

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

AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO CONTROLADA E  
DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM MICROESFERAS DE  
ALGINATO DE SÓDIO

Autor: Douglas Braga Santos  
Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Ana Carolina Ribeiro Aguiar

Rio Verde – GO  
Novembro – 2020

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

AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO CONTROLADA E  
DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM MICROESFERAS DE  
ALGINATO DE SÓDIO

Autor: Douglas Braga Santos  
Orientador: Dr<sup>a</sup>. Ana Carolina Ribeiro Aguiar

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

Rio Verde – GO  
Novembro – 2020

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

S237 Santos, Douglas Braga Santos  
AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO CONTROLADA E DEGRADAÇÃO  
DA ATRAZINA EM MICROESFERAS DE ALGINATO DE SÓDIO /  
Douglas Braga Santos Santos; orientadora Ana  
Carolina Ribeiro Aguiar; co-orientadora Eloiza da  
Silva Nunes Viali. -- Rio Verde, 2020.  
67 p.

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

1. Atrazina. 2. Degradação. 3. Dióxido de Titânio.  
4. Liberação Controlada. I. Aguiar, Ana Carolina  
Ribeiro, orient. II. Viali, Eloiza da Silva Nunes,  
co-orient. III. Título.



**INSTITUTO FEDERAL**  
Goiano

Repositório Institucional do IF Goiano - RIIIF Goiano  
Sistema Integrado de Bibliotecas

**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**

- Tese  Artigo Científico  
 Dissertação  Capítulo de Livro  
 Monografia – Especialização  Livro  
 TCC - Graduação  Trabalho Apresentado em Evento  
 Produto Técnico e Educacional - Tipo: \_\_\_\_\_

Nome Completo do Autor: **DOUGLAS BRAGA SANTOS**

Matrícula: **2018203310310031**

Título do Trabalho: **AVALIAÇÃO DA LIBERAÇÃO CONTROLADA E DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA E MMICROESFERAS DE ALGINATO DE SÓDIO**

**Restrições de Acesso ao Documento**

Documento confidencial:  Não  Sim, justifique: \_\_\_\_\_

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIIF Goiano: 19/05/2021

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**

Q/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 incluídos 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, 19 de abril de 2021.

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 78/2020 - NREPG-RV/CPG-RV/DPGPI-RV/CMPRV/IFGOIANO

**AValiação DA LIBERAÇÃO CONTROLADA E DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA EM MICROESFERAS DE  
ALGINATO DE SÓDIO**

Autor: Douglas Braga Santos  
Orientadora: Ana Carolina Ribeiro Aguiar

TITULAÇÃO: Mestre em Agroquímica - Área de Concentração Agroquímica

APROVADA em 28 de novembro de 2020.

Prof.ª Dr.ª Joyce Rover Rosa  
Avaliadora externa - UNIFASC

Prof.ª Dr.ª Erika Crispim Resende  
Avaliadora externa - IF Goiano /  
Campus Iporá

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

Documento assinado eletronicamente por:

- Joyce Rover Rosa, Joyce Rover Rosa - Professor Avaliador de Banca - Unifasc (02124897000190), em 01/12/2020 13:23:20.
- Erika Crispim Resende, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 01/12/2020 08:43:42.
- Ana Carolina Ribeiro Aguiar, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 01/12/2020 08:33:49.

Este documento foi emitido pelo SJAP em 20/11/2020. 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: 213190  
Código de Autenticação: 2ce1af4617



INSTITUTO FEDERAL GOIANO  
Campus Rio Verde  
Rodovia Sul Goiana, Km 01, Zona Rural, None, RIO VERDE / GO, CEP 75901-970

## AGRADECIMENTOS

É um privilégio de ter Deus do nosso lado nos cercando com o seu infinito amor e sustento nos mantendo firmes quando tudo parece ir contra ao que julgamos necessário, é indescritível a sensação de poder sentir sua presença nos guiando por suas mãos ao melhor caminho possível, por estes e outros tantos motivos, agradeço imensamente a Deus pelo seu amor.

Aos meus amados pais, Luciana Aparecida dos Santos e Nelson Braga dos Santos, por tornar este momento possível, apesar da dificuldade encontrada pelo trajeto, sempre estiveram presentes apoiando as minhas decisões e escolhas de vida. Amo vocês “meus véio”.

Aos meus queridos irmãos Diogo e Daniel, pela paciência e por estarem sempre na torcida pelo meu sucesso.

As minhas avós por serem um exemplo a ser seguido, pela garra e determinação de sempre.

Ao meu companheiro Ronaldo Cesar, pelo imenso apoio, paciência e a falta dela, por ser um bom ouvinte e por estar sempre do meu lado nos momentos bons e ruins.

À Prof. Dr<sup>a</sup>. Ana Carolina Ribeiro Aguiar, amiga e orientadora te agradeço por todos os puxões de orelha, por ter dito sim e aceitado meu convite a orientação da pesquisa.

À coorientadora Prof. Dr<sup>a</sup>. Eloiza da Silva Nunes Viali, pelo auxílio e por sanar dúvidas no decorrer da presente pesquisa.

A todos os meus professores pelo conhecimento repassado, parte do que sou hoje devo a vocês.

Ao Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde e o Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, pela disponibilidade do espaço para realização da pesquisa e ao Laboratório de Química de Materiais Energéticos Renováveis Aplicáveis (Quimera) o qual desenvolvi grande parte da pesquisa, à Prof. Dr<sup>a</sup> Érika Crispim, pelo apoio com algumas análises, em conjunto ao CRTI e o IF Goiano – Campus Iporá, pela disponibilidade de poder contribuir para a pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa.

E, aos demais não citados que contribuíram de certa forma para a realização deste trabalho.

## BIOGRAFIA DO AUTOR

Natural de Itumbiara-GO, filho de Nelson Braga dos Santos e Luciana Aparecida dos Santos, Douglas Braga Santos nasceu em 04 de julho de 1996.

Em 2011 iniciou seu curso técnico em química no Sesi-Senai em Itumbiara-GO.

Em 2014 iniciou sua graduação no curso de Bacharelado em Química com atribuições tecnológicas, no Instituto Luterano de Ensino Superior em Itumbiara-GO.

Em 2018/2 ingressou no Programa de Pós-Graduação em Agroquímica do Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde, sob a orientação da Professora Dr<sup>a</sup>. Ana Carolina Ribeiro Aguiar e coorientação pela Professora Dr<sup>a</sup>. Eloiza da Silva Nunes Vialli.

*“Não é na ciência que está a felicidade, mas na aquisição da ciência”.*  
(Edgar Allan Poe)

## ÍNDICE GERAL

	Página
1. INTRODUÇÃO.....	3
2. REFERÊNCIAS .....	10
3. OBJETIVOS.....	13
3.1 Geral .....	13
3.2 Específicos .....	13
4. CAPÍTULO I.....	14
Síntese, caracterização e estudo da liberação controlada de atrazina suportada em microesferas de alginato de sódio .....	14
RESUMO.....	14
ABSTRACT.....	15
4.1 Introdução .....	16
4.2 Materiais e métodos.....	17
4.2.1 Materiais.....	17
4.2.2 Métodos.....	17
4.2.2.1 <i>Síntese das microesferas de alginato de sódio com atrazina</i> .....	17
4.2.2.2 <i>Caracterização das microesferas</i> .....	18
4.2.2.3 <i>Estudo da liberação controlada</i> .....	19
4.2.2.4 <i>Estudo da sorção</i> .....	19
4.3 Resultado e Discussão .....	19
4.3.1 Caracterização da microesfera de alginato de sódio/atrazina .....	19
4.3.2 Liberação controlada .....	20
4.3.3 Estudo da sorção.....	23
4.4 Conclusão.....	26
4.5 Referências.....	26
5. CAPÍTULO II.....	30
Degradação fotocatalítica da atrazina suportada em microcompósito (ATZ/TiO <sub>2</sub> /Alginato de Sódio).....	30
RESUMO.....	30
ABSTRACT.....	31

5.1 Introdução .....	32
5.2 Materiais e métodos.....	33
5.2.1 Materiais.....	33
5.2.2 Métodos.....	34
5.2.2.1 <i>Preparo do catalisador TiO<sub>2</sub></i> .....	34
5.2.2.2 <i>Padronização da Resina de TiO<sub>2</sub></i> .....	34
5.2.2.3 <i>Síntese do microcompósito (atrazina/TiO<sub>2</sub>/alginato de sódio)</i> .....	34
5.2.2.4 <i>Caracterização do nanocatalisador e do microcompósito</i> .....	35
5.2.2.5 <i>Estudo da fotocatalise</i> .....	36
5.2.2.6 <i>Espectroscopia de absorção ultravioleta e visível (UV-vis)</i> .....	37
5.2.2.7 <i>Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao detector UV-vis</i> .....	37
5.3 Resultado e Discussão .....	38
5.3.1 Caracterização do nanocatalisador .....	38
5.3.1.1 <i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	38
5.3.1.2 <i>Espectroscopia de dispersão de energia</i> .....	38
5.3.1.3 <i>Difração de raios X</i> .....	39
5.3.2 Caracterização do microcompósito .....	40
5.3.2.1 <i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	40
5.3.2.2 <i>Espectroscopia de dispersão de energia</i> .....	41
5.3.3 Fotodegradação .....	43
5.3.3.1 <i>Fotólise</i> .....	43
5.3.3.2 <i>Fotocatalise</i> .....	45
5.3.3.3 <i>Cromatografia líquida de alta eficiência</i> .....	47
5.4 Conclusão.....	51
5.5 Referências.....	51
6. CONCLUSÕES GERAIS .....	54

## ÍNDICE DE TABELAS

	Página
INTRODUÇÃO	
<b>Tabela 1</b> - Culturas de uso comum do herbicida Atrazina.....	4
CAPÍTULO I	
<b>Tabela 2</b> - Propriedades físico-químicas do herbicida Atrazina. ....	5
<b>Tabela 3</b> - Estrutura química da atrazina e seus metabólitos. ....	16
<b>Tabela 4</b> - Concentrações de atrazina ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) aplicando na equação da reta os valores de absorvância/pico de 222 nm. ....	23
<b>Tabela 5</b> - Concentrações de atrazina no estudo da sorção ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) aplicando na equação da reta os valores de absorvância/pico de 222 nm. ....	25
CAPÍTULO II	
<b>Tabela 6</b> - Concentrações de atrazina no estudo da fotólise ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) aplicando na equação da reta os valores de absorvância/pico de 222 nm. ....	44
<b>Tabela 7</b> - Concentrações de atrazina no estudo da fotocatalise ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) aplicando na equação da reta os valores de absorvância/pico de 222 nm.....	45
<b>Tabela 8</b> - Estrutura química e solubilidade dos compostos atrazina, dietilatrazina, desisopropilatrazina.....	51

