradation. Both studies used spectroscopy in the UV-vis region to obtain their results. Through the obtained results it was possible to observe that adsorption and release of atrazine to the biopolymer occurred in all studied concentrations. Another important fact observed is that during the analysis period, the herbicide was released and adsorbed to the solution several times. Which is very beneficial to the environment. It was also observed that photodegradation using the TiO_2 catalyst was extremely beneficial, since it degraded the herbicide faster when compared to direct photolysis.

Keywords: nanocatalyst, titanium dioxide, photodegradation, chitosan, controlled release

1 INTRODUÇÃO

Por se tratar de um herbicida seletivo e sistêmico que age na inibição da fotossíntese, controlando principalmente dicotiledôneas e algumas gramíneas, tanto em pré-emergência como em pós-emergência, a atrazina está entre os herbicidas mais utilizados para o combate a plantas daninhas no cultivo do milho, uma vez que esta cultura se mostra resistente a presença desse pesticida (RODRIGUES & ALMEIDA, 1998).

Pertencendo ao grupo das triazinas, a atrazina apresentou no sistema água-solo em estudos realizados por DORES & DE-LAMONICA-FREIRE (2001) e SILVA & AZEVEDO (2008), alta adsorção a matéria orgânica e argila, grande persistência no solo, hidrólise lenta e um escoamento superficial muito elevado, fazendo com que seus resíduos possam contaminar não somente o local que ocorreu sua aplicação, mas, também o solo, pequenos córregos, rios e águas subterrâneas de outras regiões.

A atrazina se tornou um pesticida de grande interesse para estudos de impacto ambiental por possuir baixa biodegradabilidade e alto potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Os herbicidas do grupo das triazinas são relativamente persistentes no ambiente e seguidamente encontrados em fontes de água potável, além disso, possuem elevada persistência no solo e sedimentos por sua alta capacidade de adsorção em argilas e materiais carbonáceos (DOMBECK *et al.*, 2004).

O ancoramento destes pesticidas em matrizes poliméricas é uma realidade e possui diversas finalidades, dentre elas a liberação controlada desses compostos, que permite melhor aproveitamento do herbicida, prolonga o seu efeito no meio, evita a aplicação excessiva de pesticidas em áreas agrícolas e reduz a probabilidade de problemas ambientais relacionados à contaminação por estes produtos (BORTOLETTO & RIBEIRO, 2014).

Alguns herbicidas como o trifluralin e o paraquat sofrem rápida fotodecomposição na superfície do solo, já a atrazina necessita de maior tempo de exposição para que esse processo ocorra (DADAZIO *et al.*, 2018). No entanto, CAMPOS *et al.*, (2017) demonstraram que a formação de um compósito de quitosana/atrazina/dióxido de titânio é capaz de elevar o potencial de degradação desse herbicida.

A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia eficaz e econômica para remover poluentes orgânicos dos corpos aquáticos, podendo ser aplicada na limpeza de derramamento de óleo, eliminação de surfactantes e de corantes de água industrial (SZCZEPANIK, 2017). Além disso,

esse processo permitindo tratar misturas complexas de contaminantes, uma vez que não é seletivo (BARBOSA *et al.*, 2015).

O uso do TiO₂ como semicondutor para fotocatalise heterogênea, tem sido amplamente utilizado em uma série de aplicações, tais como células solares, sensores de gás, baterias, tintas, revestimentos autolimpantes e outras (BOGATU *et al.*, 2017; WIRANWETCHAYAN *et al.*, 2017). Estas aplicações do TiO₂ são decorrentes das suas propriedades, tais como, boa estabilidade química, boa transparência óptica, alto índice de refração, baixo custo, baixa toxicidade e alta estabilidade fotoquímica, bem como excelentes propriedades de oxidação (HAIDER *et al.*, 2017; SZCZEPANIK, 2017).

Comprimentos de luz inferiores a 300 nm na superfície do solo foi relatado por REICHARDET (1996) como insuficiente para a degradação das moléculas de herbicidas, através da absorção luminosa. No entanto, pesquisas recentes como a de CAMPOS *et al.*, (2017), mostraram que quando ancorado a catalisadores nanoestruturados, herbicidas podem ser degradados mais rapidamente. CAMPOS *et al.*, (2017) utilizando dióxido de titânio como catalisador nanoparticulado, ancorado a uma matriz de quitosana, na presença da molécula de atrazina, observaram pelo período de 100 minutos, que mesmo em comprimentos de ondas inferiores a 300 nm, ocorre a degradação do herbicida através da fotodecomposição

A atrazina pode ser degradada no meio ambiente e os compostos provenientes dessa degradação podem ser muitas vezes mais tóxicos do que o próprio pesticida. Alguns desses compostos, de acordo com GRAYMORE *et al.*, (2001) são: didealquilatrazina, hidroxiatrazina, dietilhidroxiatrazina, desisopropilhidroxiatrazina, didealquilhidroxiatrazina, sendo que os principais produtos de degradação, segundo BARREIRO (2005), são desetilatrazina (DEA) e desisopropil atrazina (DIA), sabe-se ainda que a molécula de atrazina é formada por um anel aromático heterocíclico clorado e N-alkilado e não é facilmente biodegradada.

Tanto a atrazina como os subprodutos gerados em sua degradação são de alta persistência no solo e elevada toxicidade, podendo afetar a microbiota natural presente no solo além de afetar a disponibilidade de nutrientes para as plantas; prejudicar a rotação de cultura pelo efeito carryover; contaminar águas subterrâneas quando lixiviados além da contaminação de rios e lagos quando carregados através do escoamento superficial uma vez que também são adsorvidos às partículas de solo (MANCUSO *et al.*, 2011).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Local

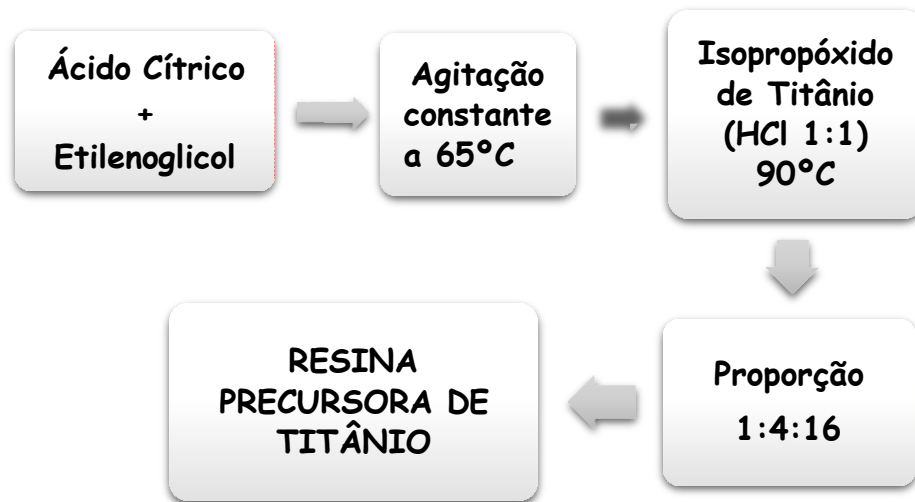
O trabalho foi desenvolvido nos Laboratórios de pesquisa no Bloco de Agroquímica, com ênfase ao laboratório de Química de Materiais Energéticos Renováveis e Aplicáveis (QUIMERA) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – campus Rio Verde, localizado na Rodovia Sul Goiana, Km 01 - Zona Rural do município de Rio Verde - GO a 17° 47' e 53'' de latitude Norte e 51° 55' 53'' de latitude Sul, no sudoeste de Goiás a 743 m de altitude

2.2 Materiais

Todos os reagentes utilizados neste trabalho possuíam 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 mili-Q, isopropóxido de titânio IV 97% (Sigma Aldrich), ácido cítrico 99% (VETEC), etilenoglicol 99,9% (VETEC), quitosana (Polymar), atrazina 99% (Sigma Aldrich).

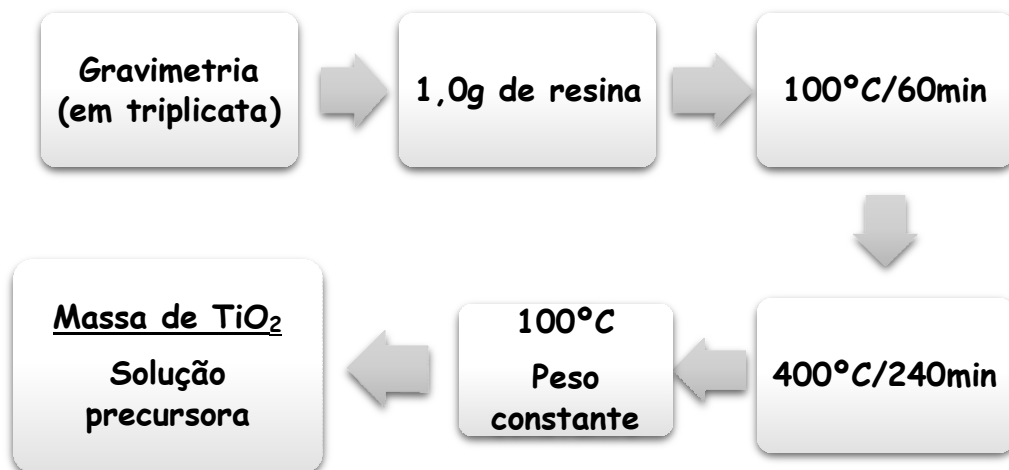
2.3 Preparação da resina precursora de titânio

O catalisador de dióxido de titânio foi preparado utilizando o método proposto por Pechini e Adams (1967), que se utilizou uma resina precursora para sintetizar o catalisador nanoparticulado. Para a preparação da resina precursora de titânio, uma quantidade conhecida de ácido cítrico foi diluída em etilenoglicol sob agitação constante a temperatura 65°C. Após a completa dissolução do ácido cítrico, a temperatura foi elevada a 90°C e uma solução de isopropóxido de titânio, diluído em HCl 1:1, foi adicionada a solução inicial, as quantidades de reagentes utilizados para o preparo da resina respeitaram as proporções de 1:4:16 em mol, de metal, ácido cítrico e etilenoglicol respectivamente. Após ocorrer a completa dissolução do $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, obteve-se a resina precursora de Titânio. Todo o processo está representado no fluxograma a seguir.



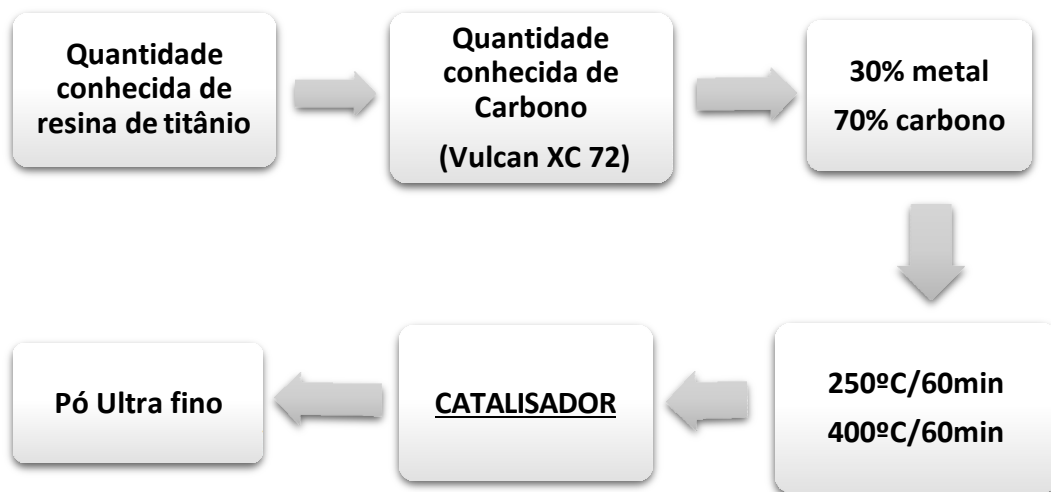
2.4 Padronização da resina

A padronização da resina de titânio foi realizada utilizando o método de termogravimetria em triplicata. Para tanto, pesou-se uma alíquota de 1,0 g de resina precursora de titânio que em seguida foi transferida para um cadinho de porcelana, previamente limpo e aferido. A resina foi calcinada em forno tipo mufla utilizando uma rampa de aquecimento para padronização: aquecimento até 100°C por 60 minutos; seguido de aquecimento até 400°C por 240 minutos; e retorno a 100°C por tempo suficiente para que se obtivesse massa constante de resina. A partir da massa de TiO_2 obtida foi calculada a concentração para as soluções precursoras.



2.5 Preparo do catalizador

O catalisador de TiO_2 foi utilizado na forma de pó ultrafino e para sua preparação foi adicionado a um cadinho uma quantidade conhecida da resina precursora de titânio e em seguida adicionada uma quantidade conhecida de carbono (Vulcan XC 72), respeitando as proporções de 70% de carbono e 30% de metal. Os cadinhos foram levados ao forno mufla que se aplicou-se uma rampa de aquecimento até 250 °C, mantida por uma hora e em seguida aplicou outra rampa de aquecimento até 400°C e foi mantida por mais uma hora formando assim, o catalisador.



2.6 Caracterização do catalisador

A caracterização do catalisador nanoparticulado foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX).

Para as análises de DRX foi utilizado um difratômetro *Bruker D8 Discover* do Laboratório de Microscopia do Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação de Goiás (CRTI – GO). Utilizou-se radiação monocromática de um tubo com anodo 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 5° a 80°, com passo de 0,01°. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante as medidas.

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 80x, 250x e 500x.

2.7 Produção de material adsorvente

O material adsorvente foi preparado através da dissolução de 5 g de quitosana em solução de ácido acético 2%. A mistura foi mantida sob agitação durante 24 horas e a concentração obtida para a solução final foi de 2% de adsorvente. O pH da solução foi ajustado para 5. Foram preparadas 4 soluções de atrazina, sendo uma solução preparada com padrão analítico na concentração de 20 mg L⁻¹ e as demais preparadas com atrazina comercial em concentrações, correspondente a 10 mg L⁻¹, 20 mg L⁻¹ e 40 mg L⁻¹, a fim de estudar a influência da concentração no processo de adsorção.

2.8 Testes de liberação

As taxas de adsorção e liberação foram determinadas misturando as soluções do material 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 90 dias. As leituras de absorvância foram realizadas diariamente em espectrômetro Perkin Elmer Lambda 750 UV-vis/Nira, com varredura de 200 a 400 nm, disponível na Central Analítica do IFGoiano – Rio Verde, Goiás. Foram usadas cubetas de quartzo, com caminho óptico de 1 cm, para obtenção dos espectros (CAMPOS, 2016).

2.9 Avaliação da Atividade Fotocatalítica

A atividade catalítica foi avaliada considerando a reação de degradação fotocatalítica usando o herbicida atrazina em uma solução de quitosana na concentração de 20 mg L⁻¹, preparada com o herbicida em sua formulação comercial e com o padrão analítico. As soluções de quitosana foram preparadas contendo uma concentração de 20 mg L⁻¹ e adicionadas a um béquer, junto a 20 mg L⁻¹ do nanocatalisador de TiO₂, levadas em seguida a uma câmara de fotorradiação ultravioleta (UV) (**Figura 1**). A solução permaneceu sob agitação magnética e irradiação de lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W. A mistura foi disposta a uma distância de 12 cm da fonte de luz e alíquotas de 1ml foram coletadas a cada 15min até completa degradação do herbicida (CAMPOS, 2016). Para efeito de comparação, também foi realizada a fotodegradação de amostras contendo apenas a solução de atrazina sem adição de catalisador (controle).

A **figura 1** mostra a câmara de fotoreação em que foram realizados os procedimentos de fotodegradação.



Figura 1 - Câmara de fotoreação equipada com uma lâmpada de vapor de mercúrio 400 Watts, um agitador magnético e coolers para resfriamento.

2.10 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 IFGoiano – Rio Verde, Goiás. Foram usadas cubetas de quartzo, com caminho óptico de 1 cm, para aquisição dos espectros.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do Catalisador

O processo de caracterização do material preparado em laboratório, visou avaliar a eficiência da etapa de síntese dos semicondutores (fotocatalisador) e a estrutura da fase obtida, a qual influencia, significativamente, o processo de fotocatalise.

A identificação da fase cristalina obtida por DRX foi realizada por comparação do difratograma da amostra analisada com o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

A **figura 2** apresenta o difratograma obtido para a amostra do catalisador de TiO_2 preparada pelo método Pechini e Adams (1967).