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
INTRODUÇÃO	
<b>Figura 1</b> - Estrutura química da atrazina .....	4
<b>Figura 2</b> - Estrutura química do alginato de sódio.....	6
<b>Figura 3</b> - Estrutura molecular (a) rutilo (b) anatase.....	7
<b>Figura 4</b> - Mecanismo para a fotoativação do dióxido de titânio.....	8
<b>Figura 5</b> - Velocidade da reação em função da intensidade luminosa..	9
<b>Figura 6</b> – Esquema representativo da síntese da microesfera de alginato de sódio com atrazina.....	18
<b>Figura 7</b> -Micrografia de (MEV) da microesfera polimérica de alginato de sódio/atrazina. (a) microesfera de alginato/atrazina 20x. (b) Morfologia externa da microesfera com aumento de 1.000x. ....	20
<b>Figura 8</b> - Curva de calibração de atrazina 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 mg.L <sup>-1</sup> . ....	21
<b>Figura 9</b> – Espectros obtidos por espectrofotometria de absorção molecular UV nos estudos da liberação controlada em quatro diferentes ciclos. (a) ciclo 1: tempo zero ao sexto dia; (b) ciclo 4: dia dezoito ao dia vinte e três; (c) ciclo 8: dia quarenta e dois ao quarenta e sete; (d) ciclo 11: dia sessenta ao sessenta e cinco.....	22
<b>Figura 10</b> - Espectros obtidos por espectrofotometria de absorção molecular UV nos estudos da sorção em quatro diferentes ciclos. (a) ciclo 1: tempo zero ao sexto dia; (b) ciclo 4: dia dezoito ao dia vinte e três; (c) ciclo 8: dia quarenta e dois ao quarenta e sete; (d) ciclo 11: dia sessenta ao sessenta e cinco.....	24
<b>Figura 11</b> - Esquema representativo da síntese do microcompósito (Atrazina/TiO <sub>2</sub> /Alginato de sódio). ....	35
<b>Figura 12</b> - Câmara de fotodegradação equipada com lâmpada de vapor de mercúrio 400 Watts.....	36
<b>Figura 13</b> - Micrografias do catalisador TiO <sub>2</sub> suportado em Carbono Vulcan XC 72. Aproximação de 250x (a). Aproximação de 1000X(b). ....	38
<b>Figura 14</b> - Espectro do mapeamento químico (EDS) do catalisador TiO <sub>2</sub> suportado em Carbono Vulcan XC 72. espectro 5 (a). imagem EDS composição nanocatalisador (b). espectro 1 (c). imagem EDS (d).....	39
<b>Figura 15</b> - Difratoograma de raios X do TiO <sub>2</sub> calcinado em 400°C/1h. ....	40
<b>Figura 16</b> - Micrografias do microcompósito. 80x (a). 250x (b). 1000x (c). ....	41
<b>Figura 17</b> - Espectro do mapeamento químico (EDS) do microcompósito atrazina/TiO <sub>2</sub> /alginato de sódio. espectro 2 (a). imagem EDS composição microcompósito (b). espectro 1 (c). imagem EDS (d). ....	42
<b>Figura 18</b> - Curva de calibração de atrazina 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 mg.L <sup>-1</sup> . ....	43
<b>Figura 19</b> - Comparativo entre processo de fotólise e fotocatalise. ....	46
<b>Figura 20</b> - Curva analítica para o padrão de atrazina.....	47
<b>Figura 21</b> - Cromatogramas obtidos para o pesticida atrazina em solução preparada com água ultrapura. Condições cromatográficas: Coluna C18, Shimpack VP-ODS (150 x 4,6	

mm), fase móvel (H<sub>2</sub>O:ACN, v:v) em modo gradiente (50:50, v:v, 0-6 min), (40:60, 6-10 min), (20:80, 10-14 min), (50:50, 14-22 min), temperatura do forno 30°C, volume de injeção = 20 µL, fluxo = 1,0 mL/min<sup>-1</sup> e λ=222 nm. ....48

**Figura 22** - Cromatograma apresentando a diminuição da concentração da atrazina em função do tempo de degradação. Condições cromatográficas: Coluna C18, Shimpack VP-ODS (150 x 4,6 mm), fase móvel (H<sub>2</sub>O:ACN, v:v) em modo gradiente (50:50, v:v, 0-6 min), (40:60, 6-10 min), (20:80, 10-14 min), (50:50, 14-22 min), temperatura do forno 30°C, volume de injeção = 20 µL, fluxo = 1,0 mL/min<sup>-1</sup> e λ=222 nm. ....49

**Figura 23** - Cromatogramas dos produtos de degradação da atrazina, solução preparada com água ultrapura. Condições cromatográfica: Coluna C18, Shimpack VP-ODS (150 x 4,6 mm), fase móvel (H<sub>2</sub>O:ACN, v:v) em modo gradiente (50:50, v:v, 0-6 min), (40:60, 6-10 min), (20:80, 10-14 min), (50:50, 14-22 min), temperatura do forno 30°C, volume de injeção = 20 µL, fluxo = 1,0 mL/min<sup>-1</sup> e λ=222 nm. ....50

## LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES

TiO <sub>2</sub>	– Dióxido de titânio
ZnO	– Óxido de zinco
WO <sub>3</sub>	– Trióxido de tungstênio
ZnS	– Sulfeto de zinco
CdS	– Sulfeto de cádmio
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	– Óxido de ferro III
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	– Peróxido de hidrogênio
HO <sup>•</sup>	– Hidroxila
HO <sup>-</sup>	– Íons hidroxila
eV	– Elétron-volt
BC	– Banda de condução
BV	– Banda de valência
MEV	– Microscopia eletrônica de varredura
UVVIS	– UV Visível
EDS	– Espectroscopia por energia dispersiva
DIA	– Desisopropilatrazina
DEA	– Desetilatrizona
T <sub>R</sub>	– Tempo de Retenção

## RESUMO

Santos, Douglas Braga. 2020. Dissertação apresentada ao Instituto Federal Goiano (Campus Rio Verde) – GO, novembro de 2020. **Avaliação da liberação controlada e degradação da atrazina em microesferas de alginato de sódio**. Orientadora: Dr<sup>a</sup> Ana Carolina Ribeiro Aguiar. Coorientadora: Dr<sup>a</sup> Eloiza da Silva Nunes Viali.

Diante do aumento populacional, a busca pela ampliação de área cultivada é imediata, necessitando de manejo adequado de pragas, destacando o controle de plantas daninhas. O combate destas plantas daninhas está atrelado a velocidade em que o agroquímico age sobre estas plantas, destacando dentre os tratamentos, o químico, por utilizar de herbicidas capazes de agir no sistema central da planta inibindo sua fotossíntese. Com a inovação tecnológica, tem-se adotado métodos de liberação controlada, de modo que possam ser aplicados e desenvolvidos em escala industrial atendendo a demanda produtiva agrícola, diante disso o objetivo da pesquisa foi sintetizar microesferas de alginato de sódio e microcompósito de alginato de sódio/atrazina/TiO<sub>2</sub> para ancoramento de atrazina e avaliação de liberação controlada e sua degradação. As cinéticas de liberação e sorção foram avaliadas pelo período de setenta e um dias, sendo monitoradas por espectroscopia UV-vis. No estudo da liberação controlada a máxima liberação ocorreu no oitavo ciclo no quarto dia. Já na sorção, observou-se o melhor desempenho no primeiro ciclo com sorção de 65,5%. O processo de fotólise e fotocátalise na presença de TiO<sub>2</sub> foram efetivos em pH 7 e verificou-se que na presença do catalisador a degradação apresentou melhor desempenho com remoção de 79,1% da atrazina.

**Palavras-chave:** atrazina, degradação, dióxido de titânio, liberação controlada.

## ABSTRACT

Santos, Douglas Braga. 2020. Dissertation presented to the Goiano Federal Institute (Rio Verde Campus) – GO, November 2020. **Evaluation of controlled release and degradation of atrazine in sodium alginate microspheres**. Advisor: Dr<sup>a</sup> Ana Carolina Ribeiro Aguiar. Co-advisor: Dr<sup>a</sup> Eloiza da Silva Nunes Viali.

As a result of the population increase, the search for expansion of the cultivated area is immediate, requiring adequate pest management, highlighting weed control. The combat of these weeds is linked to the speed at which the agrochemical acts on plants, standing out among the treatments, the chemical, that use herbicides capable of acting on the central system of the plant inhibiting its photosynthesis. Through technological innovation, controlled release methods have been adopted, so that they can be applied and developed in industrial scale meeting the agricultural production demand, therefore, microspheres of sodium alginate and microcomposite of sodium alginate/atrazine/TiO<sub>2</sub> were synthesized for anchoring atrazine and assessing controlled release and its degradation. The release and sorption kinetics were evaluated for a period of seventy-one days, being monitored by ultraviolet–visible spectrophotometry (UV-vis). In the controlled release study, the maximum release occurred in the eighth cycle on the fourth day and in the sorption was noted that the cycle with the best performance was the first cycle with a sorption of 65.5%. The photolysis and photocatalysis process in the presence of TiO<sub>2</sub> were effective in pH 7, with emphasis that in the presence of the catalyst, the degradation showed greater performance with removal of 79.1% of the total atrazine.

**Keywords:** atrazine, controlled release, degradation, titanium dioxide.

# 1. INTRODUÇÃO

As projeções populacionais apontam que o constante crescimento nas próximas décadas será superior a 8 bilhões de habitantes no ano de 2024, e superior a 9,5 bilhões em 2050 (SAATH, FACHINELLO, 2018). Os números indicam aumento de 13,16% entre 2012 e 2024 e 34,90% entre 2012 e 2050, uma vez que o índice de natalidade vem crescendo de forma acelerada nos últimos anos, havendo, portanto, aumento de 2,5 bilhões de pessoas até 2050 (ONU, 2018).