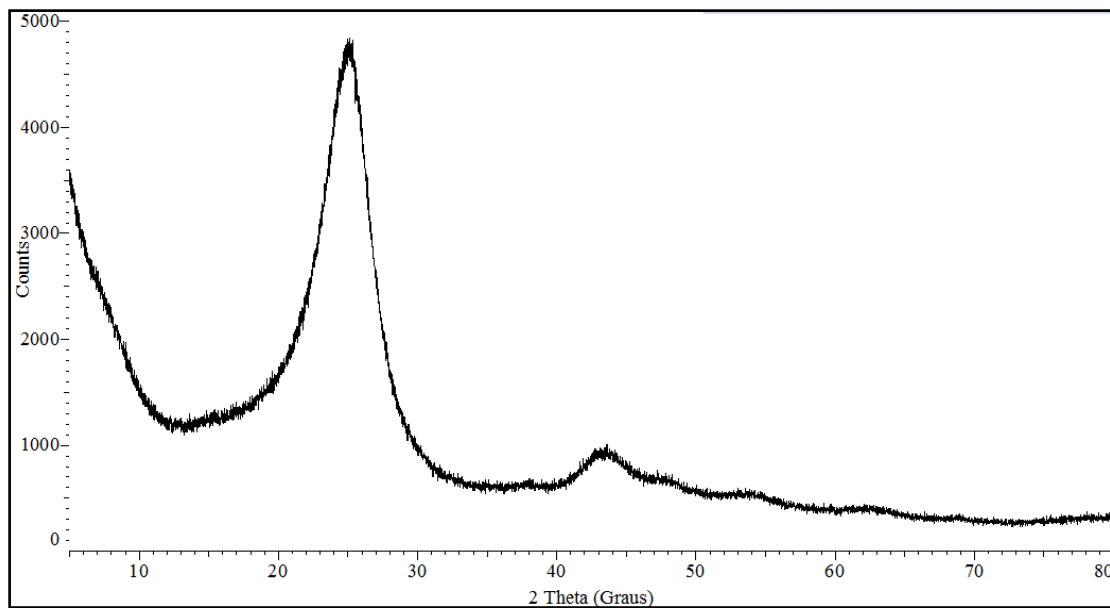


Figura 2 - Difratograma do catalisador de TiO_2 preparado pelo método Pechini

A análise de DRX do catalisador de dióxido de titânio apresentou apenas a formação da fase cristalina anatase (JCPDS 21-1272), que apresenta o pico de difração, identificados na figura 3.

Pelo difratograma se observa alargamento do pico, que indica a característica nanométrica das partículas do catalisador (NEIVA *et al.*, 2012).

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As **figuras 3 e 4** mostram as micrografias obtidas por MEV, das amostras do catalisador de TiO_2 . Sendo a **figura 3(a)** com aproximação de 80X, a **figura 3(b)** com aproximação de 250X e a **figura 4(a) e 4(b)** com aproximação de 500X em diferentes pontos.

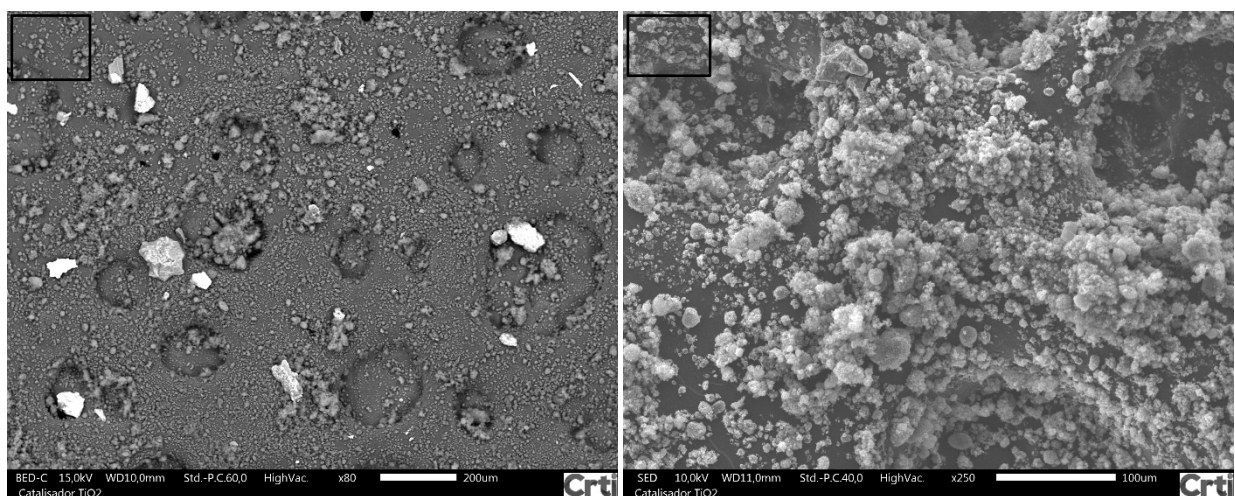


Figura 3 - Micrografias do catalisador de TiO_2 , (a) 80 X e (b) 250X.

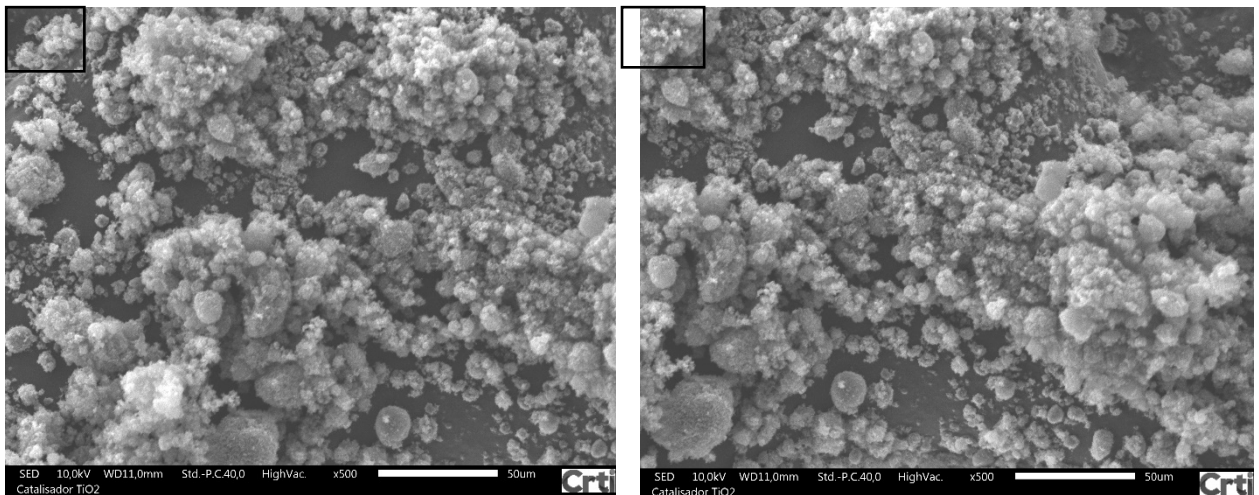


Figura 4 - Micrografias do catalisador de TiO_2 em diferentes pontos (c) e (d) 500X.

Pelas micrografias, é possível verificar a formação das nanopartículas e nas imagens obtidas ficam evidentes a formação de aglomerados, que podem estar relacionados a sinterização do material, devido ao processo de preparação do catalisador envolver a calcinação do mesmo em temperatura relativamente elevada.

A morfologia do catalisador apresentou aglomerados grandes, com característica de blocos densos com tamanhos irregulares e heterogêneos de aspecto rígido, com variação nos tamanhos dos aglomerados.

Através do mapeamento químico (EDS), é possível observar a eficiência na síntese do nanocatalisador e confirmar ainda a presença dos elementos químicos oriundos dos materiais utilizados para a síntese. É possível observar a presença do catalisador (TiO_2) suportado em carbono. O EDS foi feito em diferentes pontos e a figura 5 a seguir mostra o mapeamento químico de um dos pontos suportados.

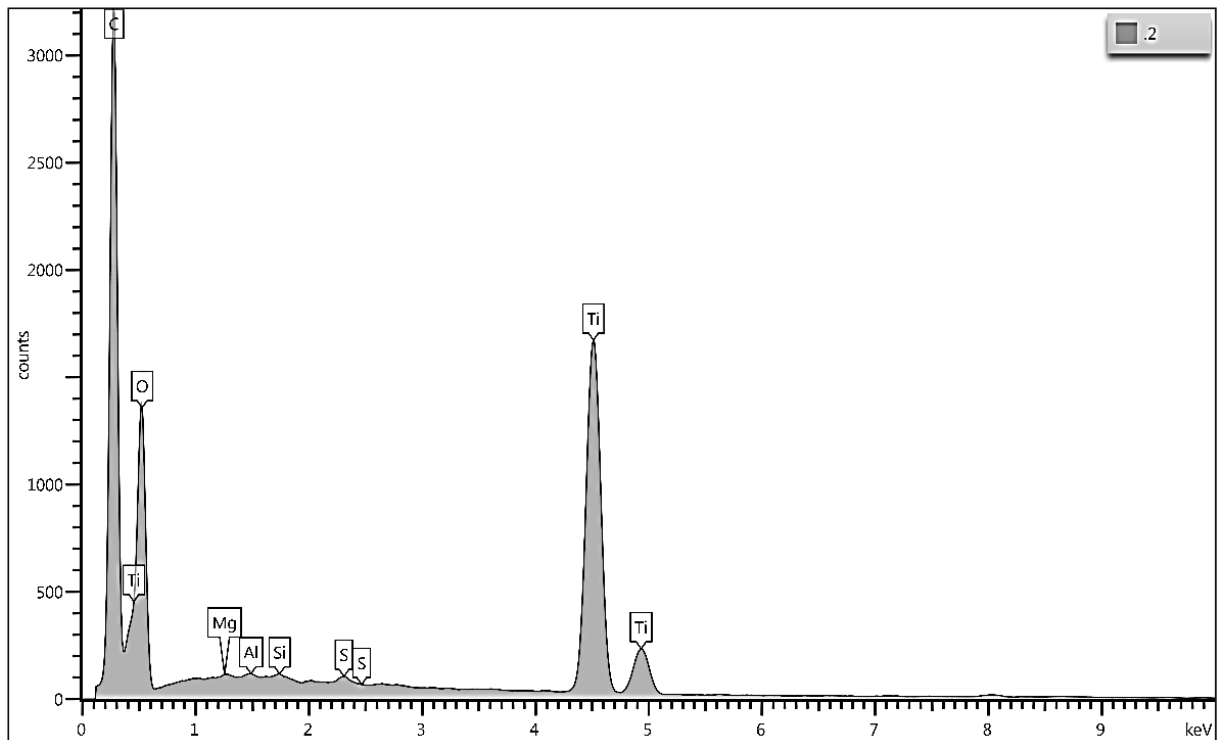


Figura 5 - Espectro do mapeamento químico (EDS) do catalisador TiO₂ suportado em Carbono Vulcan XC 72.

Foi possível observar através do mapeamento químico, que para todos os pontos analisados houve semelhança no espectro, seguindo um mesmo padrão de picos e a presença dos materiais utilizados na síntese

É possível observar ainda, que os picos que apresentam maiores concentrações são para os principais elementos utilizados no preparado do catalisador, sendo eles o carbono em maior quantidade seguido do titânio e do oxigênio, comprovando assim a eficiência para a técnica empregada.

3.3 Adsorção da atrazina a quitosana

O estudo da adsorção da atrazina ao compósito de quitosana foi desenvolvido a fim de se conhecer o tempo necessário para o equilíbrio de adsorção e o comportamento do herbicida quando ancorado ao biopolímero. As análises foram realizadas utilizando espectroscopia na região do UV/Vis entre os comprimentos de onda de 200 e 400 nm. As análises de adsorção foram realizadas pelo período de 90 dias utilizando padrão analítico de atrazina na concentração de 20 mg L⁻¹ incorporado à solução de quitosana e utilizado ainda a formulação comercial do herbicida preparadas em três diferentes concentrações, sendo elas 10 mg L⁻¹, 20 mg L⁻¹ e 40 mg

L⁻¹. As soluções foram mantidas sobre agitação pelo período de 24 horas para que pudessem entrar em equilíbrio e os resultados obtidos após esse período são apresentados a seguir.

A **figura 6** apresenta os espectros de absorbância obtidos para o período de 0 a 10 dias para as soluções de quitosana contendo atrazina comercial na concentração de 40 mg L⁻¹.

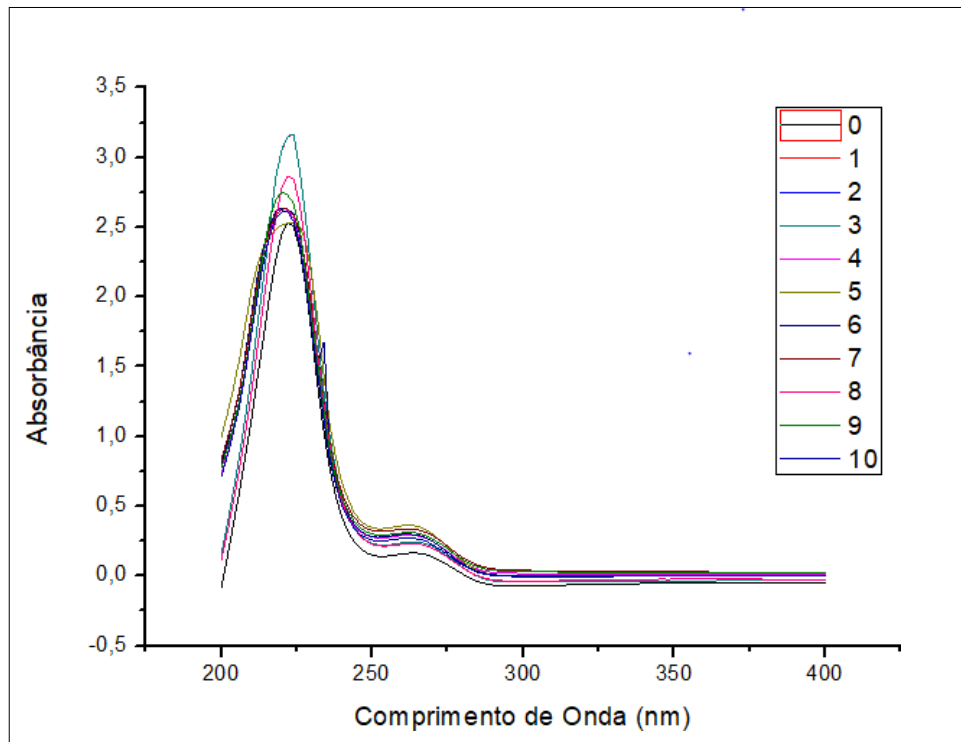


Figura 6 - Gráfico da absorbância da solução de quitosana contendo atrazina comercial na concentração de 40 mg L⁻¹.

É possível observar que o pico de absorbância característico da atrazina se encontra em comprimento de onda aproximado de 222 nm, o que está de acordo com a literatura (ÁVILA *et al.*, 2009). Observa-se, que nos primeiros dias houve uma pequena adsorção do herbicida ao polímero de quitosana, isso ocorre por ser estabelecido e utilizado o tempo de equilíbrio sob agitação por 24 horas, que promoveu grande adsorção inicial da atrazina ao polímero.

Os valores das concentrações de atrazina em solução foram obtidos a partir das absorbâncias para o comprimento de onda em 222 nm, característico da atrazina (ÁVILA *et al.*, 2009), através da lei de Beer-Lambert, $\epsilon = A/cl$, baseado no caminho óptico da cela de absorção (l), absorbância (A) e absortividade molar (LIRA, 2006).

Para o coeficiente de absortividade molar foi utilizado o valor de 3902,1 L.mol⁻¹.cm⁻¹, esse valor foi encontrado em estudo feito por LEME (2010) para o herbicida atrazina em comprimento de onda em 220 nm. Este valor está bem próximo ao valor encontrado por BOLTON e STEFAN

(2002) que obtiveram um coeficiente de absorvidade molar para atrazina de $3683,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. As tabelas com os respectivos valores para as concentrações encontram-se no **anexo 1**.

Foi possível notar que ocorre a adsorção da atrazina em todas as concentrações estudadas, tanto para a solução preparada com o padrão analítico do herbicida como para as soluções preparadas com a atrazina em sua formulação comercial em diferentes concentrações.

A **figura 7** a seguir mostra o gráfico para a concentração de 20 mg L^{-1} preparada com o padrão analítico do herbicida atrazina. O gráfico foi montado levando em consideração as concentrações de atrazina vs tempo de adsorção, mostrando assim o comportamento de adsorção do herbicida durante o período de 90 dias estudados.