Diante do aumento populacional, a busca pela ampliação de área cultivada é imediata, uma vez que o consumo aumenta em detrimento da projeção populacional. A ampliação da área agrônômica cultivada na safra de 2018/2019 chegou a 61,5 milhões de hectares com o beneficiamento de 242,1 milhões de toneladas de grãos, números estes que representam aumento de 6% em relação ao mesmo período da safra anterior (CONAB, 2019).

Perante os manejos realizados na lavoura, o controle de plantas daninhas deve ser aquele de maior atenção, pois, a interferência negativa causada por estas plantas, podem prejudicar as áreas cultivadas e sendo, portanto, um dos pontos críticos do processo de produção. As plantas daninhas competem com as plantas de interesse por recursos ecossistêmicos, como água, luz e nutrientes, podendo também liberar substâncias alelopáticas, serem utilizadas como abrigo de pragas e doenças além da interferência no rendimento do plantio (AMARAL *et al.*, 2019).

O combate destas plantas daninhas está atrelado a velocidade em que o agroquímico age sobre estas plantas, destacando dentre os tratamentos, o químico, por utilizar de herbicidas capazes de agir no sistema central da planta inibindo sua fotossíntese e, portanto, o seu desenvolvimento (LINS *et al.*, 2019).

O uso dos herbicidas se dá pelo seu fácil acesso e a expansão no desenvolvimento da agricultura. Uma vez aplicado na lavoura, os processos físico-químicos que ocorrem diante da interação do herbicida com o solo, regulam a dispersão deste no meio ambiente, como: lixiviação, escoamento superficial, volatilização, fotodegradação e decomposição microbiana.

Um dos herbicidas seletivos amplamente utilizados é a atrazina, um herbicida sistêmico muito utilizado na agricultura brasileira para o controle de daninhas como as dicotiledôneas, possuindo alta aplicabilidade em diversas cultivares apresentadas na

(**Tabela 1**), destacando seu uso nas culturas de cana-de-açúcar e milho (MENDES *et al.*, 2019).

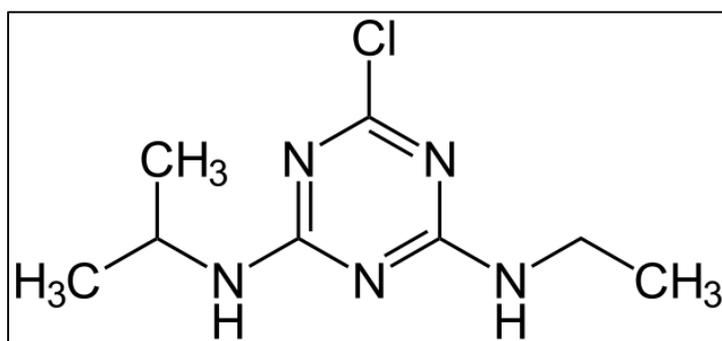
**Tabela 1** - Cultivares de uso comum do herbicida Atrazina.

NOME COMUM	NOME CIENTÍFICO
Milho	<i>Zea mays</i>
Sorgo	<i>Sorghum bicolor</i>
Soja	<i>Glycine max</i>
Cana-de-açúcar	<i>Saccharum officinarum</i>
Milheto	<i>Pennisetum glaucum</i>

**Fonte** - *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, 2020.

A atrazina (6-cloro- *N* 2-etil-*N* 4-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina) é um herbicida pertencente ao grupo químico das triazinas que age sobre a inibição do fotossistema II, muito aplicado para controle de plantas daninhas dicotiledôneas.

Na (**Fig. 1**) é possível observar a estrutura química da atrazina que apresenta solubilidade em alguns compostos orgânicos como a acetona, etanol, acetato de etila, benzeno, éter e clorofórmio (JAVARONI, LANDGRAF, REZENDE, 1999).



**Figura 1** - Estrutura química da atrazina (IUPAC), 2020.

A atrazina é um composto polar, básico e possui estabilidade devido a configuração do anel heterocíclico (ESSER *et al.*, 1985). É um herbicida que é comumente aplicado na pré-emergência, mas que pode também ser aplicado na pós-emergência em estágio inicial do desenvolvimento das plantas daninhas, momento em que ainda não há competição por recursos ambientais (IUPAC, 2020). Os herbicidas pertencentes ao grupo das triazinas, possuem moderada persistência no solo (entre 1 mês a 2 anos), levando em consideração características do solo, dose aplicada, além da precipitação neste período (CARATTI *et al.*, 2014).

Na (**Tabela 2**) é possível observar as propriedades físico-químicas da atrazina.

**Tabela 2** - Propriedades físico-químicas do herbicida Atrazina.

Nome comum	P. M (g.mol <sup>-1</sup> )	P. F (°C)	Potencial de lixiviação (GUS)	Densidade (g.mL <sup>-1</sup> )	Tempo de meia-vida (dias)
Atrazina	215,68	175,8	2,57	1,23	75

**Fonte** - International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2020.

Existem duas características principais que devem ser avaliadas em um herbicida considerando seu impacto ambiental: o processo de lixiviação responsável por levar o herbicida ou metabólitos através do solo contaminando águas superficiais e subterrâneas e o tempo de meia vida representando a quantidade de atrazina presente no solo após metade do período de aplicação (ABATE e MANSINI, 2005; GRAYMORE *et al.*, 2001).

A capacidade de sorção de um herbicida em partículas minerais do solo determina a quantidade do composto quimicamente ativo presente *in loco*, entretanto, estudos para a liberação controlada destes herbicidas vêm sendo cada vez mais explorados com o propósito de liberar gradativamente o ativo no solo de modo a ser eficaz no combate das plantas daninhas, além da segurança ambiental (MACEDO *et al.*, 2019).

As questões ambientais alcançam, atualmente amplitude global, tanto na abordagem dos aspectos técnicos envolvidos nos seus impactos e da relevância dada pela mídia. No Brasil, a Política Nacional do Meio Ambiente, Lei Federal Nº 7.804, de 1989, tem como um dos objetivos a “compatibilização do desenvolvimento econômico-social com a preservação da qualidade do meio ambiente e do equilíbrio ecológico” e considera o meio ambiente como “um patrimônio público a ser necessariamente assegurado e protegido, tendo em vista o uso coletivo” (ANDREAZZA e FIGUEIREDO, 1981).

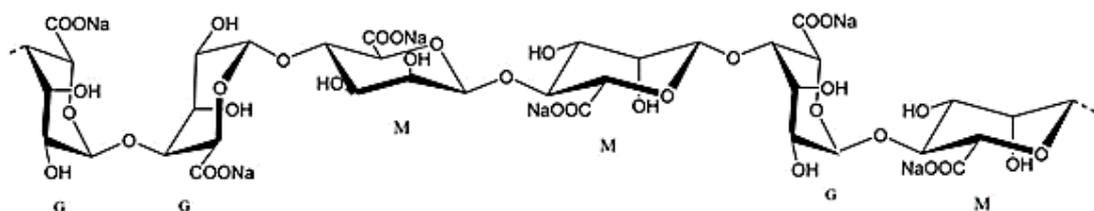
Com a inovação tecnológica, tem-se adotado métodos de liberação controlada de compostos em matrizes de escala micrométrica e nanométrica (DALL’AGNOL *et al.*, 2016; SOUZA *et al.*, 2017; FROTA *et al.*, 2018; BRITO *et al.*, 2018), os quais são obtidos através de sínteses químicas, podendo ainda serem adsorvidos na superfície do material utilizado como matriz de ancoramento.

O uso de materiais poliméricos para liberação controlada tem sido empregado em diversas áreas da ciência, tais como o preparo de biofilmes (SLAVUTSKY, GAMBONI, BERTUZZI, 2018), liberação de fármacos (FERREIRA *et al.*, 2018), tecnologia de alimentos (PEREIRA, 2018) e agricultura (GIONGO, VENDRAMIM, FORIM, 2018).

Como material de ancoramento o alginato de sódio pode ser utilizado na forma de microesferas carreadoras de complexos ativos para liberação controlada sendo, as microesferas preparadas através da técnica de gelificação iônica, que apresenta fácil processamento e custo reduzido, características vantajosas para a produção deste material (DALPONTE *et al.*, 2016).

Alginatos são extraídos de várias espécies de algas marinhas marrons (*Phaeophyta*), constituindo a estrutura da parede celular nos espaços intracelulares, que por sua vez proporciona certa rigidez e ao mesmo tempo maior flexibilidade para a parede celular da alga marinha (GARCIA-CRUZ, FOGGETTI, SILVA, 2008).

Os alginatos (**Fig. 2**) são constituídos por duas unidades monoméricas, o ácido  $\beta$ -D-manurônico e ácido  $\alpha$ -L-gulurônico, possuindo grande variação em sua composição química e estrutura sequencial, sendo que os ácidos são unidos por ligações glicosídicas entre os carbonos 1,4 das unidades monoméricas (TEIXEIRA, 2011).

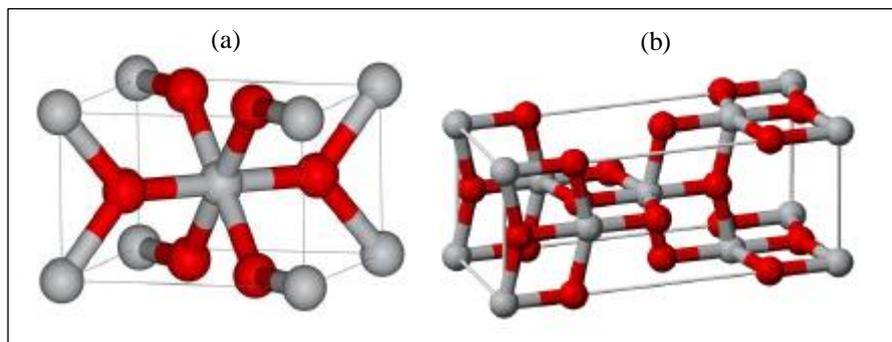


**Figura 2** - Estrutura química do alginato de sódio. **Fonte:** Garcia-Cruz et al., (2008).

Por causa da baixa reatividade das matrizes poliméricas com outros compostos químicos, a capacidade de síntese de microcompósitos empregando o uso de catalisadores é alta, acelerando, portanto, o processo de degradação do herbicida à medida que é liberado de forma controlada no solo. Variados semicondutores como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  podem agir como sensibilizadores aos processos oxidativos e redutores mediados pela presença de luz em função das suas estruturas eletrônicas. Entre todos os semicondutores, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), tem sido o mais utilizado em processos de fotocatalise, pois, possui baixo custo, alta estabilidade contra fotocorrosão, baixa reatividade, não é um composto tóxico, possui fotoestabilidade e estabilidade química em faixas variadas de pH (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

O dióxido de titânio é um composto semiconductor encontrado em três diferentes formas alotrópicas (anatase, rutilo e brookita), sendo que, as formas anatase e rutilo são comumente mais utilizados, uma vez que a fase rutilo apresenta maior estabilidade

térmica e a anatase maior eficiência em processos voltados para a degradação de poluentes orgânicos e redução de metais pesados. Na (**Fig.3**) é possível observar as estruturas do  $\text{TiO}_2$  nas fases anatase e rutilo.