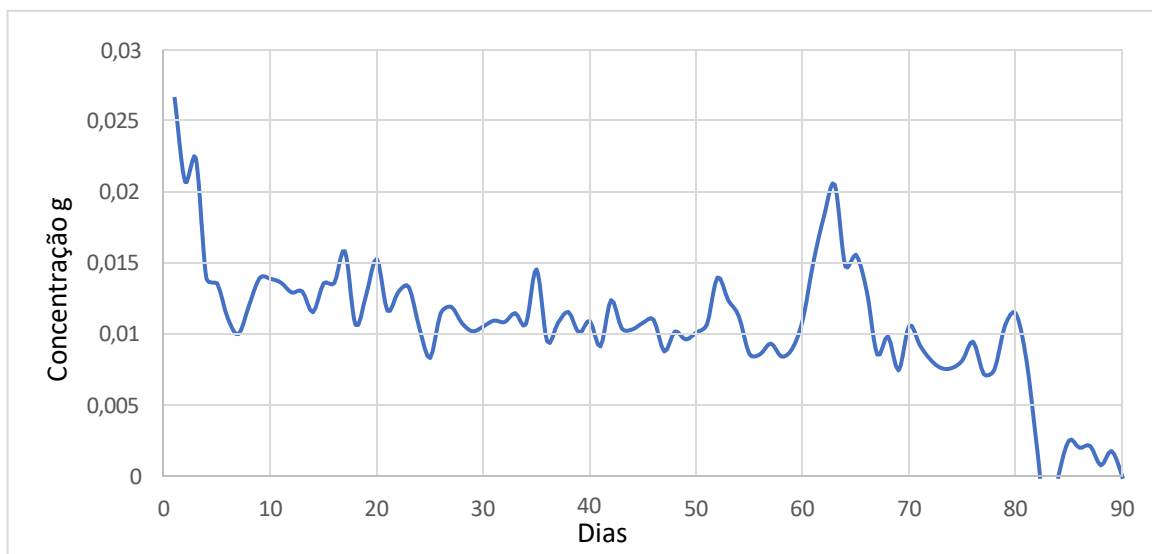


Figura 7 - Gráfico do comportamento de adsorção e liberação do herbicida atrazina em solução de quitosana durante 90 dias para concentração de 20 mg L^{-1} com atrazina em padrão analítico.

Para a adsorção com a atrazina em padrão analítico é possível observar no gráfico que o herbicida continua sendo adsorvido ao biopolímero nos primeiros dias, demonstrando que são necessários um tempo maior que 24 horas para que se alcance o equilíbrio da solução. No entanto, após chegar ao equilíbrio é possível perceber que ocorre a liberação gradativa da atrazina, com o processo de adsorção ocorrendo simultaneamente próximo aos 55 dias. A partir desse período, observa-se uma liberação gradativa do herbicida, com pico máximo próximo aos 63 dias. Após esse período de máxima liberação, a atrazina volta a ser reabsorvida na solução. Tal comportamento também pode ser observado para as soluções preparadas com o herbicida convencional.

As **figuras 8, 9 e 10** a seguir, trazem os gráficos para as concentrações de 10 mg L^{-1} , 20 mg L^{-1} e 40 mg L^{-1} respectivamente, preparadas com atrazina em sua formulação comercial. Os gráficos foram montados levando em consideração as concentrações de atrazina vs tempo de adsorção, mostrando assim o comportamento de adsorção do herbicida durante o período de 90 dias estudados.

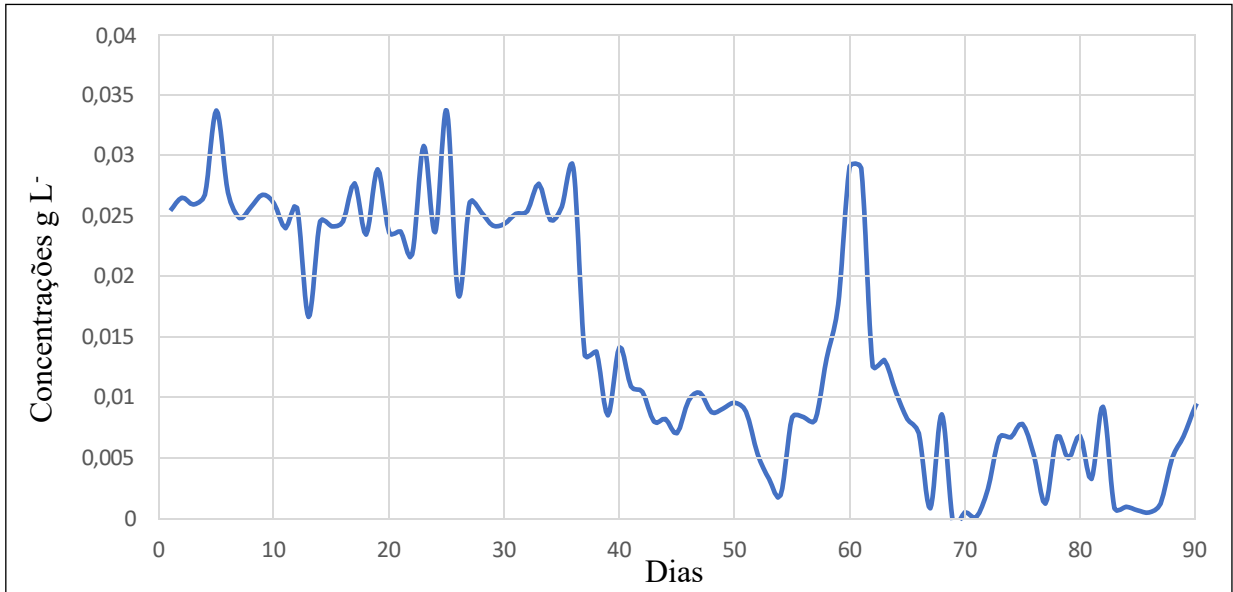


Figura 8 - Gráfico do comportamento de adsorção e liberação do herbicida atrazina na solução de quitosana durante 90 dias para concentração de 10 mg L^{-1} com atrazina comercial.

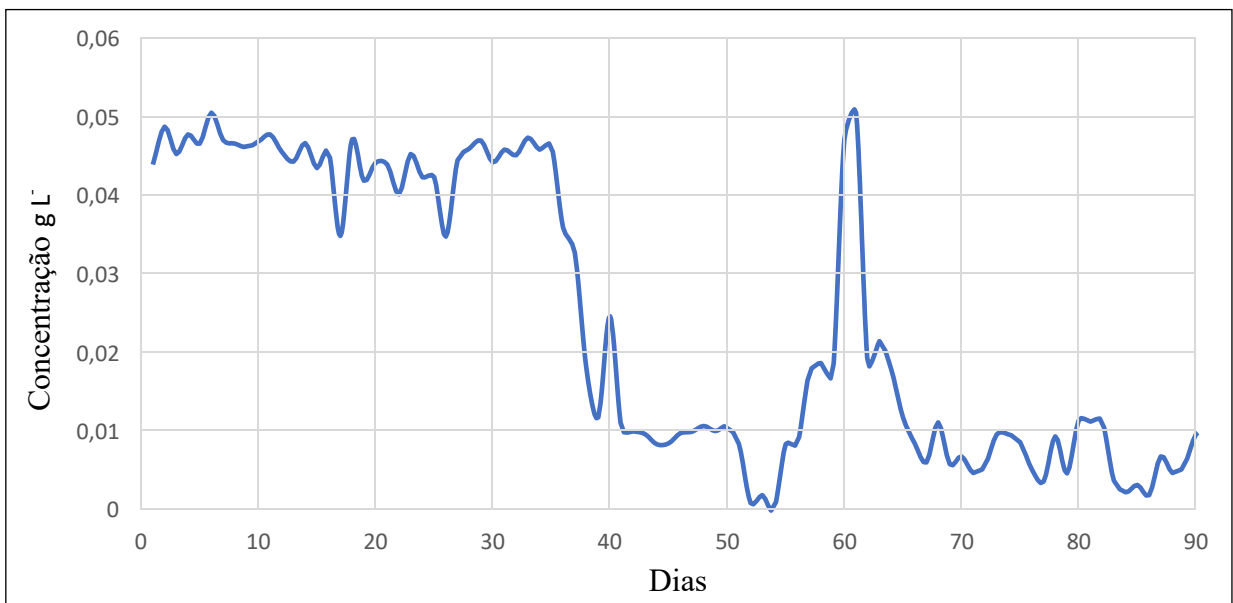


Figura 9 - Gráfico do comportamento de adsorção e liberação do herbicida atrazina na solução de quitosana durante 90 dias para concentração de 20 mg L^{-1} com atrazina comercial.

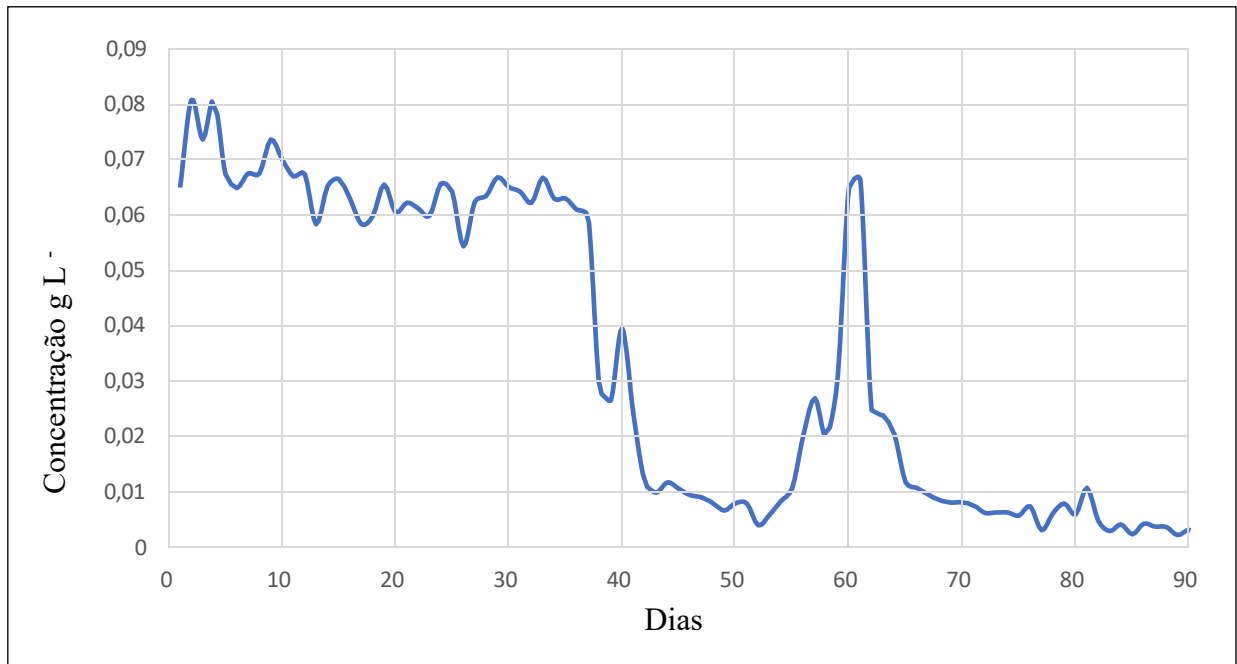


Figura 10 - Gráfico do comportamento de adsorção e liberação do herbicida atrazina na solução de quitosana durante 90 dias para concentração de 40 mg L^{-1} com atrazina comercial.

É possível observar que para todas as concentrações estudadas o herbicida manteve um padrão de adsorção e liberação junto a solução de quitosana, muito parecido. A maior concentração do herbicida pode ser observada nos primeiros dias, e foi registrado a sua concentração máxima. Após esse período é possível notar que a atrazina se manteve estável na solução, ocorrendo pequenas liberações e readsorções ao polímero por um período aproximado de 35 dias. Em seguida o herbicida passa a ter sua adsorção mais acentuada, com pequenas liberações, até aproximadamente 52º dia quando se observa um novo pico em sua liberação próximo aos 62º dia e após esse período se observa novamente a adsorção do herbicida a solução.

Campos *et al.*, (2017) estudando a adsorção de atrazina ao polímero de quitosana por 56 dias, observou máxima retenção do herbicida aos 35 dias.

É possível perceber ainda pela leitura dos gráficos de concentração, que o herbicida tem sua liberação máxima, próximo aos 5 dias, sendo readsorvido pelo polímero logo em seguida.

Segundo Kenawy (1998), é desejável que haja a liberação rápida do herbicida logo nos primeiros dias, pois, nos períodos iniciais da aplicação, a maioria das plantas daninhas já estão em processo de germinação.

Outro fato importante que pode ser observado, é que durante o período de análise, o herbicida é liberado e readsorvido na superfície do polímero em questão, várias vezes, em todas as condições

analisadas, e é muito benéfico ao meio ambiente, uma vez de esta readsorção, pode retirar a atrazina do meio aplicado e reduzir a sua persistência sem perder seu potencial, diminuindo os riscos de contaminação.

3.4 Fotodegradação

O propósito de usar esta técnica foi compreender melhor a interação entre a matéria e a radiação UV e acompanhar o ensaio de fotodegradação, catalisado pela nanopartícula do semiconductor.

Como a atrazina pode sofrer fotólise, foi feita a fotodegradação deste herbicida sem adição do catalisador, apenas por irradiação direta de luz UV, sendo estes resultados apresentados na **figura 11** a seguir.

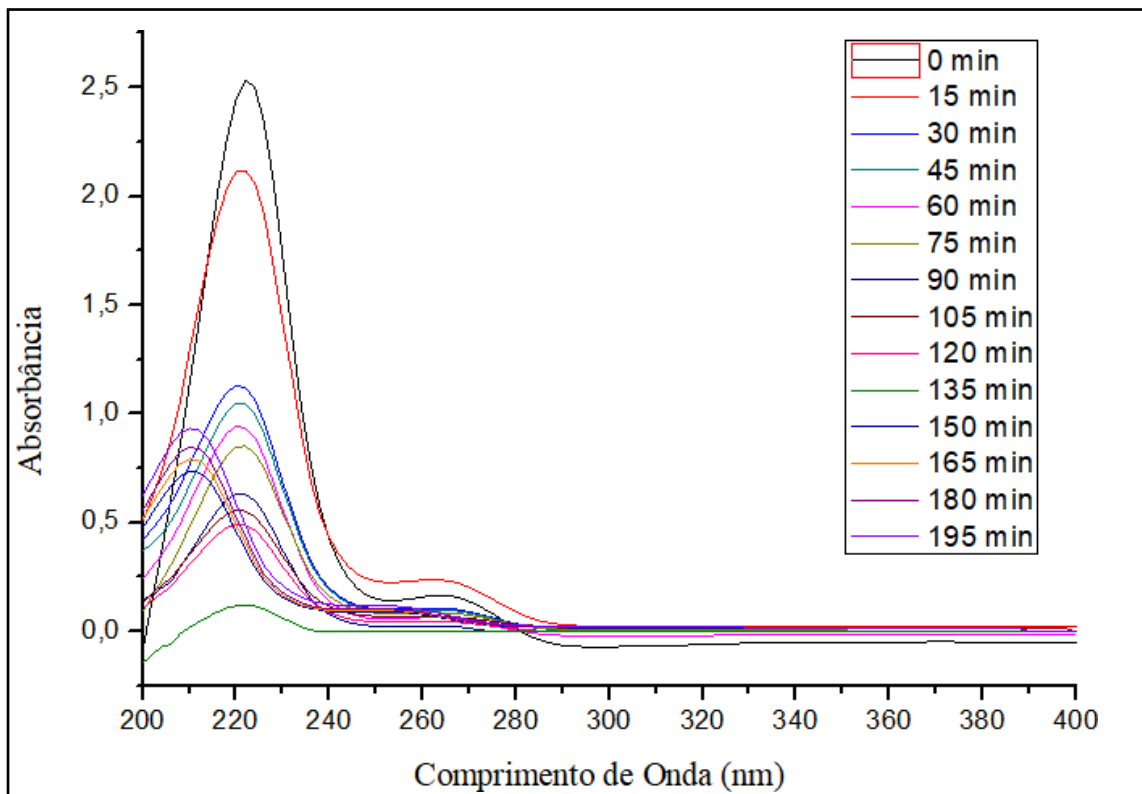


Figura 11 - Espectro de absorvância ultravioleta da solução de atrazina comercial submetida à fotólise direta na concentração de 20 mg L⁻¹.

Pelos valores de absorvância obtidos no tempo zero, início da fotólise, é observado um pico característico da atrazina, que correspondem às transições eletrônicas que ocorrem de π para π^* (222 nm) (CHENA et al., 2009).

Após 30 minutos de irradiação, observa-se decaimento da absorvância do pico característico da atrazina em 222 nm, evidenciando ocorrência da degradação do herbicida.

Além disso, a partir de 135 minutos de reação, é possível observar aumento da absorbância nos comprimentos de onda de 210 nm, que está relacionado à formação de subproduto de degradação da atrazina, sendo o pico de 210 nm relacionado ao composto desetilatrizona um dos principais subprodutos formados na degradação deste herbicida (MOREIRA, 2014).

O processo de fotodegradação na presença do catalisador de TiO_2 , também foi acompanhado por espectroscopia de absorção na região do UV-vis, e os resultados obtidos são apresentados na **figura 12**.

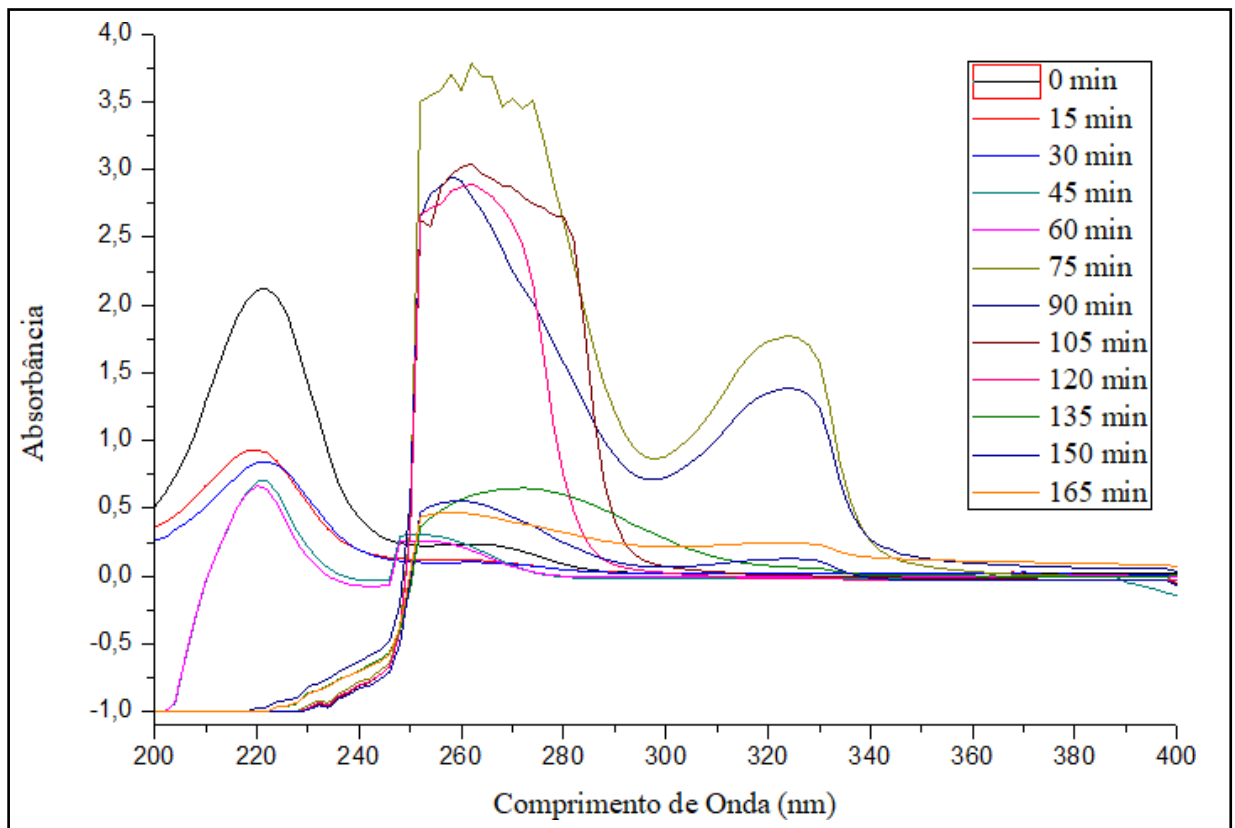


Figura 12 - Espectro de absorbância ultravioleta da solução de atrazina comercial na presença do catalisador de TiO_2 , submetida à fotólise na concentração de 20 mg L^{-1} .

Para o processo fotocatalítico, na presença de TiO_2 , foi possível observar o mesmo comportamento da fotólise direta, quanto a diminuição do pico de absorbância característico da atrazina no comprimento de onda de 222 nm. No entanto, para esse processo, observa-se um aumento da absorbância (na região de 260 e 330 nm), esses picos podem estar relacionados aos subprodutos formados. Após 60 minutos de irradiação, foi detectada a menor absorbância da atrazina, não sendo possível mais sua detecção a partir desse momento. Esse fato pode estar relacionado a sua completa degradação, uma vez que subprodutos passaram a ser detectados.

A fotodegradação utilizando o catalisador de TiO_2 , nos mostra uma degradação mais rápida do herbicida quando comparado a sua fotólise direta. Pode ser observado ainda que houve a formação de subprodutos possivelmente oriundos da degradação do herbicida, uma vez que esses subprodutos não foram observados na fotodegradação direta.

Os principais compostos formados na degradação da atrazina, segundo GEVÃO *et al.*, (2000), são compostos hidroxilados e clorados, 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);
- ❖ Hidroxiatrazina (2-hidroxi-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina - HA).

Ainda segundo GEVÃO *et al.*, (2000), compostos clorados apresentam toxicidade semelhante à atrazina. No entanto, observa-se que esses subprodutos formados também sofreram uma possível degradação, uma vez que sua detecção está muito próxima a 0 passados 165 minutos de irradiação luminosa.

Quando se compara a fotodegradação com e sem a presença do catalisados, é possível observar que houve diminuição no pico característico da atrazina de forma mais rápida. Mesmo ocorrendo a formação de subprodutos na degradação com TiO_2 , possivelmente também tóxicos ao meio ambiente, esses subprodutos sofreram suas degradações mais rápidas quando comparados ao subproduto observado na fotólise direta.

Com isso, pode afirmar que o uso do catalisador de dióxido de titânio para a fotodegradação da atrazina se faz extremamente viável, pois acelera o processo de degradação da atrazina disponível na solução.

4 CONCLUSÃO

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

O material sintetizado apresentou escala manométrica, e pode ser confirmado pelas análises

de microscopia eletrônica de varredura e difração de Raios-X.

A utilização do catalisador de TiO_2 , no processo de fotocatalise heterogênea, mostrou-se eficaz na degradação da molécula da atrazina. Com base nas análises de UV-Vis utilizando este catalisador, observou-se maior decaimento de absorbância ao longo da fotodegradação apresentando redução significativa deste herbicida e formação de outros compostos como subprodutos da degradação desse pesticida.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARNAUD, THATIANA MONTENEGRO STAMFORD. Preparação, caracterização e aplicação de Nanocompósitos de quitosana/quantum dots fluorescentes. Recife, 2012. 181f. : Tese (doutorado) Universidade Federal de Pernambuco. Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Ciência de Materiais, 2012.

ÁVILA, L. G.; LEITE, S. B.; DICK, D. P.; POHLMANN, A. R.; *Quim. Nova* 2009, 32, 1727.

BACKER, J. L.; MICKELSON, S. K.; Application technology and best management practices for minimizing herbicide runoff. *Weed Technol*, 8:862-869, 1994.

BARBOSA, L. V. et al. Kaolinite-titanium oxide nanocomposites prepared via sol-gel as heterogeneous photocatalysts for dyes degradation. *Catalysis Today*. v. 246, P. 133-142, 2015.

BERNARDES, A. A.; BULHOSA, M. C. S.; GONÇALVES, F. F.; OCA, M. G. M.; WOLKE, S. I.; *Quim. Nova*, 34, 1343, 2011.

BERTONI, J.; NETO, F. L.; *Conservação de Solo*. São Paulo, SP: Ícone, 1990. 335p.

BOGATU, C. et al. Ultrasound assisted sol-gel TiO₂ powders and thin films for photocatalytic removal of toxic pollutant. *Ceramics International*. v. 43, p. 7963-7969, 2017.

BOLTON, J. R., STEFAN M. I., Fundamental photochemical approach to the concepts of • uence (UV dose) and electrical energy efficiency in photochemical degradation reactions. *Res. Chem. Intermed.*, v. 28, n. 7-9, pp. 857-870. 2002.

BORTOLETTO, R. S.; RIBEIRO, C.; Estudo da liberação controlada do herbicida ametrina em compósitos a base de PVA: carvão ativado. *Quím. Nova* [online]. 2014. vol.37, n.7, pp.1118-1121.

CAMPOS, FLÁVIO ARANTES; Dissertação de Mestrado. Liberação controlada e fotodegradação de agroquímicos. (Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica) Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde – GO. Fevereiro de 2016.

CAMPOS, F. A.; AGUIAR, A. C. R.; MEDEIROS, V. S.; BANQUINHO, A. de C.; SILVA, F. C. B.; ANDRADE, R. D. A.; CHAVES, A. R.; Degradação fotocatalítica de atrazina na presença de catalisadores nanoparticulados. *Quím. Nova* vol.40 no.1 São Paulo Jan. 2017.

CHENA, C.; YANGA, S.; GUOB, Y.; SUNA, C.; XUC, B.; *J. Hazardous Materials*, 172, 675-684. 2009.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Boletim de Monitoramento Verão janeiro/2019. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/infoagro/safras/graos/monitoramento-agricola> [Accessed Nov 13, 2019].

DADAZIO, T. S.; VELINI, E. D.; TROPALDI, L.; Obtenção e análise de espectros de absorção de luz por herbicidas. Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agrônômicas da Unesp Campus

de Botucatu, para obtenção do título de Doutor em Agronomia (Proteção de Plantas). Botucatu, 2018.

DORES, E. F. G. de C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M.; *Quim. Nova* 2001, 24, 27.

FRANS, R. et al. Experimental design and techniques for measuring and analyzing plant responses to weed control practices. In: CAMPER, N. D. *Research Methods in Weed Science*. Weed Science, Champaign, p. 29-46, 1986.

GEVÃO, B.; SEMPLE, K. T.; JONES, K. C.; *Environmental Pollution*, 108, 3. 2000.

HAIDER, A. J. et al. Exploring potential Environmental applications of TiO₂ Nanoparticles. *Energy Procedia*. v. 119, p. 332-345, 2017.

IBAMA. Relatórios de comercialização de Agrotóxicos – Boletim anual de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-deagrotoxicos#boletinsanuais> [Accessed Jan 14, 2020].

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção Agrícola – Lavoura Temporária. 2017. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/go/rioverde/pesquisa/14/10193> [Accessed Jan 16, 2020].

IMB. Instituto Mauro Borges de Estatística e Estudos Socioeconômicos. PAM – Produção Agrícola Municipal. 2017. Disponível em http://www.imb.go.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=1397:produ%C3%A7%C3%A3o-agr%C3%ADcola-municipal-2017&catid=209&Itemid=284 [Accessed Jan 14, 2020].

IUPAC. União Internacional de Química Pura e Aplicada. 2019. Pesticide Properties Database. Disponível em: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/> [Accessed Dez 08, 2019].

JUSTI, K. C.; LARANJEIRA, M. C. M.; NEVES, A.; MANGRICH, A. S.; FÁVERE, V. T.; *Polymer* 2004, 45, 6285.

KARAM, D.; MELHORANÇA, A. L.; OLIVEIRA, M. F. de; SILVA, J. A. A.; Plantas Daninhas. In: CRUZ, J. C. (Ed.). *Cultivo do milho*. 6. Ed. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2010. (Embrapa Milho e Sorgo. Sistemas de Produção, 1).

KENAWY, E.; *React. Funct. Polym.* 36, 31, 1998.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L. *X-ray diffraction procedures*, Wiley: New York, EUA, 1962.

LEME, P. C.; Filme de nanopartícula de dióxido de titânio com undecatungstosfosfatomanganês (melamina) e sua reatividade frente à atrazia. USP, Dissertação M.Sc., São Carlos. 2010.

LIRA, D. C. B., Estudo da degradação fotoquímica para reuso de águas de processo em complexo industrial petroquímico. USP, Dissertação M.Sc., São Paulo. 2006.

- LUTTERBECK, C. A.; MACHADO, Ê. L.; KUMMERER, K.; Chem. 120, 538, 2014.
- MANCUSO, M. A. C.; NEGRISOLI, E.; PERIM, L.; Efeito residual de herbicidas no solo (“Carryover”). Revista Brasileira de Herbicidas, v.10, n.2, p.151-164, mai./ago. 2011.
- MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W. F. Aplicação de Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de Água e Ar. Caderno temático, v. 4, p.16 - Laboratório de Química Ambiental – LQA: 2005.
- MOREIRA, A. J.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Alfenas, Brasil, 2014
- NEIVA, L. S.; COSTA, A. C. F. M.; ANDRADE, H. M. C.; GAMA, L.; Cerâmica, 58, 186. 2012.
- OLIVEIRA, M. F. de.; BRIGHENTE, A. M.; Comportamento dos Herbicidas no Ambiente (cap. 11). (Ed.) Biologia e manejo de Plantas Daninhas, 2011.
- PECHINI, M. P.; ADAMS; N. United States Patent, 3330697, 1967.
- PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. S.; LARA, S. S.; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO, L. H. C.; PIGNATI, M. G. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. Ciência e Saúde Coletiva, 22: 3281-3293. 2017.
- POTHAKAMURY, U. R.; BARBOSA-CANOVAS, G. V.; Trends Food Sci. Technol. 1995, 6.
- PRADO, A. G. S.; PESCARA, I. C.; ANDRADE, R. D. A.; HONORATO, F. N.; ALMEIDA, C. M.; Analytica 2010, 44, 62.
- RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S.; Guia de herbicidas. 4.ed. Londrina: Edição dos Autores, 1998. 648 p.
- SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. de; ARAUJO FILHO, J. C. de; OLIVEIRA, J. B. de; CUNHA, T. J. F. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos – 5. ed., rev. e ampl. – Brasília, DF: Embrapa, 2018.
- SARMENTO, 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.
- SCRIBNER, E. A.; THURMAN, E. M.; ZIMMERMAN, L. R.; Science Tot. Environment, 248, 157. 2000.
- SILVA, A. A. *et al.*, Biologia e controle de plantas daninhas. Viçosa: DFT/UFV, 2002.
- SILVA, R. C.; ANDRADE JR, M. A. S.; CESTARI, A. R.; Quim. Nova, 33(4), 880 (2010).
- SILVA, T. R.; AZEVEDO, D. A.; Resumos Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2008.

STAMFORD, T. C. M.; STAMFORD, T. L. M.; FRANCO, L. O.; Produção, propriedades e aplicações da quitosana na agricultura e no ambiente. *Microorganismos e Agro biodiversidade: o novo desafio para a agricultura*. 1ª edição, Guaíba: Agro livros, 2008, p. 568.

SZCZEPANIK, B. Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review. *Applied Clay Science*. v.141, p. 227-239, 2017.

TANGPASUTHADOL, V.; PONGCHASIRIKUL, V.; HOVEN, V. P.; *Carbohydr. Res.* 338, 937. 2003

WIRANWETCHAYAN, O. et al, 2017. Effect of alcohol solvents on TiO₂ films prepared by sol-gel method. *Surface and Coatings Technology*. v. 326, p. 310-315, 2017.

CAPÍTULO II

(Normas de acordo com a revista Scientia Agrícola)

APLICAÇÃO DE ATRAZINA ANCORADA A SOLUÇÃO DE QUITOSANA NA PRESENÇA DE NANOCATALISADOR DE TiO₂ NO CULTIVO DO MILHO

RESUMO: Vários são os métodos para controlar e combater plantas daninhas em uma lavoura, no entanto, pela rápida ação e eficiência, o controle químico acaba sendo o mais utilizado. Inúmeros são os problemas causados pelo uso inadequado dessas substâncias, dentre eles podendo citar a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, solo, microrganismos entre outras. Como forma de diminuir os impactos negativos causados por esses pesticidas, diversas técnicas vêm sendo estudadas, dentre elas, a liberação controlada e meios de acelerar sua degradação. Dessa forma, objetivou-se com este trabalho avaliar o comportamento ambiental da liberação controlada do herbicida atrazina quando ancorada ao polímero de quitosana e avaliar sua degradação quando aplicados na cultura do milho. Para a degradação foi utilizado um catalisador de dióxido de titânio (TiO₂), preparado pelo método proposto por Pechini e Adams, através de uma resina precursora de titânio, padronizada por gravimetria. O catalisador foi preparado por calcinação através da junção da resina e de carbono (Vulcan xc72) e utilizado na forma de pó ultrafino. O delineamento utilizado foi o em blocos ao acaso, com três repetições, em um esquema (3 x 3) + 1, totalizando 30 blocos. Foram realizadas análises cromatográficas nas amostras de solo coletadas na área para a identificação da atrazina após 10, 30 e 60 dias de aplicação do herbicida. Através dos resultados obtidos foi possível observar que ocorreu adsorção e liberação da atrazina ao biopolímero em todas as concentrações estudadas, sendo muito benéfico ao meio ambiente. Também se observou que, a fotodegradação utilizando o catalisador de TiO₂ foi eficaz, uma vez que degradou o herbicida mais rápido quando comparado a fotólise direta. O herbicida teve sua máxima concentração encontrada nos primeiros 10 dias, seguindo de uma adsorção aos 30 dias e sendo novamente liberado a solução do solo aos 60 dias. Tais resultados demonstram que essa técnica se faz benéfica ao meio ambiente, podendo diminuir os impactos causados por sua lixiviação além de aumentar o tempo que o herbicida ficará disponível sem perder sua eficiência.