**Figura 3** - Estrutura molecular (a) rutilo (b) anatase. **Fonte:** InterBrasil S.A (2016).

O dióxido de titânio, possui alta atividade fotocatalítica e considerando suas propriedades de semicondutor, nota-se que, quando o óxido recebe radiação de comprimento de onda apropriado, ocorre a separação de cargas e um elétron é excitado e se desloca para a banda de condução, fazendo com que se forme uma lacuna na banda de valência. A lacuna pode gerar radicais ( $\text{HO}^\bullet$ ) e com este oxida compostos orgânicos adsorvidos na superfície do óxido (SILVA, 2016).

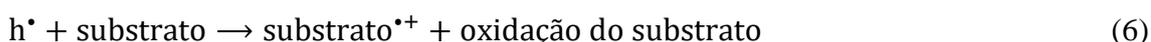
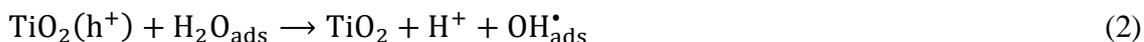
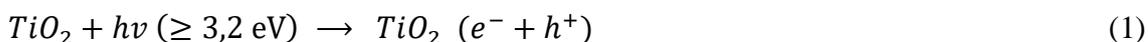
O desenvolvimento da fotocatalise teve início em 1972, com o objetivo de criar sistemas para tratamento de água mais eficientes, descrevendo a oxidação em suspensão de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e reduzindo a água em hidroxila e oxigênio, quando incididos por radiação ultravioleta. Desde então, várias pesquisas foram realizadas nos domínios da fotoeletroquímica dos semicondutores e, também da fotocatalise buscando informações fundamentais, conhecimento e aplicações práticas (NOGUEIRA, 2014).

Um dos aspectos interessantes da fotocatalise é a possibilidade de uso da luz solar para ativação do semicondutor. Muitos trabalhos têm demonstrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros na presença de catalisadores (NOGUEIRA e JARDIM, 1996).

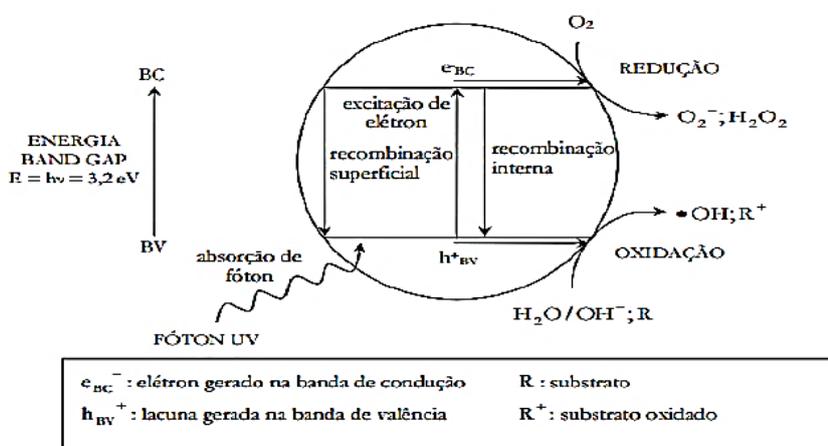
Atualmente, as aplicações para conservação ambiental têm sido um dos temas mais estudados na fotocatalise. Em particular, descobriu-se que o  $\text{TiO}_2$  é um excelente fotocatalisador pois, consegue degradar compostos orgânicos presentes no solo, ar poluído e águas residuais (NOGUEIRA, 2014).

A fotocatalise em semicondutores, como o  $\text{TiO}_2$ , é iniciada pela absorção de um fóton com energia igual ou maior que o gap do semicondutor (3,2 eV para  $\text{TiO}_2$ ), produzindo o

par elétron/buraco ( $e^- / h^+$ ), que se dissociam em fótons livres na banda de condução e buracos na banda de valência, como ilustrado nas reações abaixo:



É possível observar nas equações que o dióxido de titânio necessita de uma fonte de energia para que ocorra sua ativação e sua atuação como agente catalisador. Na (**Fig. 4**) é demonstrado o mecanismo no qual é realizada a fotoativação do dióxido de titânio, por meio da retirada do elétron da superfície e a recombinação dele na lacuna interna, recombinação esta que resulta na liberação de calor, conferindo ao mecanismo o tipo de reação exotérmica.



**Figura 4** - Mecanismo para a fotoativação do dióxido de titânio. **Fonte:** Saggiaro (2014).

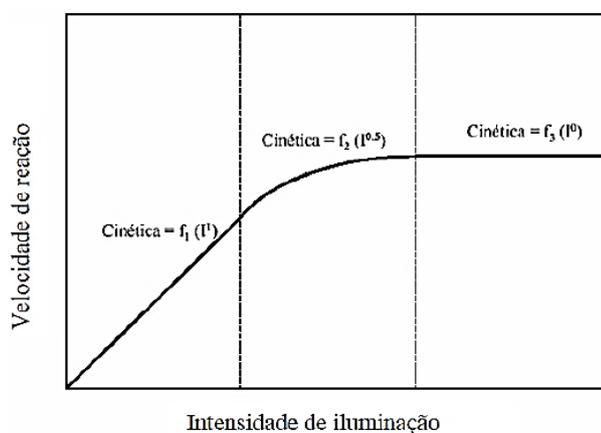
A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna resultando na liberação de calor, conforme apresentado na reação:



De acordo com Ferreira (2005), alguns fatores são decisivos para a eficiência ou não do processo de fotocatalise (intensidade de fonte luminosa, presença de oxigênio e pH).

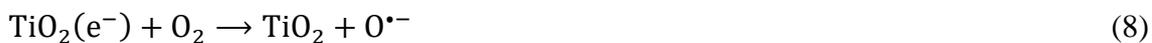
Tais fatores, geralmente são provenientes da natureza, como radiação solar muito forte e presença de oxigênio, desse modo, as verificações de tais variáveis devem ser periódicas e sempre que constatado alguma anormalidade que possa vir a prejudicar no processo, medidas preventivas e corretivas devem ser tomadas para que não ocorra descontinuidade no tratamento.

A influência do aumento da intensidade de luz presente no meio pode ser observada na (**Fig. 5**), no qual o processo de fotocatalise está ocorrendo, fazendo com que a degradação da matéria seja mais efetiva, ou seja, em alta intensidade luminosa, a taxa de degradação passa a ser a função da raiz quadrada da intensidade da luz.



**Figura 5** - Velocidade da reação em função da intensidade luminosa. **Fonte:** Ferreira (2005).

Com o objetivo de manter o processo oxidativo durante a absorção de fótons pelo semicondutor, o acúmulo de elétrons na banda de condução, que aumenta a recombinação do par elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ), deve-se manter na superfície do semicondutor. Portanto, o oxigênio age como receptor de elétron gerando íon superóxido, conforme é possível observar na reação abaixo:



As oscilações dos valores de pH interferem diretamente na ação do catalisador, ou seja, na sua interface, e leva às modificações dos potenciais e das propriedades de adsorção e dessorção do catalisador. Esta variação, acarreta menor taxa de degradação do material que é submetido ao processo. Além de modificar as propriedades superficiais do catalisador utilizado e a forma química do composto a ser degradado, o pH está associado à tendência de ocorrer a floculação do catalisador, causando sua inativação no meio.

## 2. REFERÊNCIAS

ABATE, G; MASINI, J. C. **Sorption of Atrazine, Propazine, Deethylatrazine, Deisopropylatrazine and Hydroxyatrazine onto Organovermiculite**. J. Braz. Chem. Soc, vol. 16, nº 5, 2005.

AMARAL, F. C. R; NEPOMUCENO, M. P; CHAVES, A. R. C. S; CARLIN, S. D; AZANIA, C. A. M. **Weed Interference Periods in Pre-Sprouted Sugarcane Seedlings**. Planta daninha, vol. 37, Viçosa, 2019.  
doi.org/10.1590/s0100-83582019370100105

BRITO, L. P. da. S; BEZERRA, T. T; NUNES, E. M. B; CAVALCANTE, M. Z. B; FILHO, J. A. de. S. **Produção de mudas de *Schinopsis brasiliensis* Engler sob prévia lavagem do pó de coco e submetidas a doses crescentes de fertilizantes de liberação controlada**. Ciência Florestal, vol. 28, nº. 3, Santa Maria, 2018.  
doi.org/10.5902/1980509833385

CARATTI, F. C; REINEHR, M; FABIANI, M. F; TURRA, M. A; BASSO, C. L; LAMEGO, F. P. **Efeito residual de atrazina na cultura da soja introdução**. Embrapa, 2014.

Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). **Safra de grãos volta a nível histórico de produção**. 2019. Disponível em: [www.conab.gov.br](http://www.conab.gov.br)

DALL'AGNOL, E. C; SUAVE, J; MEIER, M. M; SOLDI, V; SILVA, D. A. K; PEZZIN, A. P. T. **Microencapsulation of cypermethrin pesticide in P(3HB)/PCL blends: characterization and in vitro controlled release**. Polímeros, vol. 26, nº.3, São Carlos, 2016.  
doi.org/10.1590/0104-1428.0343

DALPONTE, I; MATHIAS, A. L; JORGE, R. M. M; WEINSCHUTZ, R. **Photocatalytic degradation of tartrazine with immobilized TiO<sub>2</sub> in alginate beads**. Química Nova, vol. 39, nº. 10, São Paulo, 2016.  
doi.org/10.21577/0100-4042.20160141

Esser, H. O.; Dupuis, G.; Ebert, E.; Marco, G.; Vogel, C. In **Herbicidas: Chemistry, degradation and mode of action**, P. C. Kearney and D. D. Kaufman eds., New York, 1985; v 1, Cap 2, p.129.

FERREIRA, K. S. A; SANTOS, B. M. A. dos; LUCENA, N. de. P; FERRAZ, M. S; CARVALHO, R. de. S. F; JÚNIOR, A. P. D; MAGALHÃES, N. S. S; LIRA, R. P. C. **Perfil de liberação ocular de lipossomas contendo moxifloxacino**. Arquivos Brasileiros de Oftalmologia, vol. 8, nº. 6, São Paulo, 2018.  
doi.org/10.5935/0004-2749.20180090

FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. Tese Doutorado, p. 2;6;56, 2005.

FIGUEIREDO, João; ANDREAZZA, Mário. **Lei Federal N° 6.938**, de 02 de setembro de 1981.

FROTA, H. B. M; Menezes, J. E. S. A; SIQUEIRA, S. M. C; RICARDO, N. M. P; ARAÚJO, T. G; SOUZA, C. A. G; BANDEIRA, P. N; SANTOS, H. S. dos. **Preparação, caracterização físico-química e liberação controlada de micropartículas de galactomanana contendo alantoína**. Rev. Química Nova, vol. 41, n°. 5, São Paulo, 2018.

doi.org/10.21577/0100-4042.20170214

GARCIA-CRUZ, C. H; FOGGETTI, U; SILVA, A. N. **Alginato bacteriano: aspectos tecnológicos, características e produção**. Química Nova, vol. 31, n°. 7, São José do Rio Preto, 2008.

doi.org/10.1590/S0100-40422008000700035

GIONGO, A. M. M; VENDRAMIM, J. D; FORIM, M. R. **Evaluation of neem-based nanoformulations as alternative to control fall armyworm**. Ciência Agrotec, vol. 40, n°. 1, Lavras, 2016.

doi.org/10.1590/S1413-70542016000100002

GRAYMORE, M; STAGNITT, F; ALINSSON, G. **Impacts of atrazine in aquatic ecosystems**. *Environmental International*, vol. 26, 2001.

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). **Atrazina**. 2020.

InterBrasil S.A. O dióxido de titânio. Disponível em: <http://www.interbrasilsa.com/odioxido-de-titnio>.

LINS, H. A; SOUZA, M. F. de; ALBUQUERQUE, J. R. T. de; SANTOS, M. G. dos; JÚNIOR, A. P. B; SILVA, D. V. **Weed interference periods in sesame crop**. Ciênc. Agrotec, vol. 43, Lavras, 2019.

doi.org/10.1590/1413-7054201943000819

MACEDO, D. F; DOURADO, S. M; NUNES, E. S; MARQUES, R. P; MORETO, J. A. **Liberação Controlada do Herbicida TBH Encapsulado em Micropartículas de ALG-Ca: Lixiviação e Fitointoxicação de Plantas**. Planta daninha, vol. 37, Viçosa, 2019.

doi.org/10.1590/s0100-83582019370100067

MENDES, K. F; SHIROMA, N. O; PIMPINATO, R. F; REIS, M. R; TORNISIELO, V. L. **Transport of Atrazine Via Leaching in Agricultural Soil with Mineral Oil Addition**. Planta daninha, vol. 37, Viçosa, 2019.

doi.org/10.1590/s0100-83582019370100108

NOGUEIRA, Marcelo Vianna. **Fotocatalisadores a base de dióxido de titânio modificados com nióbio para redução de gás carbônico a metanol**. Dissertação de Mestrado, Araraquara. p.21-23, 2014.

NOGUEIRA, Raquel F. P. JARDIM, Wilson F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação. Química nova, v.21, n.1, p.2, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **TiO<sub>2</sub> - fixed-bed reactor for water decontamination using solar light**. Solar Energy, vol. 56, nº 5, 1996.

Organização das Nações Unidas (ONU). **World Urbanization Prospects: The 2018 revision**. Economic e Social Affairs, United Nations, 2018.

PEREIRA, K. C; FERREIRA, D. C. M; ALVARENGA, G. F; PEREIRA, M. S. S; COSTA, J. M. G. da. **Microencapsulação e liberação controlada por difusão de ingredientes alimentícios produzidos através da secagem por atomização: revisão**. Brazilian Journal of Food Technology, vol. 21, Campinas, 2018.  
doi.org/10.1590/1981-6723.08317

SAATH, k. c. de. O; FACHINELLO, A. L. **Crescimento da demanda mundial de alimentos e restrições do fator terra no Brasil**. Revista de Economia e Sociologia Rural, vol. 56, nº 2, Brasília, 2018.  
doi.org/10.1590/1234-56781806-94790560201

SAGGIORO, Enrico Mendes. **Efeito do dióxido de titânio na decomposição fotocatalítica de substâncias persistentes no ambiente: corantes têxteis e interferentes endócrinos**. Tese de doutorado. p-51, RJ-Rio de Janeiro, 2014.

SILVA, Elson Santos da. **Utilização da fotocatalise solar heterogênea no tratamento de efluentes indústrias**. Dissertação Mestrado, João Pessoa-PB, p.28;29;31;34;35, 2016.

SLAVUTSKY, A. M; GAMBONI, J. E; BERTUZZI, M. A. **Formulação e caracterização de filmes de dupla camada base em goma Brea e Pectina**. Rev. Brasileira de Tecnologia de Alimentos, vol. 21, Campinas, 2018.  
doi.org/10.1590/1981-6723.21317

SOUZA, T. L. de; GUELFY, D. R; SILVA, A. L; ANDRADE, A. B; CHAGAS, W. F. T; CANCELLIER, E. L. **Ammonia and carbono dioxide emissions by stabilized conventional nitrogen fertilizers and controlled release in corn crop**. Ciências. Agrotec, vol. 41, nº.5, Lavras, 2017.  
doi.org/10.1590/1413-70542017415003917

TEIXEIRA, V. F. T. **Estudo da obtenção de biocatalisadores com matrizes de alginato de cálcio visando a produção de biodiesel**. Dissertação, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, 2011.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Geral**

Objetivou-se com esta pesquisa, obter, avaliar e caracterizar as microesferas de alginato de sódio, bem como o estudo da liberação controlada e degradação do herbicida atrazina ancorada as microesferas poliméricas como suporte.

#### **3.2 Específicos**

- ✓ Síntese das microesferas de alginato de sódio;
- ✓ Preparo e caracterização do catalisador (TiO<sub>2</sub>)
- ✓ Caracterização do microcompósito formado (alginato de sódio, atrazina, catalisador);
- ✓ Verificação da liberação controlada deste herbicida;
- ✓ Avaliar a degradação do herbicida através a ação catalítica do TiO<sub>2</sub>;
- ✓ Avaliação do processo de fotólise.

#### 4. CAPÍTULO I

### Síntese, caracterização e estudo da liberação controlada de atrazina suportada em microesferas de alginato de sódio

(Normas de acordo com a revista Arabian Journal of Chemistry)

#### RESUMO

Alginatos são extraídos de várias espécies de algas marinhas marrons (*Phaeophyta*). Como material de ancoramento o alginato de sódio pode ser utilizado na forma de microesferas carreadoras de complexos ativos para liberação controlada. O uso de herbicidas ancorados em biopolímeros para a liberação controlada é uma alternativa para a redução do processo de lixiviação e aumento da disponibilidade *in loco* do ingrediente ativo. Este trabalho teve como objetivo a obtenção das microesferas de alginato de sódio como material suporte para a sorção de atrazina para fins de liberação controlada, sendo as microesferas sintetizadas através da técnica de gelificação iônica e caracterizadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A cinética de liberação da atrazina em paralelo à cinética de sorção foram estudadas pelo período de setenta e um dias, sendo monitoradas por espectroscopia UV-vis. As microesferas apresentaram características favoráveis à adsorção da atrazina verificado no ciclo oito, atingindo à máxima liberação no quarto dia com concentração de 19,85 mg/L<sup>-1</sup>. Já no estudo da sorção a remoção foi 65,5%. O estudo da cinética de liberação controlada e sorção foram efetivos para todos os doze ciclos avaliados.

**Palavras-chave:** alginato de sódio, atrazina, liberação controlada, microesferas.

## CHAPTER I - Synthesis, characterization and study of controlled release of atrazine supported in sodium alginate microspheres

(Standards according to the Arabian Journal of Chemistry)

### ABSTRACT

Alginates are extracted from several species of brown seaweed (*Phaeophyta*). As anchoring material, sodium alginate can be used in the form of carrier microspheres of active complexes for controlled release. The use of herbicides anchored in biopolymers for controlled release is an alternative for reducing the leaching process and increasing the availability of the active ingredient *in loco*. This study aimed to obtain sodium alginate microspheres as a support material for atrazine sorption for controlled release purposes, the microspheres were synthesized using the ionic gelation process and characterized by scanning electron microscopy (SEM). The kinetics of atrazine release in parallel to the sorption kinetics were studied for a period of seventy-one days, being monitored by ultraviolet–visible spectrophotometry UV-vis. The microspheres showed characteristics favorable to the adsorption of atrazine verified in cycle eight, reaching the maximum release on the fourth day with concentration of  $19.85 \text{ mg/L}^{-1}$ . In the sorption study the removal was 65.5%. The study of kinetics of controlled release and sorption were effective for all twelve cycles evaluated.

**Keywords:** atrazine, controlled release, microspheres, sodium alginate.

## 4.1 Introdução

Em virtude da alta demanda por alimento, a agricultura elevou o uso de pesticidas para que a produção aumentasse, entretanto, o uso de defensivos agrícolas traz consigo complicações ambientais (Pruchniak et al., 2019). A atrazina (6-cloro- *N* 2-etil- *N* 4-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina) está entre os herbicidas mais usados no mundo fazendo parte do grupo químico das triazinas, agindo sobre a inibição do fotossistema II, sendo um herbicida comumente aplicado na pré-emergência (IUPAC, 2020), possui moderada persistência no solo (entre 1 mês e 2 anos), levando em consideração as características do solo, dose aplicada, além da precipitação neste período (Caratti et al., 2014).