Palavras-chave: pesticidas, degradação de herbicidas, liberação controlada

CHAPTER II

(Standards according to the journal Scientia Agricola)

APPLICATION OF ATRAZINE ANCHORED TO CHITOSAN SOLUTION IN THE PRESENCE OF TiO₂ NANOCATALISER IN MAIZE CROP

ABSTRACT: There are several methods to control and combat weeds in a crop, however, due to its fast action and efficiency, chemical control ends up being the most used. There are innumerable problems caused by the inappropriate use of these substances, including contamination of surface and groundwater, soil, microorganisms, among others. As a way of reducing the negative impacts caused by these pesticides, several techniques have been studied, among them, controlled release and ways to accelerate their degradation. Thus, the aim of this work was to study the environmental behavior of the controlled release of the herbicide atrazine when anchored to the chitosan polymer and to evaluate its degradation when applied to the corn crop. For the degradation, a titanium dioxide (TiO₂) catalyst was used, prepared by the method proposed by Pechini and Adams, using a titanium precursor resin, standardized by gravimetry. The catalyst was prepared by calcination joining the resin and carbon (Vulcan xc72) and used as an ultrafine powder. The design used was randomized blocks, with three repetitions, in a scheme (3 x 3) + 1, totaling 30 blocks. Chromatographic analyzes were performed on soil samples collected in the area for atrazine identification after 10, 30 and 60 days of herbicide application. Through the obtained results it was possible to observe that adsorption and release of atrazine to the biopolymer occurred in all studied concentrations. Which is very beneficial to the environment. It was also observed that photodegradation using the TiO₂ catalyst was extremely beneficial, since it degraded the herbicide faster when compared to direct photolysis. The herbicide had its maximum concentration found in the first 10 days, followed by adsorption at 30 days and the soil solution being released again at 60 days. Such results demonstrate that this technique is beneficial to the environment, since it can reduce the impacts caused by its leaching in addition to increasing the time that the herbicide can be available without losing its efficiency.

Keywords: pesticides, herbicide degradation, controlled release

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, 89% da produção de grãos no Brasil é representada pelo cultivo de soja e milho, estima-se que essa produção de grãos chegue a 251,9 milhões de toneladas para a atual safra 2019/2020, representando o acréscimo de 4,1% quando comparado a safra anterior (2018/2019), a cerca de 9,9 milhões de toneladas a mais. A soja continua sendo o grão mais cultivado no país, com produção estimada de 124,2 milhões de toneladas para a atual safra, acréscimo de 8% quando comparado a safra anterior. Em seguida vem o cultivo de milho, que teve aumento de 0,4% maior quando comparado a safra anterior, a produção de 100 milhões de toneladas somando o milho de primeira e segunda safra, um recorde histórico para ambos (CONAB, 2020).

Entre os maiores e principais produtores de grãos do país, está o estado de Goiás, com produção estimada de 24,2 milhões de toneladas de grãos para a safra 2019/2020, sendo a soja e o milho os principais cultivos do estado (CONAB, 2020). Entre as várias regiões produtoras o sudoeste goiano lidera o ranking de principal região produtora do estado, com destaque para o cultivo de soja, milho e cana-de-açúcar (IMB, 2017).

Responsável por aproximadamente 1,7 milhões de toneladas de grãos cultivados, abrangendo cerca de 570 mil hectares de área plantada, o município de Rio Verde se destaca nessa região, o que faz com que essa cidade seja também grande consumidora de pesticidas. Segundo PIGNATI *et al.*, (2017), o município está entre os 10 maiores consumidores de pesticidas do país, com consumo aproximado de 7,3 milhões de litros.

Dentre os manejos realizados para que se tenha alta produtividade agrícola o controle de plantas daninhas é uma das práticas que se tornam indispensáveis. Essas plantas invasoras competem com a cultura de interesse econômico pela disponibilidade de água, nutrientes, espaço físico, luz, além de hospedar pragas, doenças e exsudar substâncias alelopáticas (SILVA *et al.*, 2002), dessa forma é imprescindível o seu controle.

Vários são os métodos para controlar e combater plantas daninhas em uma lavoura, sendo o manejo integrado de pragas o mais indicado para o controle dessas plantas invasoras. No entanto, pela rápida ação e alta eficiência, o controle químico, principalmente em grandes propriedades, em que as áreas cultivadas são mais extensas, torna-se o mais utilizado entre os produtores no combate às plantas daninhas (KARAM *et al.*, 2010).

No Brasil, 450 ingredientes ativos estão registrados para o uso agrícola, sendo comercializados em 2123 diferentes formulações (AGROFIT, 2019). O IBAMA divulgou os dados de comercialização de pesticidas no Brasil para o ano de 2017, e relata que a cerca de 540 mil

toneladas de ingredientes ativos tenham sido comercializados, sendo a comercialização de herbicidas responsáveis por cerca de 58% do total de vendas, seguido por 12% no uso de fungicidas e 10% para os inseticidas (IBAMA, 2019).

Por se tratar de um herbicida seletivo e sistêmico que age na inibição da fotossíntese, controlando principalmente dicotiledôneas e algumas gramíneas, tanto em pré-emergência como em pós-emergência, a atrazina está entre os herbicidas mais utilizados para o combate a plantas daninhas no cultivo do milho, uma vez que esta cultura se mostra resistente a presença desse pesticida (RODRIGUES & ALMEIDA, 1998).

A atrazina pode ser degradada no meio ambiente e os compostos provenientes dessa degradação podem ser muitas vezes mais tóxicos do que o próprio pesticida. Alguns desses compostos, de acordo com GRAYMORE *et al.*, (2001) são: didealquilatrazina, hidroxiatrazina, dietilhidroxiatrazina, desisopropilhidroxiatrazina, didealquilhidroxiatrazina, sendo que os principais produtos de degradação, segundo BARREIRO (2005), são desetilatrazina (DEA) e desisopropil atrazina (DIA).

Resíduos de alta persistência e elevada toxicidade, podem afetar a microbiota do solo e a disponibilidade de nutrientes para as plantas, prejudicar a rotação de cultura pelo efeito carryover que causam; contaminar efluentes quando lixiviados ou até mesmo carregados no escoamento superficial quando adsorvidos às partículas de solo (MANCUSO *et al.*, 2011).

Desta forma, alguns métodos de degradação vêm sendo muito estudados, e atualmente, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são reconhecidos como uma das alternativas mais eficazes para a degradação de substratos de relevância ambiental e são uma alternativa para o tratamento de efluentes que possuem esse tipo de compostos.

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, chamados fotocatalise de homogêneos e quando mediada com semicondutores como: TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 entre outros chamada de fotocatalise heterogênea. Cada uma destas técnicas possui vantagens e desvantagens específicas. Cada geração de ozônio ou a produção de $OH\cdot$ artificialmente via luz UV como no caso de H_2O_2/UV e nos processos foto-Fenton que requer energia e produtos químicos significantes e específicos (LUTTERBECK *et al.*, 2014).

O uso do TiO_2 como semicondutor para fotocatalise heterogênea, tem sido amplamente utilizado em uma série de aplicações, tais como células solares, sensores de gás, baterias, tintas, revestimentos autolimpantes e outras (BOGATU *et al.*, 2017; WIRANWETCHAYAN *et al.*,

2017). Estas aplicações do TiO₂ são decorrentes das suas propriedades, tais como, boa estabilidade química, boa transparência óptica, alto índice de refração, baixo custo, baixa toxicidade e alta estabilidade fotoquímica, bem como excelentes propriedades de oxidação (HAIDER *et al.*, 2017; SZCZEPANIK, 2017).

A liberação controlada é uma tecnologia que pode ser usada para aumentar a eficiência e diminuir a quantidade aplicada de muitos princípios ativos. Foi inicialmente utilizada pela indústria farmacêutica, com posterior expansão em outras áreas tais como: agroquímicos, fertilizantes, fármacos de uso veterinário e comidas industrializadas (POTHAKAMURY & BARBOSA-CANOVAS, 1995).

O ancoramento de pesticidas em matrizes poliméricas é uma realidade e possui diversas finalidades, dentre elas a liberação controlada desses compostos, permitindo um melhor aproveitamento do herbicida, prolonga o seu efeito no meio, evita a aplicação excessiva de pesticidas em áreas agrícolas e reduz a probabilidade de problemas ambientais relacionados à contaminação por estes produtos (BORTOLETTO & RIBEIRO, 2014).

Alguns herbicidas como o trifluralin e o paraquat sofrem rápida fotodecomposição na superfície do solo, já a atrazina necessita de maior tempo de exposição para que esse processo ocorra (DADAZIO *et al.*, 2018). No entanto, CAMPOS *et al.*, (2017) demonstraram que a formação de um compósito de quitosana/atrazina/dióxido de titânio é capaz de elevar o potencial de degradação desse herbicida.

Tais técnicas, além de contribuírem de forma benéfica ao meio ambiente, podem ainda reduzir significativamente os gastos com insumos utilizados na agricultura brasileira.

Objetivou-se assim com este trabalho, analisar a liberação controlada da atrazina quando ancorada ao polímero de quitosana e sua fotodegradação em condições reais de campo no cultivo do milho.

2 METODOLOGIA

2.1 Local

O trabalho foi desenvolvido nos Laboratórios de pesquisa no Bloco de Agroquímica, com ênfase ao laboratório de Química de Materiais Energéticos Renováveis e Aplicáveis (QUIMERA) e no campo experimental da fazenda escola do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – campus Rio Verde, localizado na Rodovia Sul Goiana, Km 01 - Zona Rural do município de Rio Verde - GO a 17° 47' e 53'' de latitude Norte e 51° 55' 53'' de latitude Sul, no sudoeste de

Goiás a 743 m de altitude. A **figura 1** apresenta uma foto de satélite obtida pelo aplicativo *Google Maps*, que mostra o Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde, com identificação da área de campo onde o presente trabalho foi desenvolvido.



Figura 1 - Foto de satélite do IFGoiano – Campus Rio Verde. Fonte: Google Maps (2020).

2.2 Materiais

Todos os reagentes utilizados neste trabalho possuíam 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 mili-Q, isopropóxido de titânio IV 97% (Sigma Aldrich), ácido cítrico 99% (VETEC), etilenoglicol 99,9% (VETEC), quitosana (Polymar), atrazina 99% (Sigma Aldrich).

2.3 Preparação do catalisador de Titânio

O catalisador de dióxido de titânio foi preparado utilizando o método proposto por Pechini e Adams (1967), que utilizou uma resina precursora para sintetizar o catalisador nanoparticulado.

Para a preparação da resina precursora de titânio, uma quantidade conhecida de ácido cítrico foi completamente diluída em etilenoglicol sob agitação constante a temperatura 65°C. Após a completa dissolução do ácido cítrico, a temperatura foi elevada a 90°C e a solução de isopropóxido de titânio, diluído em HCl 1:1, foi adicionada a solução inicial, as quantidades de reagentes utilizados para o preparo da resina respeitaram as proporções de 1:4:16 em mol, de metal, ácido cítrico e etilenoglicol respectivamente. Após ocorrer a completa dissolução do $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, obteve-se a resina precursora de Titânio.

2.4 Padronização da resina

A padronização da resina de titânio foi realizada utilizando o método de termogravimetria em triplicata. Para tanto, pesou-se uma alíquota de 1,0 g de resina precursora de titânio que em seguida foi transferida para um cadinho de porcelana, previamente limpo e aferido. A resina foi calcinada em forno tipo mufla utilizando de uma rampa de aquecimento para padronização: aquecimento até 100°C por 60 minutos; seguido de aquecimento até 400°C por 240 minutos; e retorno a 100°C por tempo suficiente para que se obtivesse massa constante de resina. A partir da massa de TiO_2 obtida foi calculada a concentração para as soluções precursoras.

2.5 Preparo do catalizador

O catalisador de TiO_2 foi utilizado na forma de pó ultrafino e para sua preparação foi adicionado a um cadinho uma quantidade conhecida da resina precursora de titânio e em seguida adicionada uma quantidade conhecida de carbono (Vulcan XC 72), respeitando as proporções de 70% de carbono e 30% de metal. Os cadinhos foram levados ao forno mufla e se aplicou uma rampa de aquecimento até 250°C, mantida por uma hora e em seguida aplicou outra rampa de aquecimento até 400°C que foi mantida por mais uma hora formando assim, o catalisador.

2.6 Caracterização do Nanocatalisador

A caracterização do catalisador nanoparticulado foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de Raios-X (DRX).

Para as análises de DRX foi utilizado um difratômetro *Bruker D8 Discover* do Laboratório de Microscopia do Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação de Goiás (CRTI

– GO). Utilizou-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador *Johansson* para $K\alpha_1$ operando em 40kV e 40mA, configuração Bragg- Brentano θ -2 θ , detector unidimensional *Lynxeye*[®], intervalo de 2 θ de 5° a 80°, com passo de 0,01°. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante as medidas.

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 80x, 250x e 500x.

2.7 Produção de material adsorvente

O material adsorvente foi preparado através da dissolução de 5 g de quitosana em solução de ácido acético 2%. A mistura foi mantida sob agitação durante 24 horas e a concentração obtida para a solução final foi de 2% de adsorvente. O pH da solução foi ajustado para 5. Foram preparadas 3 soluções de atrazina, sendo uma solução preparada na forma comercial de aplicação, apenas diluída em água e as outras duas preparadas em soluções de quitosana, em que uma delas foi acrescentado o catalizador de TiO₂.

Todas as soluções foram aplicadas em três diferentes doses, sendo elas de 2 L ha⁻¹, 4 L ha⁻¹ e 8 L ha⁻¹.

2.8 Preparo do solo, plantio e aplicação do herbicida

A etapa inicial do experimento de campo foi realizada através da definição da área na qual foi realizado o plantio do milho. Três meses antes de iniciar o plantio, foram coletadas 25 amostras de solo em diferentes pontos, na profundidade de 0 a 20 cm. Todas as amostras foram colocadas em um balde e misturadas até sua completa homogeneização. Dessa amostra, uma quantidade de 200 g foi separada e enviada para análise no laboratório SoloTec, no município de Rio Verde/GO. Estão apresentados na **tabela 1** os resultados da análise mineralógica do solo e de suas características físico-químicas, considerando os índices de macronutrientes, micronutrientes, pH, textura e relação entre bases.

Tabela 1 - Análise mineralógica e físico-química do solo para a camada de 0 a 20 cm da área que plantou o experimento.

Análise mineralógica e físico-química do solo para a camada de 0 a 20 cm da área que plantou o experimento.

RESULTADO(S) DA(S) ANÁLISE(S) DE SOLO										
cmolc dm ³						mg dm ³			pH	g dm ³
Ca	Mg	Ca+Mg	Al	H+Al	K	K	S	P	CaCl ₂	M.O
5,0	2,8	7,8	0,01	0,2	0,2	68	8,7	21,2	5,44	39,8
Micronutrientes - mg dm ³						cmolc dm ³		Sat. Bases	Sat. Al	-
Na	Fe	Mn	Cu	Zn	B	CTC	SB	V%	m%	-
8,0	25,5	55,5	4,6	4,3	0,3	8,2	8,0	97	0,1	-
Textura (%)			Relação entre Bases						-	-
Argila	Silte	Areia	Ca/Mg	Ca/K	Mg/K	Ca/CTC	Mg/CTC	K/CTC	-	-
58	3	39	1,8	28,7	16	0,61	0,34	0,02	-	-

Pela avaliação da análise de solo, observou-se a necessidade de fazer a correção do solo pela aplicação de 2 t/ha de calcário calcítico com PRNT de 90% em cobertura na área de plantio. Em seguida foi realizada a gradagem, a fim de incorporar o calcário ao solo e elevar o pH, uma vez que se encontrava em níveis considerados baixos para o cultivo do milho.

Após 90 dias da calagem a área foi demarcada e identificada. O delineamento utilizado foi em blocos ao acaso com três repetições em um esquema de (3 x 3) + 1. Os blocos foram divididos conforme seus tratamentos (atrazina comercial, atrazina ancorada à quitosana e atrazina ancorada à quitosana e TiO₂), e divididos ainda conforme recomendação comercial, recebendo doses de 2 L ha⁻¹, 4 L ha⁻¹ e 8 L ha⁻¹, com acréscimo de uma parcela testemunha mantida sob capina, totalizando 30 parcelas.

Cada bloco foi constituído de cinco linhas de milho, espaçadas entre si de 0,5 m e com 7 m de comprimento para todos os tratamentos. Cada bloco totalizou uma área de 17,5 m². A **figura 2** mostra um esquema da disposição dos blocos na área cultivada e a distribuição dos blocos com seus respectivos tratamentos. Em que: T0 corresponde a testemunha, T1 atrazina diluída em água na dose de 2 L ha⁻¹, T2 atrazina diluída em água na dose de 4 L ha⁻¹, T3 atrazina diluída em água na dose de 8 L ha⁻¹, T4 atrazina em solução de quitosana na dose de 2 L ha⁻¹, T5 atrazina em

solução de quitosana na dose de 4 L ha^{-1} , T6 atrazina em solução de quitosana na dose de 8 L ha^{-1} , T7 atrazina em solução de quitosana com catalisador na dose de 2 L ha^{-1} , T8 atrazina em solução de quitosana com catalisador na dose de 4 L ha^{-1} , T9 atrazina em solução de quitosana com catalisador na dose de 9 L ha^{-1} .

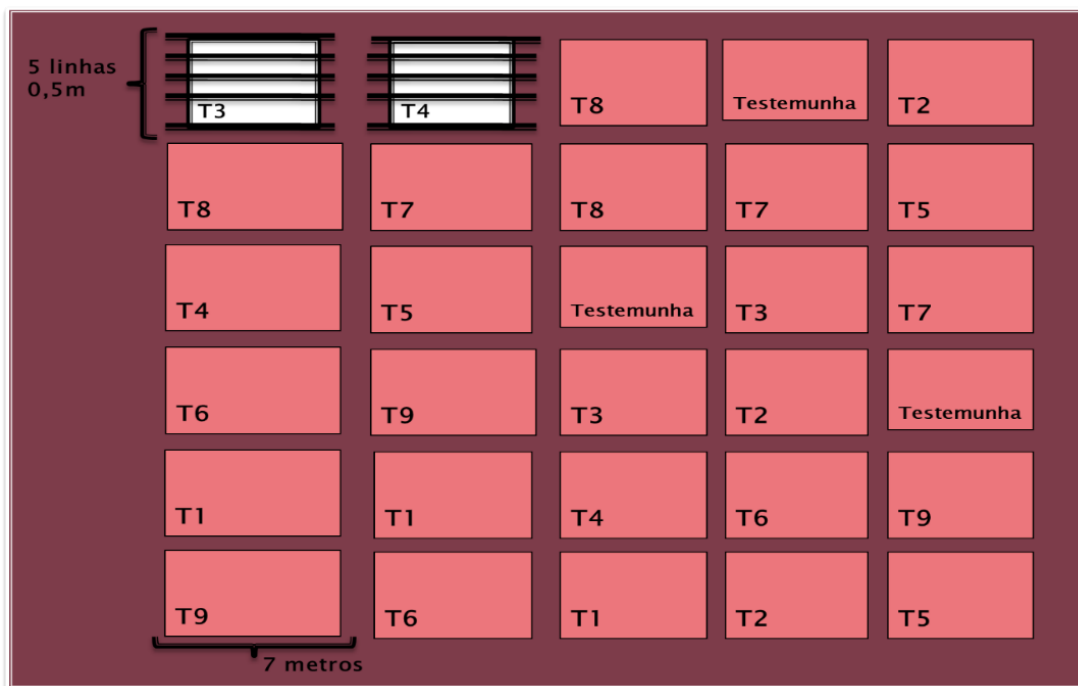


Figura 2 - Esquema representativo das disposições dos blocos na área de campo e seus respectivos tratamentos.

O milho cultivado foi o SMT. 20A80 TP2 adquirido junto a empresa AGROZANOTO no município de Rio Verde - GO. O Plantio ocorreu de forma mecanizada utilizando plantadeira de arrasto, respeitando a quantidade aproximada de 3 sementes por metro linear. Junto a semeadura, foi realizado no sulco do plantio 3 cm abaixo da semente, a aplicação do granulado NPK 08-20-18 na dose de 250 Kg ha^{-1} , tal fertilizante foi adquirido na loja agropecuária Casa Fértil no município de Rio Verde - GO. Este fertilizante foi utilizado a fim de corrigir os teores baixos de nutriente e suprir as exigências nutricionais da cultura durante seu desenvolvimento.

O herbicida e suas formulações foram aplicados em pós-emergência, assim que se detectou a necessidade do combate as plantas invasoras emergentes na área. A cerca de 15 dias após a germinação do milho.

O herbicida atrazina e suas formulações foram aspergidos com pulverizador costal pressurizado com CO₂ mantendo a pressão constante e munida de bicos tipo leque distanciada entre si em 0,50 m em uma barra de 2,5 m de largura.

A formulação comercial de atrazina foi adquirida no comércio local junto a loja agropecuária Casa Fértil no município de Rio Verde - GO. Já as formulações com quitosana, foram sintetizadas no laboratório de química de materiais energéticos renováveis e aplicáveis (QUIMERA), seguindo a metodologia desenvolvida por CAMPOS e colaboradores (2017), no próprio instituto de pesquisa.

2.9 Coleta das amostras de solo para avaliação da persistência

Para a avaliação da persistência das diferentes formulações de atrazina no solo, foram realizadas coletas periódicas de solo em todas as parcelas.

Para a coleta das amostras, primeiramente, o excesso da palhada da cultura anterior foi afastado, para em seguida as amostras de solo serem coletadas nos primeiros 5 cm do perfil do solo. Foram coletados a cerca de 50g de solo para cada amostra. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e identificadas e logo em seguida armazenadas a -5°C. As coletas do solo foram realizadas aos 10, 30 e 60 dias após a aplicação do herbicida a campo.

2.10 Preparo das amostras de solo para análise cromatográfica

As amostras de solos foram previamente descongeladas e mantidas em temperatura ambiente para secagem pelo período de 48 horas, em seguida as amostras foram trituradas em um almofariz para quebra dos torrões e passada por uma peneira com diâmetro de 25 cm e malha de 0,25 mm, para diminuir os tamanhos das partículas. Após feita essa primeira etapa, iniciou-se o processo de extração.

O processo de extração foi feito seguindo o método QuEChERS proposto por ANASTASSIADES *et al.*, (2003) e LEHOTAY *et al.*, (2005), que foi transferido para um tubo falcon 10g de solo previamente preparado, em seguida foi adicionando 10 mL de MeCN, 4 g de MgSO₄ e 1 g de NaCl em cada tudo. Manteve os tubos em agitação por 12 horas e em seguida foram centrifugados por 2 min a 3.000 rpm. Foram transferidos 5 mL do sobrenadante do extrato de MeCN para uma SPE comercial cartucho contendo 330 mg de PSA, 330 mg de C18 e 1 cm camada de MgSO₄ ativada previamente com 3 mL de MeCN. O extrato foi passado pela coluna e 1,0 mL foi transferido para um frasco vials amber.

2.11 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 micras) 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 222 nm.

Na análise cromatográfica, foram quantificadas as áreas dos picos cromatográficos de atrazina, com auxílio do software. Posteriormente, as concentrações de atrazina foram estimadas com base nas áreas obtidas nas curvas-padrão de atrazina.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do Catalisador

O processo de caracterização do material preparado em laboratório, visou avaliar a eficiência da etapa de síntese dos semicondutores (fotocatalisador) e a estrutura da fase obtida, a qual influência, significativamente, o processo de fotocatalise.

A identificação da fase cristalina obtida por DRX foi realizada por comparação do difratograma da amostra analisada, obtido para a amostra do catalisador de TiO₂ preparada pelo método Pechini e Adams (1967), conforme apresentado na figura 3, com o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

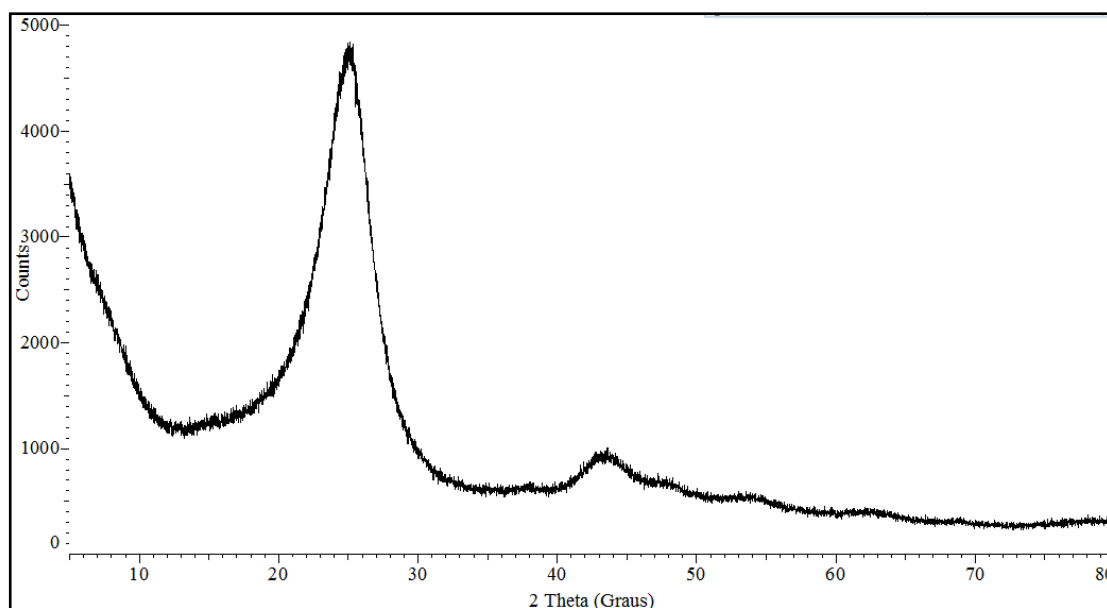


Figura 3 - Difratoograma do catalisador de TiO_2 preparado pelo método Pechini.

A análise de DRX do catalisador de dióxido de titânio apresentou apenas a formação da fase cristalina anatase (JCPDS 21-1272), que apresenta o pico de difração identificados na **figura 3**.

Pelo difratograma se observa alargamento do pico, e indica a característica nanométrica das partículas do catalisador (NEIVA *et al.*, 2012).

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas **figuras 4 e 5** estão representadas as micrografias obtidas por MEV, das amostras do catalisador de TiO_2 . Sendo a figura 4(a) com aproximação de 80X, a figura 4(b) com aproximação de 250X e a **figura 5(a) e 5(b)** com aproximação de 500X em diferentes pontos.

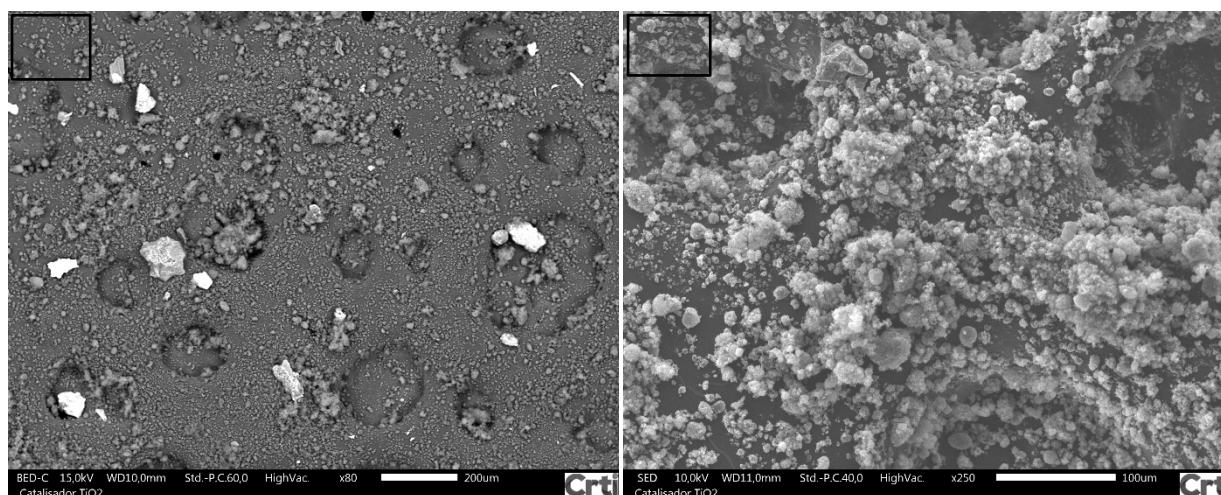


Figura 4 - Micrografias do catalisador de TiO_2 , (a) 80 X e (b) 250X.

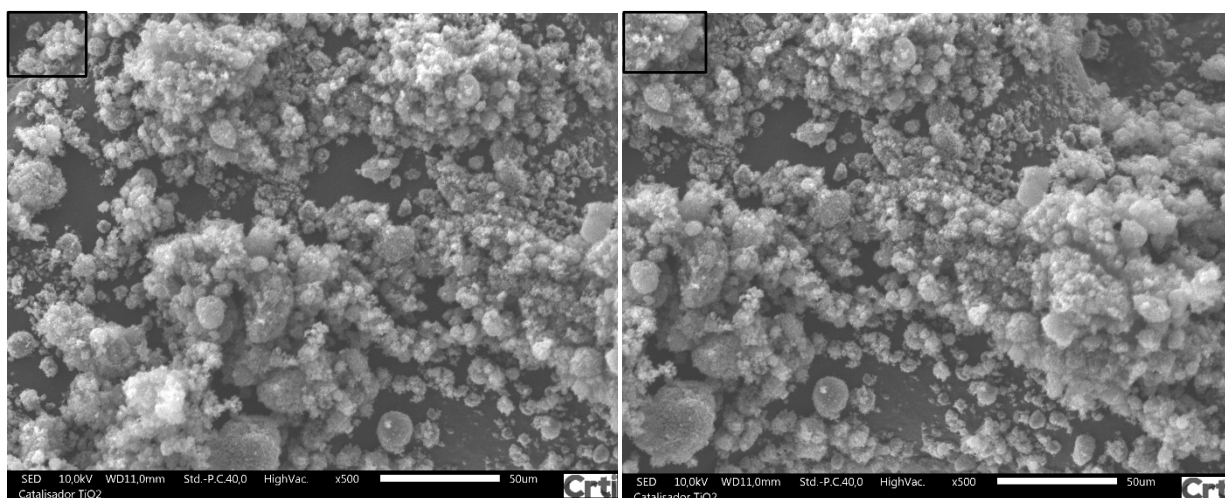


Figura 5 - Micrografias do catalisador de TiO_2 em diferentes pontos (c) e (d) 500X.

Pelas micrografias, é possível verificar a formação das nanopartículas e nas imagens obtidas ficam evidentes a formação de aglomerados, que podem estar relacionados a síntese do material, pelo processo de preparação do catalisador envolver a calcinação do mesmo em temperatura relativamente elevada.

A morfologia do catalisador apresentou aglomerados grandes, com característica de blocos densos com tamanho irregulares e heterogêneos de aspecto rígido, com variação nos tamanhos dos aglomerados.

Através do mapeamento químico (EDS), é possível observar a eficiência na síntese do nanocatalisador e confirmar ainda a presença dos elementos químicos oriundos dos materiais utilizados para a síntese. É possível observar a presença do catalisador (TiO_2) suportado em carbono. O EDS foi feito em diferentes pontos e na **figura 6** é apresentado o mapeamento químico de um dos pontos suportados.