Um dos maiores problemas da atrazina se dá pelo seu acúmulo no solo e na água e pela formação de seus principais metabólitos, apresentados na (**Tabela 3**) provenientes da sua degradação (Ma et al., 2019; Gonzalez et al., 2020; Graymore et al., 2001). Além disso, tanto a atrazina quanto seus metabólitos apresentam efeito nocivo sobre a vida marinha e ao ser humano, motivos que levaram a proibição da comercialização da atrazina em diversos países (Basaleh, Mohamed, 2020; Liu et al., 2020).

**Tabela 3** - Estrutura química da atrazina e seus metabólitos considerando a posição dos radicais R, R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>.

Composto	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
atrazina	Cl	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
deetilatrazina	Cl	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
deisopropilatrazina	Cl	NH <sub>2</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
didealquilatrazina	Cl	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
hidroxiatrazina	OH	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
desetilhidroxiatrazina	OH	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
deisopropilhidroxiatrazina	OH	NH <sub>2</sub>	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

Dentre as formas de aplicação de herbicidas, a mais comum é através da pulverização com uso de herbicidas solúveis ou industriais. Alguns estudos, demonstraram maior eficiência da ação de herbicidas quando aplicado de forma controlada (Faria et al., 2016;

Macedo et al., 2019; Santos, Ribeiro, 2014) por possuírem maior disponibilidade no solo e longevidade condicionada ao material de revestimento utilizado (Emer et al., 2020).

O uso de materiais poliméricos para liberação controlada tem sido empregado em diversas áreas da ciência, tais como o preparo de biofilmes (Slavutsky, Gamboni, Bertuzzi, 2018), liberação de fármacos (Ferreira et al., 2018), tecnologia de alimentos (Pereira, 2018) e agricultura (Giongo, Vendramim, Forim, 2018).

Com a inovação tecnológica, tem-se adotado métodos de liberação controlada de compostos em matrizes de escala micro e nanométrica (Dall'agnol et al., 2016; Souza et al., 2017; Frota et al., 2018; Brito et al., 2018), os quais são obtidos através de sínteses químicas, podendo ainda serem adsorvidos na superfície do material utilizado como matriz de ancoramento.

O biopolímero alginato de sódio é extraído de várias espécies de algas marinhas marrons (*Phaeophyta*), constituindo a estrutura da parede celular nos espaços intracelulares, que por sua vez proporciona certa rigidez e ao mesmo tempo maior flexibilidade para a parede celular da alga marinha (Garcia-Cruz, Foggetti, Silva, 2008).

Como material de ancoramento (Dalponte et al., 2016) o alginato de sódio pode ser utilizado na forma de microesferas carreadoras de complexos ativos para liberação controlada sendo, as microesferas preparadas através da técnica de gelificação iônica, que apresenta fácil processamento e custo reduzido, características vantajosas para a produção deste material.

Assim, este trabalho teve como objetivo a obtenção das microesferas de alginato de sódio como material suporte para a sorção de atrazina, para fins de liberação controlada.

## **4.2 Materiais e métodos**

### **4.2.1 Materiais**

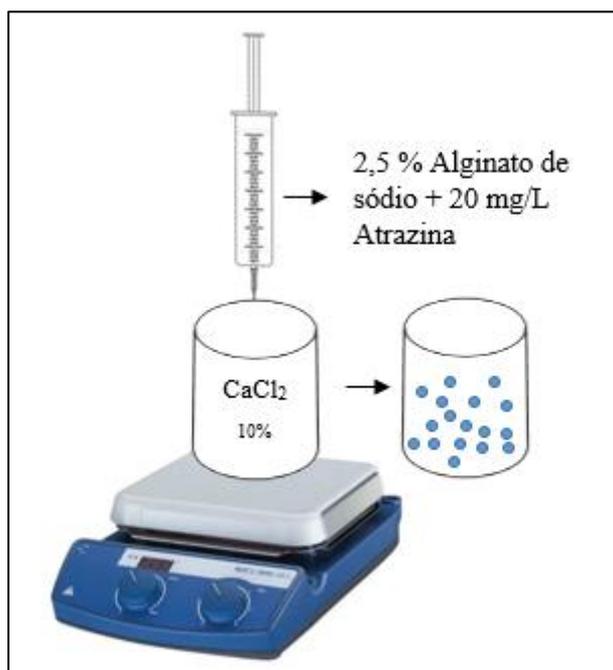
Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Alginato de sódio (êxodo científica), cloreto de cálcio 78% ( $\text{CaCl}_2$ ) (Alphatec), álcool metílico 99,9% ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), (Neon), atrazina 99% (Sigma Aldrich), atrazina comercial 50% (Nortox), água ultrapura, (Milli-Q) utilizada para trabalho e preparo de todas as soluções.

### **4.2.2 Métodos**

#### *4.2.2.1 Síntese das microesferas de alginato de sódio com atrazina*

A solução polimérica de alginato de sódio foi preparada na concentração de 2,5% (m/v), e foi adicionada atrazina na concentração de 20 mg/L (m/v). Após completa homogeneização, a solução foi gotejada por gravidade através de uma seringa, em uma solução catiônica de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) na concentração de 10% (m/v) para completa reticulação, e se tratando de uma solução de viscosidade considerável, a gota formada foi compelida com a utilização de ar proveniente de um compressor de bancada.

É possível observar na (**Fig. 6**) um esquema representando como as microesferas foram sintetizadas.



**Figura 6** – Esquema representativo da síntese da microesfera de alginato de sódio com atrazina. **Fonte:** Própria.

A solução catiônica contendo as microesferas foi mantida sob agitação durante 12 horas e secas em estufa a 40°C por 12 horas. A ambientação das microesferas foi realizada em dessecador simples por 2 horas.

#### 4.2.2.2 Caracterização das microesferas

Foi feita a caracterização das microesferas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As microesferas foram fixadas sobre um porta amostras de latão e recobertas com ouro utilizado como material condutor. As imagens foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM-IT300 em alto vácuo no modo de detecção de elétrons secundários. O tamanho das microesferas foi calculado utilizando o software Image J. As análises de MEV foram realizadas no Laboratório de

Microscopia do Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação de Goiás (CRTI – GO).

#### *4.2.2.3 Estudo da liberação controlada*

O estudo da liberação controlada da atrazina suportada em microesferas de alginato de sódio foi feito através de varredura espectrofotométrica utilizando o UV-vis em varredura de comprimento de onda de 200 a 400 nm, utilizando o equipamento da marca Bel Photonics, modelo UV-M51. Este estudo foi realizado durante 71 dias, compreendidos em doze ciclos de seis dias cada. Adicionou-se 20 mg/L da microesfera de alginato/atrazina em 100 mL de água Milli-Q, sendo realizado inicialmente a análise para o tempo zero, e então, a mistura foi colocada sob agitação 25°C com o auxílio de agitador magnético, retirando alíquotas a cada 24 horas para análise, restituindo novamente o volume do meio para não interferir na concentração de atrazina.

Para a curva padrão foram preparadas soluções com diferentes concentrações de atrazina 0; 5; 10; 15; 20; 25 e 30 mg.L<sup>-1</sup>. A solução padrão foi obtida a partir da diluição de uma solução de 50 mg.L<sup>-1</sup> de atrazina padrão.

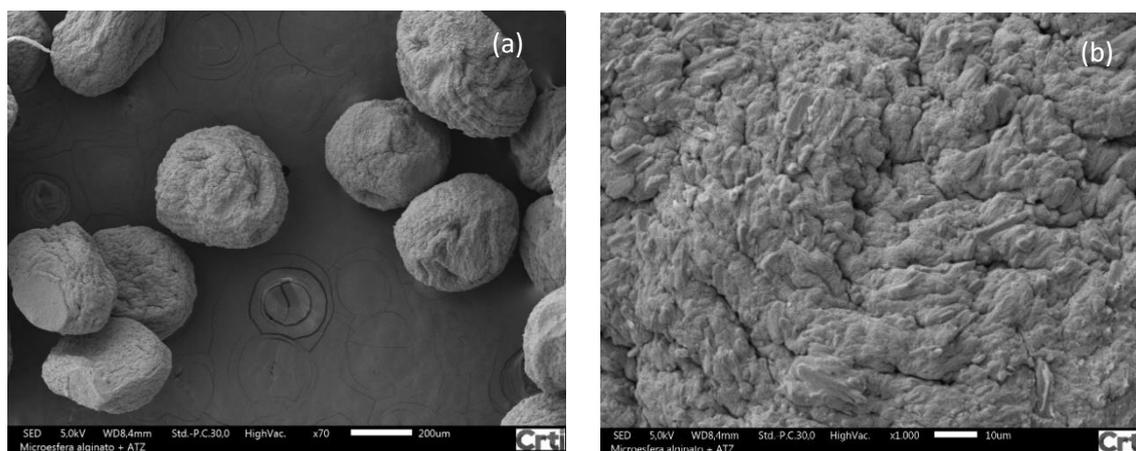
#### *4.2.2.4 Estudo da sorção*

Em paralelo ao estudo da liberação controlada, foi também realizado o estudo reverso (sorção) com o intuito de evidenciar o desempenho da microesfera como suporte de ancoramento. Foi realizada a síntese das microesferas apenas de alginato de sódio, e estas foram adicionadas em uma solução de atrazina com concentração de 20 mg/L, a mesma proporção de microesferas adicionadas para o estudo da liberação controlada 20 mg/L, e a concentração da solução de atrazina foi monitorada por espectroscopia UV/Vis por igual período de 71 dias.

### **4.3 Resultados e Discussões**

#### **4.3.1 Caracterização da microesfera de alginato de sódio/atrazina**

Através das micrografias de (MEV) da (**Fig. 7**) foi possível avaliar as características morfológicas das microesferas como a presença de poros e fissuras.



**Figura 7** -Micrografia de (MEV) da microesfera polimérica de alginato de sódio/atrazina. (a) microesfera de alginato/atrazina 20x. (b) Morfologia externa da microesfera com aumento de 1.000x.