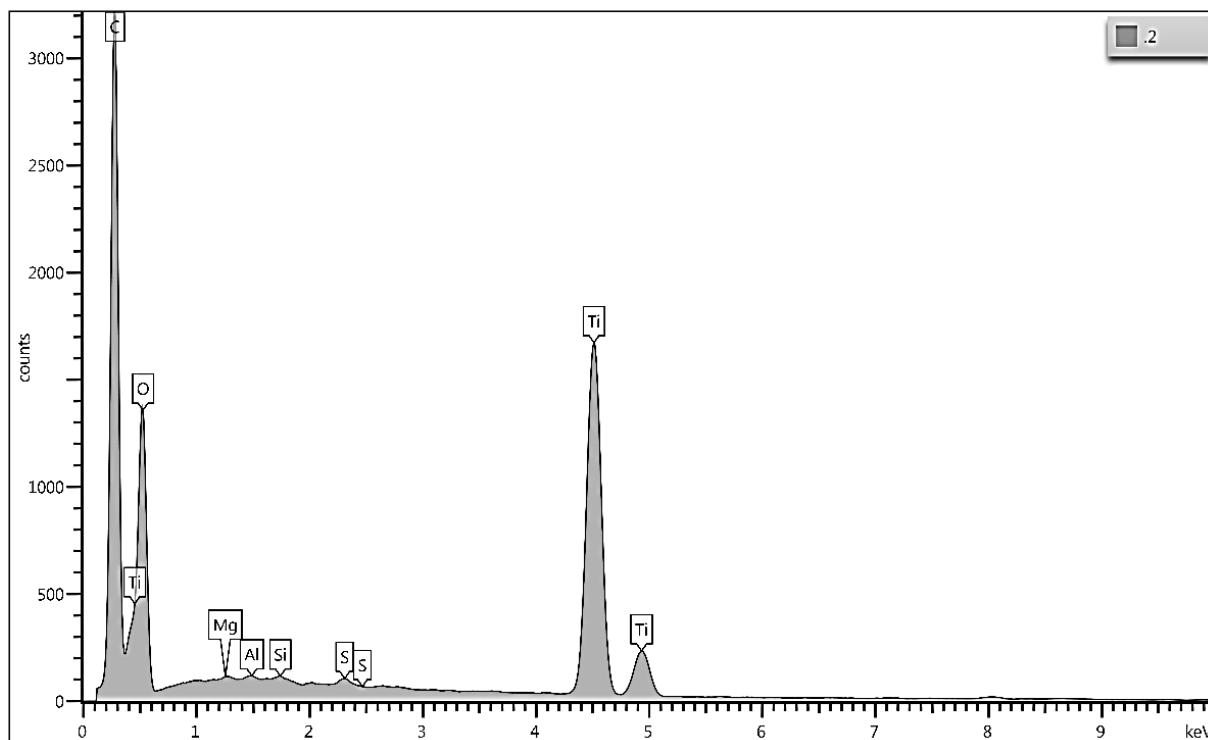


Figura 6 - Espectro do mapeamento químico (EDS) do catalisador TiO_2 suportado em Carbono Vulcan XC 72.

Foi possível observar através do mapeamento químico, que para todos os pontos analisados houve uma semelhança no espectro, seguindo um mesmo padrão de picos e a presença dos materiais utilizados na síntese

É possível observar ainda, que os picos que apresentara maiores concentrações foram dos principais elementos utilizados no preparado do catalisador, sendo eles o carbono em maior quantidade seguido do titânio e do oxigênio, comprovando assim a eficiência para a técnica empregada.

3.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Com o propósito de avaliar a degradação e/ou a persistência do herbicida atrazina nas amostras de solo, foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência. A **figura 7** a seguir demonstra o cromatograma obtido para o padrão de atrazina com 20 mg L⁻¹ em acetonitrila com tempo de corrida de 20 min.

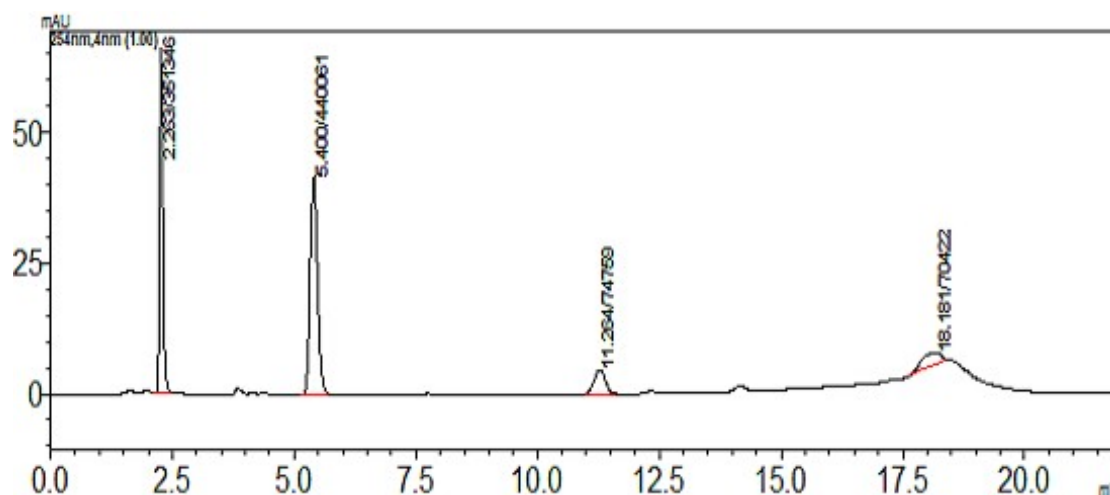


Figura 7 - Cromatograma obtido para o padrão de atrazina diluído em acetonitrila na concentração de 20 mg L⁻¹ com identificação da atrazina 2,26 min e 5,40 min.

É possível observar no cromatograma dois picos expressivos no tempo de corrida da amostra, é possível constatar através das leituras feitas por espectroscopia de UV-vis que os picos correspondem a presença de atrazina na amostra, picos esses relacionados na literatura por ÁVILA *et al.*, (2009).

Na **figura 8** a seguir são apresentados os resultados para a análise feita por espectroscopia UV-vis acoplado ao HPLC utilizado para o presente estudo, demonstrando o pico característico da atrazina.

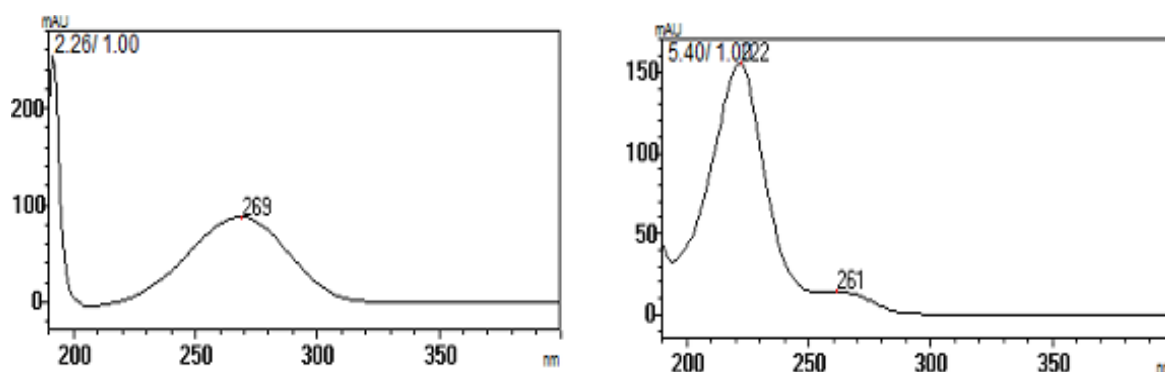


Figura 8 - Espectroscopia UV-vis dos picos de identificação da atrazina 2,26 min e 5,40 min.

Uma curva de calibração da atrazina foi construída pelos valores de absorvância na região do UV-Vis apresentados na tabela 2. Com base nos dados obtidos, traçou-se uma curva de regressão linear, apresentada na Figura 9, em que foram obtidos valor de $R^2 = 0,998$ e equação da reta $y=321408x - 1995,6$.

As concentrações foram determinadas em partes por milhão (ppm) de atrazina a partir da área do pico encontrada para concentrações conhecidas, os valores estão disponíveis na **tabela 2**.

Tabela 2 - Valores calculados para as concentrações da atrazina (ppm).

Concentração (ug/ml)	Área do pico (injeção 1)	Área do pico (injeção 2)	Média	DP	DPR
5	1631812	1632537	1632174,5	512,6524	0,031409
2,5	743211	743762	743486,5	389,6158	0,052404
0,5	173542	173546	173544	2,828427	0,00163
0,25	85238	85447	85342,5	147,7853	0,173167
0,05	17874	17962	17918	62,2254	0,347279
0,025	8918	8971	8944,5	37,47666	0,418991
0,005	2015	1882	1948,5	94,0452	4,826544

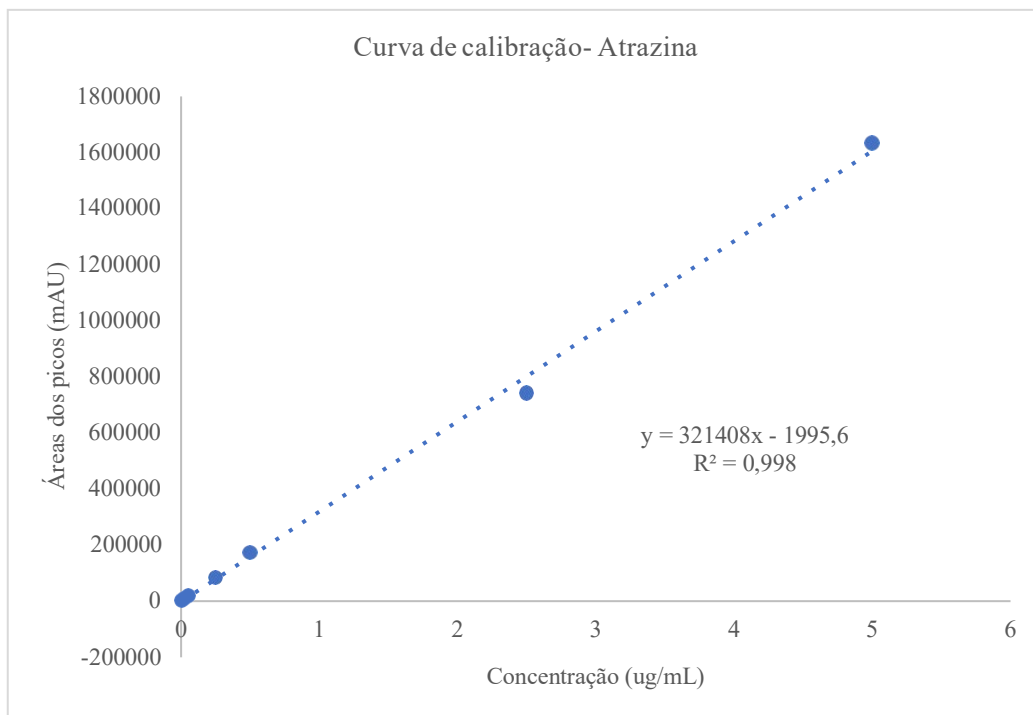


Figura 9 - Curva de calibração com regressão linear para a atrazina obtidos a partir das concentrações demonstradas na tabela 2.

Os valores obtidos foram utilizados para estimar as concentrações de atrazina, tendo sido utilizadas a equação da reta e a absorbância no comprimento de onda de 222 nm. Assim, a concentração da atrazina foi calculada para todas as amostras de solo coletadas, e os resultados são apresentados na **tabela 3** a seguir e os cromatogramas estão disponíveis nos **anexos 2**.

Tabela 3 - Valores calculados para a concentração da atrazina nas amostras de solo aos 10, 30 e 60 Dias Após Aplicação (DAA) do herbicida em suas diferentes concentrações e tratamentos.

AMOSTRAS	Concentração encontrada (ug/mL)		
	10 DAA	30 DAA	60 DAA
T0-1	0,00621	0	0
T0-2	0,0107	0	0
T0-3	0,06236	0	0
T1-1	0,7299	0,4746	0,6154
T1-2	0,324	0,0062	0,4739
T1-3	0,57044	0,1138	1,0837
T2-1	0,58851	0,3539	0,2973
T2-2	0,54823	0,5881	0,2573
T2-3	0,64814	0,1926	0,0151
T3-1	0,85693	0,9814	0,3922
T3-2	0,93044	0,5409	0,2751
T3-3	0,5165	3,4155	0,4225
T4-1	0,38024	0,1229	0,3416
T4-2	0,37192	0,5903	0,3681
T4-3	0,20179	0,0316	0,3022
T5-1	1,18194	0,0163	0,4353
T5-2	1,29897	0,156	0,0183
T5-3	0,52621	0,156	0,3556
T6-1	1,5505	0,0138	0,2991
T6-2	1,5103	0,0062	0,612
T6-3	1,64229	0,0121	0,4994
T7-1	0,36309	0,0201	0,4726
T7-2	0,33032	0,0214	0,3212
T7-3	0,22575	0,1695	0,1948
T8-1	0,51106	0,2651	0,4069
T8-2	0,4257	0,1119	0,4046
T8-3	0,20865	0,1061	0,5105
T9-1	0,66558	0,1428	0,4098
T9-2	0,838	0,1491	0,4892
T9-3	0,17211	0,202	0,3693

Analisando os valores encontrados para as concentrações de atrazina, é possível observar que houve a detecção do herbicida para todos os tratamentos aplicados. Nota-se ainda que para alguns tratamentos as concentrações foram maiores. Uma vez que foram aplicadas doses em diferentes concentrações, tais parâmetros são justificáveis.

Por ser análises feitas com amostras de solos coletadas aos 10 dias após aplicação do herbicida, também é natural e aceitável tais valores encontrados.

É possível observar que o maior valor encontrado está no T6, que corresponde a dose de 8 L ha⁻¹ do herbicida misturado a solução de quitosana, sendo os tratamentos T3 e T9 os correspondentes as doses de 8 L ha⁻¹, em que o T3 é o herbicida diluído em água e o T9 o herbicida em quitosana mais o catalisador de TiO₂.

Esses valores para as maiores doses aplicadas comprova uma lógica para as concentrações encontradas, e evidencia a eficiência da atrazina ancorada ao polímero de quitosana, uma vez que se percebe um padrão para os valores encontrados e as doses aplicadas.

4. CONCLUSÃO

Pelos resultados obtidos neste trabalho, a quitosana mostrou ser um biopolímero aplicável para o ancoramento e liberação controlada de atrazina. Foi possível constatar que o pesticida apresentou readsorção a quitosana durante o período de análise quando comparado aos blocos em que a atrazina foi aplicada apenas com diluição em água, e uma nova liberação próxima dos 60 dias após sua aplicação, fato que traz benefício ao meio ambiente pela retirada da atrazina do meio de aplicação reduzindo sua persistência sem diminuir seu potencial de combate as plantas daninhas, uma vez que voltou a estar presente no solo.

O material sintetizado apresentou escala manométrica, e pode ser confirmado pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e difração de Raios-X.

Quanto a utilização do catalisador de TiO₂, não se pode afirmar que houve a degradação da atrazina por sua presença, pois ocorreu a diminuição muito parecida nas concentrações do pesticida em todas as formulações estudadas, exceto para a aplicação feita de forma convencional.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANASTASSIADES M, LEHOTAY SJ, STAJNBAHER D, SCHENCK F (2003) Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *J AOAC Int* 86:412–431

ARNAUD, THATIANA MONTENEGRO STAMFORD. Preparação, caracterização e aplicação de Nanocompósitos de quitosana/quantum dots fluorescentes. Recife, 2012. 181f. : Tese (doutorado) Universidade Federal de Pernambuco. Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Ciência de Materiais, 2012.

ÁVILA, L. G.; LEITE, S. B.; DICK, D. P.; POHLMANN, A. R.; *Quim. Nova* 2009, 32, 1727.

BACKER, J. L.; MICKELSON, S. K.; Application technology and best management practices for minimizing herbicide runoff. *Weed Technol*, 8:862-869, 1994.

BARBOSA, L. V. et al. Kaolinite-titanium oxide nanocomposites prepared via sol-gel as heterogeneous photocatalysts for dyes degradation. *Catalysis Today*. v. 246, P. 133-142, 2015.

BERNARDES, A. A.; BULHOSA, M. C. S.; GONÇALVES, F. F.; OCA, M. G. M.; WOLKE, S. I.; *Quim. Nova*, 34, 1343, 2011.

BERTONI, J.; NETO, F. L.; *Conservação de Solo*. São Paulo, SP: Ícone, 1990. 335p.

BOGATU, C. et al. Ultrasound assisted sol-gel TiO₂ powders and thin films for photocatalytic removal of toxic pollutant. *Ceramics International*. v. 43, p. 7963-7969, 2017.

BOLTON, J. R., STEFAN M. I., Fundamental photochemical approach to the concepts of • uence (UV dose) and electrical energy efficiency in photochemical degradation reactions. *Res. Chem. Intermed.*, v. 28, n. 7–9, pp. 857–870. 2002.

BORTOLETTO, R. S.; RIBEIRO, C.; Estudo da liberação controlada do herbicida ametrina em compósitos a base de PVA: carvão ativado. *Quím. Nova* [online]. 2014. vol.37, n.7, pp.1118-1121.

CAMPOS, FLÁVIO ARANTES; Dissertação de Mestrado. Liberação controlada e fotodegradação de agroquímicos. (Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica) Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde – GO. Fevereiro de 2016.

CAMPOS, F. A.; AGUIAR, A. C. R.; MEDEIROS, V. S.; BANQUINHO, A. de C.; SILVA, F. C. B.; ANDRADE, R. D. A.; CHAVES, A. R.; Degradation fotocatalítica de atrazina na presença de catalisadores nanoparticulados. *Quím. Nova* vol.40 no.1 São Paulo Jan. 2017.

CHENA, C.; YANGA, S.; GUOB, Y.; SUNA, C.; XUC, B.; *J. Hazardous Materials*, 172, 675-684. 2009.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Boletim de Monitoramento Verão janeiro/2019. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/infoagro/safra/graos/monitoramento-agricola> [Accessed Nov 13, 2019].

DADAZIO, T. S.; VELINI, E. D.; TROPALDI, L.; Obtenção e análise de espectros de absorção de luz por herbicidas. Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agrônômicas da Unesp Campus de Botucatu, para obtenção do título de Doutor em Agronomia (Proteção de Plantas). Botucatu, 2018.

DORES, E. F. G. de C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M.; *Quim. Nova* 2001, 24, 27.

FRANS, R. et al. Experimental design and techniques for measuring and analyzing plant responses to weed control practices. In: CAMPER, N. D. *Research Methods in Weed Science*. Weed Science, Champaign, p. 29-46, 1986.

GEVÃO, B.; SEMPLE, K. T.; JONES, K. C.; *Environmental Pollution*, 108, 3. 2000.

HAIDER, A. J. et al. Exploring potential Environmental applications of TiO₂ Nanoparticles. *Energy Procedia*. v. 119, p. 332-345, 2017.

IBAMA. Relatórios de comercialização de Agrotóxicos – Boletim anual de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-deagrotoxicos#boletinsanuais> [Accessed Jan 14, 2020].

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção Agrícola – Lavoura Temporária. 2017. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/go/rioverde/pesquisa/14/10193> [Accessed Jan 16, 2020].

IMB. Instituto Mauro Borges de Estatística e Estudos Socioeconômicos. PAM – Produção Agrícola Municipal. 2017. Disponível em http://www.imb.go.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=1397:produ%C3%A7%C3%A3o-agr%C3%ADcola-municipal-2017&catid=209&Itemid=284 [Accessed Jan 14, 2020].

IUPAC. União Internacional de Química Pura e Aplicada. 2019. Pesticide Properties Database. Disponível em: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/> [Accessed Dez 08, 2019].

JUSTI, K. C.; LARANJEIRA, M. C. M.; NEVES, A.; MANGRICH, A. S.; FÁVERE, V. T.; *Polymer* 2004, 45, 6285.

KARAM, D.; MELHORANÇA, A. L.; OLIVEIRA, M. F. de; SILVA, J. A. A.; Plantas Daninhas. In: CRUZ, J. C. (Ed.). *Cultivo do milho*. 6. Ed. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2010. (Embrapa Milho e Sorgo. Sistemas de Produção, 1).

KENAWY, E.; *React. Funct. Polym.* 36, 31, 1998.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L. *X-ray diffraction procedures*, Wiley: New York, EUA, 1962.

LEHOTAY SJ (2005) Quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) approach for determining pesticide residues. In: Vidal JLM, Frenich AG (eds) *Methods in biotechnology*, vol 19. Humana Press, Totowa, p 239

- LEME, P. C.; Filme de nanopartícula de dióxido de titânio com undecatungstosfosfatomanganês (melamina) e sua reatividade frente à atrazia. USP, Dissertação M.Sc., São Carlos. 2010.
- LIRA, D. C. B., Estudo da degradação fotoquímica para reuso de águas de processo em complexo industrial petroquímico. USP, Dissertação M.Sc., São Paulo. 2006.
- LUTTERBECK, C. A.; MACHADO, Ê. L.; KUMMERER, K.; Chem. 120, 538, 2014.
- MANCUSO, M. A. C.; NEGRISOLI, E.; PERIM, L.; Efeito residual de herbicidas no solo (“Carryover”). Revista Brasileira de Herbicidas, v.10, n.2, p.151-164, mai./ago. 2011.
- MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W. F. Aplicação de Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de Água e Ar. Caderno temático, v. 4, p.16 - Laboratório de Química Ambiental – LQA: 2005.
- MOREIRA, A. J.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Alfenas, Brasil, 2014
- NEIVA, L. S.; COSTA, A. C. F. M.; ANDRADE, H. M. C.; GAMA, L.; Cerâmica, 58, 186. 2012.
- OLIVEIRA, M. F. de.; BRIGHENTE, A. M.; Comportamento dos Herbicidas no Ambiente (cap. 11). (Ed.) Biologia e manejo de Plantas Daninhas, 2011.
- PECHINI, M. P.; ADAMS; N. United States Patent, 3330697, 1967.
- PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. S.; LARA, S. S.; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO, L. H. C.; PIGNATI, M. G. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. Ciência e Saúde Coletiva, 22: 3281-3293. 2017.
- POTHAKAMURY, U. R.; BARBOSA-CANOVAS, G. V.; Trends Food Sci. Technol. 1995, 6.
- PRADO, A. G. S.; PESCARA, I. C.; ANDRADE, R. D. A.; HONORATO, F. N.; ALMEIDA, C. M.; Analytica 2010, 44, 62.
- RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S.; Guia de herbicidas. 4.ed. Londrina: Edição dos Autores, 1998. 648 p.
- SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. de; ARAUJO FILHO, J. C. de; OLIVEIRA, J. B. de; CUNHA, T. J. F. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos – 5. ed., rev. e ampl. – Brasília, DF: Embrapa, 2018.
- SARMENTO, 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.
- SCRIBNER, E. A.; THURMAN, E. M.; ZIMMERMAN, L. R.; Science Tot. Environment, 248, 157. 2000.
- SILVA, A. A. *et al.*, Biologia e controle de plantas daninhas. Viçosa: DFT/UFV, 2002.
- SILVA, R. C.; ANDRADE JR, M. A. S.; CESTARI, A. R.; Quim. Nova, 33(4), 880 (2010).

SILVA, T. R.; AZEVEDO, D. A.; Resumos Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2008.

STAMFORD, T. C. M.; STAMFORD, T. L. M.; FRANCO, L. O.; Produção, propriedades e aplicações da quitosana na agricultura e no ambiente. *Microrganismos e Agro biodiversidade: o novo desafio para a agricultura*. 1ª edição, Guaíba: Agro livros, 2008, p. 568.

SZCZEPANIK, B. Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review. *Applied Clay Science*. v.141, p. 227-239, 2017.

TANGPASUTHADOL, V.; PONGCHASIRIKUL, V.; HOVEN, V. P.; *Carbohydr. Res.* 338, 937. 2003

WIRANWETCHAYAN, O. et al, 2017. Effect of alcohol solvents on TiO₂ films prepared by sol-gel method. *Surface and Coatings Technol.* v. 326, p. 310-315, 2017.

Anexo 1

Tabela 1. valor da concentração para o comprimento de onda de 222 nm obtidos por espectrofotômetro UV-vis, através da Lei de Beer, para solução de quitosana contendo atrazina comercial na concentração de 10 mg L⁻¹ no período de 90 dias.

Dias	222 nm	Concentração mg.L⁻¹	24	1,3152	0,033704928
0	0,99216	0,025426309	25	0,7206	0,018466979
1	1,03402	0,026499065	26	1,0194	0,026124395
2	1,01191	0,025932447	27	0,9871	0,025296635
3	1,0436	0,026744573	28	0,9443	0,02419979
4	1,3152	0,033704928	29	0,9495	0,024333051
5	1,0502	0,026913713	30	0,9818	0,025160811
6	0,9684	0,024817406	31	0,9906	0,02538633
7	1,0036	0,025719484	32	1,0791	0,02765434
8	1,0436	0,026744573	33	0,9621	0,024655954
9	1,0157	0,026029574	34	1,0049	0,0257528
10	0,9353	0,023969145	35	1,1303	0,028966454
11	1,0011	0,025655416	36	0,525	0,013454294
12	0,6494	0,016642321	37	0,5381	0,013790011
13	0,958	0,024550883	38	0,3324	0,00851849
14	0,9417	0,024133159	39	0,5521	0,014148792
15	0,9574	0,024535507	40	0,4255	0,010904385
16	1,0804	0,027687655	41	0,4085	0,010468722
17	0,9149	0,023446349	42	0,312	0,007995695
18	1,1256	0,028846006	43	0,3205	0,008213526
19	0,9211	0,023605238	44	0,2745	0,007034674
20	0,9253	0,023712873	45	0,3795	0,009725532
21	0,8509	0,021806207	46	0,4051	0,010381589
22	1,2007	0,030770611	47	0,3424	0,008774762
23	0,9224	0,023638554	48	0,3543	0,009079726

49	0,373	0,009558955	70	0,0047	0,000120448
50	0,344	0,008815766	71	0,0948	0,002429461
51	0,2075	0,005317649	72	0,2615	0,00670152
52	0,1273	0,003262346	73	0,2615	0,00670152
53	0,0745	0,001909228	74	0,3045	0,00780349
54	0,3265	0,008367289	75	0,2036	0,005217703
55	0,3265	0,008367289	76	0,0476	0,001219856
56	0,316	0,008098204	77	0,2646	0,006780964
57	0,5168	0,013244151	78	0,1938	0,004966556
58	0,6891	0,017659722	79	0,2663	0,00682453
59	1,135	0,029086902	80	0,1273	0,003262346
60	1,1295	0,028945952	81	0,3601	0,009228364
61	0,4897	0,012549653	82	0,0321	0,000822634
62	0,5113	0,013103201	83	0,0379	0,000971272
63	0,4085	0,010468722	84	0,0262	0,000671433
64	0,3205	0,008213526	85	0,0194	0,000497168
65	0,2745	0,007034674	86	0,0476	0,001219856
66	0,0325	0,000832885	87	0,1938	0,004966556
67	0,3358	0,008605623	88	0,2646	0,006780964
68	-0,0187	-0,000479229	89	0,3601	0,009228364
69	0,0201	0,000515107	90	0,4293	0,011001768

Tabela 2. Valore da concentração para o comprimento de onda de 222 nm obtidos por espectrofotômetro UV-vis, através da Lei de Beer, para solução de quitosana contendo atrazina comercial na concentração de 20 mg L⁻¹ no período de 90 dias.

Dias	222 (nm)	Concentração g L⁻¹			
0	1,71288	0,043896363	26	1,7348	0,044458112
1	1,90065	0,048708388	27	1,7919	0,045921427
2	1,76523	0,045237949	28	1,8322	0,046954204
3	1,8628	0,047738397	29	1,7242	0,044186464
4	1,8169	0,046562108	30	1,7872	0,045800979
5	1,9705	0,05049845	31	1,7592	0,045083417
6	1,8338	0,046995208	32	1,8464	0,047318111
7	1,8169	0,046562108	33	1,787	0,045795854
8	1,7987	0,046095692	34	1,8083	0,046341713
9	1,8257	0,046787627	35	1,4	0,035878117
10	1,8628	0,047738397	36	1,2754	0,032684965
11	1,7755	0,04550114	37	0,6948	0,017805797
12	1,7271	0,044260783	38	0,4571	0,011714205
13	1,8195	0,046628738	39	0,9594	0,024586761
14	1,6955	0,043450962	40	0,3957	0,010140693
15	1,7759	0,045511391	41	0,3874	0,009927987
16	1,358	0,034801773	42	0,3735	0,009571769
17	1,838	0,047102842	43	0,3228	0,008272469
18	1,6322	0,041828759	44	0,3274	0,008390354
19	1,7226	0,04414546	45	0,3778	0,009681966
20	1,7127	0,043891751	46	0,3854	0,009876733
21	1,5648	0,040101484	47	0,414	0,010609672
22	1,7651	0,045234617	48	0,3884	0,009953615
23	1,6496	0,042274673	49	0,4119	0,010555855
24	1,6514	0,042320802	50	0,3256	0,008344225
25	1,3546	0,034714641	51	0,0313	0,000802132
			52	0,0706	0,001809282

53	0,0011	2,81899E-05	72	0,3719	0,009530765
54	0,3242	0,008308347	73	0,3719	0,009530765
55	0,3242	0,008308347	74	0,3328	0,008528741
56	0,6772	0,017354758	75	0,1977	0,005066503
57	0,7264	0,018615617	76	0,1379	0,003533995
58	0,6588	0,016883217	77	0,3619	0,009274493
59	1,8347	0,047018272	78	0,1788	0,004582148
60	1,9704	0,050495887	79	0,4423	0,011334922
61	0,7224	0,018513108	80	0,4358	0,011168345
62	0,8353	0,021406422	81	0,4398	0,011270854
63	0,6948	0,017805797	82	0,1418	0,003633941
64	0,4571	0,011714205	83	0,0846	0,002168063
65	0,3274	0,008390354	84	0,1212	0,00310602
66	0,2326	0,005960893	85	0,0706	0,001809282
67	0,4316	0,011060711	86	0,2629	0,006737398
68	0,224	0,005740499	87	0,1804	0,004623152
69	0,2629	0,006737398	88	0,2169	0,005558545
70	0,1804	0,004623152	89	0,3719	0,009530765
71	0,2169	0,005558545	90	0,3861	0,009894672

Tabela 3. Valor da concentração para o comprimento de onda de 222 nm obtidos por espectrofotômetro UV-vis, através da Lei de Beer, para solução de quitosana contendo atrazina comercial na concentração de 40 mg L⁻¹ no período de 90 dias.

Dias	222 (nm)	Concentração g L ⁻¹	25	2,1175	0,054265652
0	2,53137	0,064871992	26	2,4304	0,062284411
1	3,14739	0,080658876	27	2,4711	0,063327439
2	2,86859	0,073514005	28	2,6028	0,066702545
3	3,1503	0,080733451	29	2,534	0,064939392
4	2,6254	0,06728172	30	2,5018	0,064114195
5	2,5275	0,064772815	31	2,4232	0,062099895
6	2,6308	0,067420107	32	2,6002	0,066635914
7	2,6287	0,06736629	33	2,452	0,062837959
8	2,86859	0,073514005	34	2,4538	0,062884088
9	2,7289	0,069934138	35	2,3737	0,060831347
10	2,6091	0,066863996	36	2,3291	0,059688373
11	2,6254	0,06728172	37	1,1186	0,028666615
12	2,2723	0,058232746	38	1,0332	0,02647805
13	2,5384	0,065052151	39	1,5401	0,039468491
14	2,5907	0,066392455	40	0,9286	0,023797442
15	2,451	0,062812332	41	0,4578	0,011732144
16	2,2723	0,058232746	42	0,3837	0,009833167
17	2,3313	0,059744753	43	0,457	0,011711642
18	2,5519	0,065398119	44	0,4105	0,010519976
19	2,3561	0,060380308	45	0,366	0,009379565
20	2,4237	0,062112709	46	0,3506	0,008984906
21	2,3848	0,061115809	47	0,3119	0,007993132
22	2,3313	0,059744753	48	0,2578	0,006606699
23	2,558	0,065554445	49	0,3095	0,007931627
24	2,5031	0,06414751	50	0,3067	0,00785987

51	0,154	0,003946593	72	0,2442	0,006258169
52	0,228	0,005843008	73	0,2442	0,006258169
53	0,3243	0,00831091	74	0,222	0,005689244
54	0,4168	0,010681428	75	0,2874	0,007365265
55	0,7958	0,020394147	76	0,1188	0,003044514
56	1,0476	0,026847082	77	0,2392	0,006130033
57	0,7722	0,019789344	78	0,3075	0,007880372
58	1,1908	0,030516901	79	0,2297	0,005886574
59	2,5299	0,06483432	80	0,4168	0,010681428
60	2,5899	0,066371954	81	0,1855	0,00475385
61	0,9637	0,024696958	82	0,1129	0,002893314
62	0,9286	0,023797442	83	0,1604	0,004110607
63	0,7958	0,020394147	84	0,0906	0,002321827
64	0,457	0,011711642	85	0,1651	0,004231055
65	0,4168	0,010681428	86	0,145	0,003715948
66	0,3699	0,009479511	87	0,1418	0,003633941
67	0,3302	0,00846211	88	0,0846	0,002168063
68	0,3138	0,008041824	89	0,1212	0,00310602
69	0,3163	0,008105892	90	0,0706	0,001809282
70	0,295	0,007560032			
71	0,2412	0,006181287			