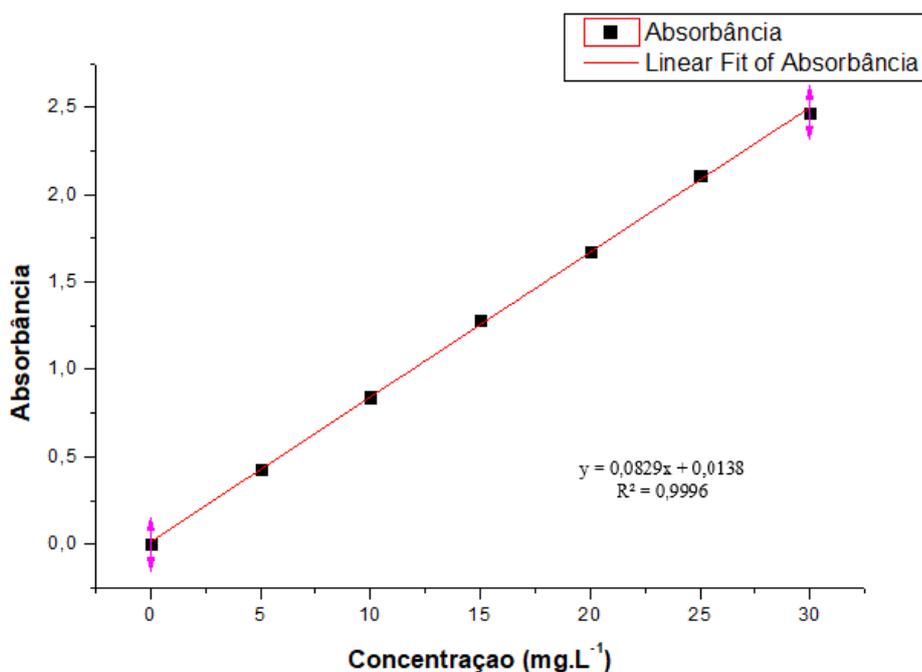
É possível observar que o material sintetizado apresentou morfologia esférica (**Fig. 7-a**) com superfícies rugosas e sítios de ancoramento superficial, distribuídos de forma aleatória, evidenciando uma superfície homogênea sem separação de fase aparente. A análise da morfologia externa da microesfera em aumento de 1000x (**Fig. 7-b**) revelou a presença de fissuras e rugosidade, características ligadas a condição amorfa da microesfera, sendo o mesmo observado para (Dias et al., 2020), que realizou síntese utilizando vidro na matriz de alginato de sódio em diferentes concentrações, apresentando maior morfologia esférica para as esferas que continham vidro bioativo em menor quantidade em sua composição.

O tamanho médio das microesferas obtido a partir da média da contagem de 50 microesferas foi de 383  $\mu\text{m}$  valor este em média com valores encontrados em pesquisas anteriores, as quais os autores (Rodriguez-Llimos et al., 2003; Macedo et al., 2019) obtiveram síntese com tamanho médio 105  $\mu\text{m}$  e 1162  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

#### 4.3.2 Liberação controlada

A velocidade da liberação controlada por intermédio de materiais de tamanho micrométrico pode ser influenciada por vários fatores como as características do meio no qual se realiza o estudo da liberação controlada (Frota et al., 2018), bem como a conformação e morfologia do material utilizado como suporte.

Para avaliação da liberação controlada, inicialmente foi construída uma curva de calibração de atrazina, apresentada na (Fig. 8), através dos valores fixos de absorbância no comprimento de onda característica da absorção da atrazina em 222 nm. Com bases nestes dados, uma curva de regressão linear foi traçada. A concentração de atrazina foi determinada em  $\text{mg.L}^{-1}$  por todo o período avaliado para a liberação.

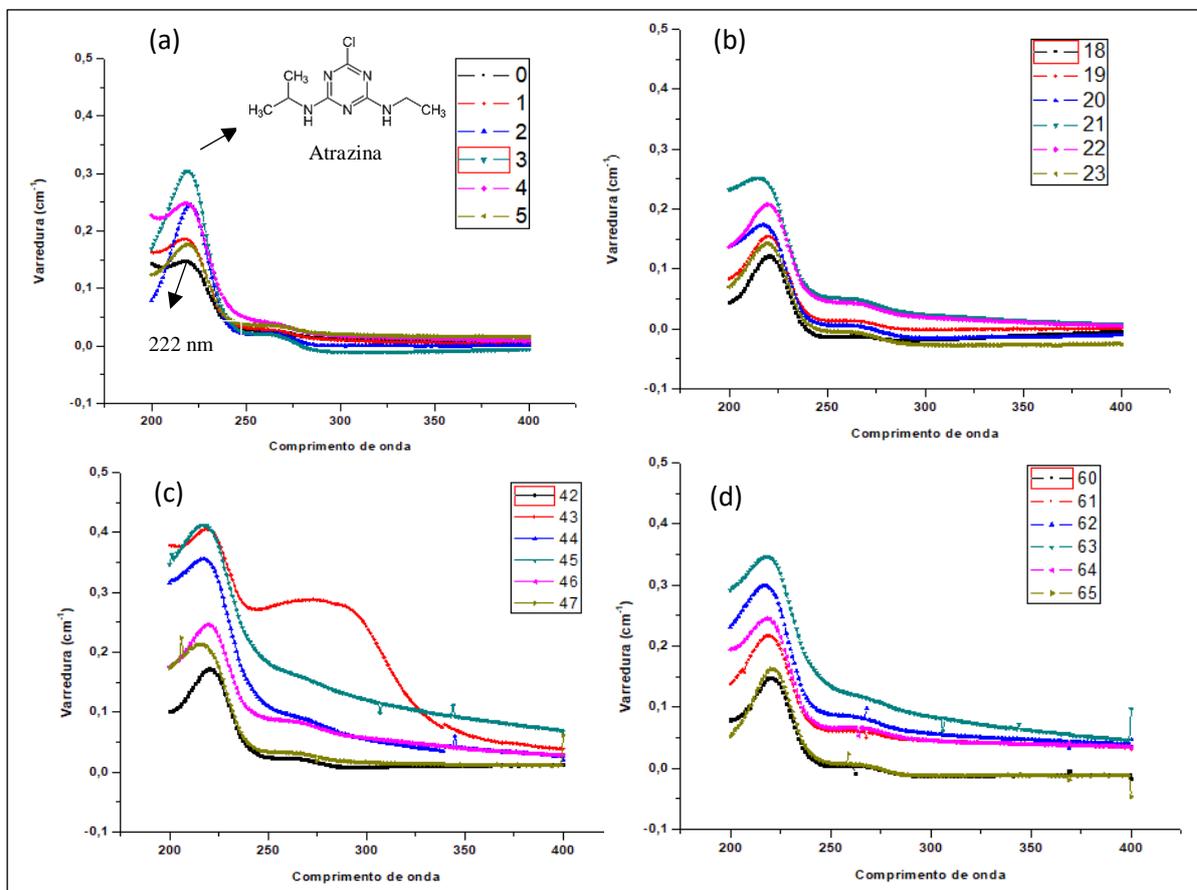


**Figura 8** - Curva de calibração de atrazina 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30  $\text{mg.L}^{-1}$ .

O estudo da liberação controlada foi avaliado para as microesferas contendo a atrazina previamente suportada em sua composição e para as microesferas puras de alginato de sódio. Os dados obtidos através da liberação controlada das microesferas (alginato/atrazina) e o estudo da sorção (alginato) são apresentados nas (Fig. 9 e 10) respectivamente.

Ao analisar os gráficos, observa-se aumento da concentração de atrazina (Fig. 9) disponível na solução aquosa transcorridos os seis dias para cada um dos ciclos, evidenciando, portanto, a liberação realizada de forma controlada para os doze ciclos.

O período de doze ciclos compreendendo seis dias em cada ciclo foi definido baseando em possível aplicação em campo, uma vez que, setenta e um dias são mais que suficientes para que a cultura de interesse adquira certa estatura, não havendo mais disputa por luz solar, por parte das plantas daninhas ali presentes.



**Figura 9** – Espectros obtidos por espectrofotometria de absorção molecular UV nos estudos da liberação controlada em quatro diferentes ciclos. (a) ciclo 1: tempo zero ao sexto dia; (b) ciclo 4: dia dezoito ao dia vinte e três; (c) ciclo 8: dia quarenta e dois ao quarenta e sete; (d) ciclo 11: dia sessenta ao sessenta e cinco.

No oitavo ciclo, há elevação da intensidade da banda respectiva ao segundo dia, tal ocorrido se justifica a partir de possível rompimento da microesfera, causando aumento na disponibilidade de atrazina em solução aquosa.

É possível verificar que a absorvância representada pelos picos dos gráficos para os quatro ciclos, tendem a diminuir ao passar dos dias. A fim de verificar a concentração exata de atrazina presente no meio para os quatro ciclos selecionados (**Tabela 4**), a leitura das amostras detectadas em 222 nm foi utilizada para o cálculo de concentração utilizando a equação da reta.

**Tabela 4** - Concentrações de atrazina (mg.L<sup>-1</sup>) obtidos pela equação da reta para os valores de absorbância em 222 nm.

Dias	Ciclo 1	Ciclo 4	Ciclo 8	Ciclo 11
1	2,22	4,30	4,70	3,87
2	5,34	7,13	18,61	7,13
3	7,85	8,72	15,66	13,35
4	11,83	19,36	19,85	17,97
5	6,51	17,56	12,05	8,29
6	3,85	6,87	7,65	4,12

Ao comparar os resultados gráficos da (**Fig. 9**) aos dados representados na (**Tabela 4**) nota-se que o ciclo que houve maior concentração de atrazina presente em solução aquosa foi o oitavo ciclo no dia quatro. Com o passar dos ciclos, a microesfera é melhor hidratada, possibilitando a abertura de poros profundos presentes internamente na microesfera, aumentando a superfície de contato favorecendo ao desprendimento da atrazina (Silva et al., 2010).

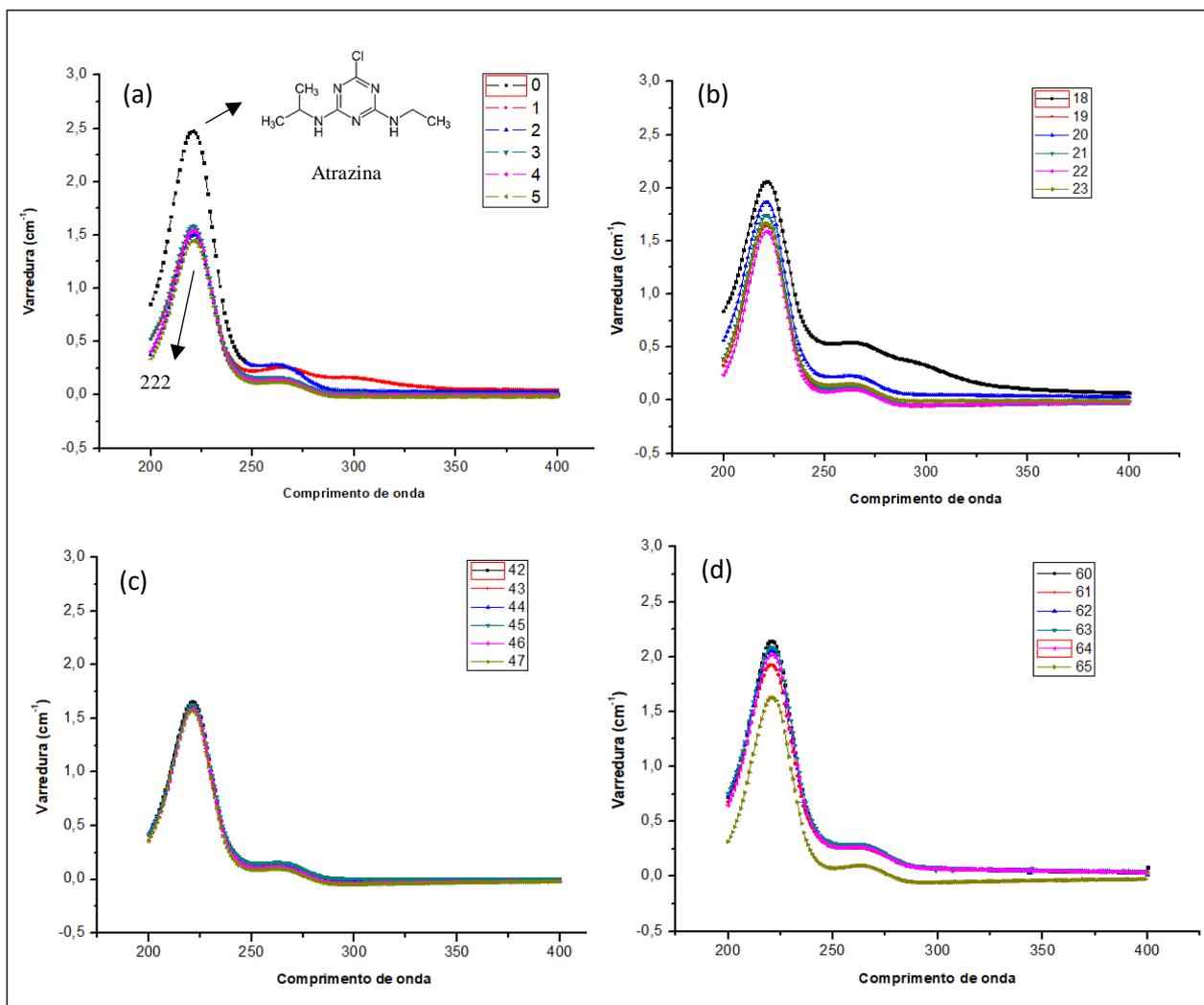
No primeiro ciclo, é notável que a concentração de atrazina foi a mais baixa dentre os demais ciclos avaliados, uma vez que inicialmente, as microesferas se encontravam secas com ausência total de umidade, dificultando, portanto, o processo de liberação da atrazina suportada na mesma. Conforme relatado por (Grillo et al., 2011) a diferença observada entre os ciclos de liberação pode ser explicada através das características estruturais observados nas micrografias da (**Fig. 7**).

O perfil de liberação avaliado nos ciclos mencionados, corroboram com o perfil de liberação lenta observado por Faria (2016) que utilizou alginato de sódio para liberação controlada de tebuthiuron.

#### 4.3.3 Estudo da sorção

O processo de sorção avaliado a partir da análise de UV-vis demonstra desempenho semelhante da microesfera ao observado no processo de liberação controlada. A microesfera pura foi eficiente em realizar a sorção, como pode ser observado na (**Fig. 10**), de grande quantidade de atrazina presente em solução aquosa.

No primeiro ciclo (**Fig. 10-a**) há maior elevação da banda correspondente ao tempo zero, justificando o ponto que não havia microesferas presentes na solução para realizar o processo de sorção.



**Figura 10** - Espectros obtidos por espectrofotometria de absorção molecular UV nos estudos da sorção em quatro diferentes ciclos. (a) ciclo 1: tempo zero ao sexto dia; (b) ciclo 4: dia dezoito ao dia vinte e três; (c) ciclo 8: dia quarenta e dois ao quarenta e sete; (d) ciclo 11: dia sessenta ao sessenta e cinco.

Dentre os demais ciclos é possível observar que o ciclo oito (**Fig. 10-c**) foi o de menor eficiência em contramão o ciclo quatro foi o que as microsferas mais realizaram a sorção da atrazina disponível em solução, os resultados encontrados corroboram com outros estudos trazidos pela literatura (Singh et al., 2010; Maqueda et al., 2009; Liu et al., 2006).

É possível verificar que a microsfera de alginato de sódio utilizada como matriz polimérica da atrazina foi eficiente, para todos os ciclos apresentados (ciclo 1, 4, 8 e 11) pois, as concentrações iniciais do herbicida presente na solução aquosa foram superiores ao término do ciclo (6º dia), dado que indica que houve sorção considerável da atrazina na matriz suporte.

O cálculo de concentração baseado na curva de calibração do espectrofotômetro UV-Vis permite melhor visualização da diminuição da quantidade de atrazina presente em solução, que pode ser visto na (**Tabela 5**).

**Tabela 5** - Concentrações de atrazina no estudo da sorção ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) obtidos pela equação da reta para os valores de absorbância em 222 nm.

Dias	Ciclo 1	Ciclo 4	Ciclo 8	Ciclo 11
1	19,56	18,87	14,92	19,84
2	13,52	14,83	14,31	18,80
3	14,10	16,90	14,37	18,45
4	13,36	15,69	14,58	19,25
5	13,67	14,83	14,38	17,59
6	12,81	14,06	13,92	14,64

Ao analisar a tabela, é possível observar os diferentes comportamentos apresentados nos ciclos analisados. Como apresentado na (**Fig. 10**), nota-se que o ciclo que houve melhor sorção da atrazina a microesfera foi o primeiro com o total de 65.5% de sorção, justificado porque inicialmente todos os sítios se encontram livres para adsorção do herbicida, e com o passar do tempo as esferas vão saturando, diminuindo, portanto, a quantidade de sítios para nova adsorção.

Como pode ser observado nas micrografias (**Fig. 7-a, b**) a porosidade apresentada na conformação da microesfera faz com que a atrazina seja sorvida em região mais profunda da microesfera, dificultando sua dessorção posteriormente.

O ciclo quatro, apresenta redução em 25% da concentração de atrazina, o mesmo comportamento foi observado no ciclo onze com redução de 26.2%. Na contramão, o ciclo oito foi o que quase não houve remoção da concentração de atrazina, ficando apenas 6.7% abaixo da concentração apresentado no início do ciclo. Um comportamento semelhante foi observado por (Grillo et al., 2011) ao sintetizar microesferas poliméricas de poli-hidroxibutirato-valerato (PHVB) com superfície esférica áspera e com poros superficiais para liberação controlada do herbicida Ametrina. Assim, como neste estudo, o grande número de poros nas microesferas do referido autor aumenta a probabilidade do contato do solvente com o interior das microesferas, facilitando a liberação das moléculas do herbicida.

A variação presente no comportamento da liberação controlada da atrazina como composto bioativo ancorado a matriz polimérica pode ser considerada como normal,

diante dos comportamentos de liberação controlada de pesticidas associados a matrizes poliméricas diversas relatados em outras obras (Sendil et al., 1999; Grillo et al., 2009; Suave et al., 2010; Maqueda et al., 2009; Liu et al., 2006; Wang et al., 2006).

#### 4.4 Conclusão

As microesferas sintetizadas apresentaram características morfológicas como porosidade e rugosidade, como sendo um dos fatores que contribuíram para o desempenho enquanto suporte de herbicida sistêmico.

O biopolímero alginato de sódio como matriz polimérica de ancoramento mostrou ser aplicável neste estudo como suporte do herbicida atrazina.

Os processos de desorção e sorção foram avaliados como sendo efetivos, uma vez que os ciclos ocorriam com a mesma eficiência observada inicialmente no primeiro ciclo, além da possível reabsorção do herbicida na superfície da microesfera, processo benéfico ao meio ambiente se aplicado em campo por causa da diminuição do herbicida presente *in loco*.

#### 4.5 Referências

Basaleh, A.S; Mohamed, R. M. **Synthesis and characterization of Cu-BaTiO<sub>3</sub> nanocomposite for atrazine remediation undervisible-light radiation from wastewater.** Journal of Materials Research and Technology, vol. 9, nº 5, 2020.  
doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.06.081

Brito, L. P. da. S; Bezerra, T. T; Nunes, E. M. B; Cavalcante, M. Z. B; Filho, J. A. de. S. **Produção de mudas de *Schinopsis brasiliensis* Engler sob prévia lavagem do pó de coco e submetidas a doses crescentes de fertilizantes de liberação controlada.** Ciência Florestal, vol. 28, nº. 3, Santa Maria, 2018.  
doi.org/10.5902/1980509833385

Caratti, F. C; Reinehr, M; Fabiani, M. F; Turra, M. A; Basso, C. L; LAMEGO, F. P. **Efeito residual de atrazina na cultura da soja introdução.** Embrapa, 2014.

Dall'agnol, E. C; Suave, J; Meier, M. M; Soldi, V; Silva, D. A. K; Pezzin, A. P. T. **Microencapsulation of cypermethrin pesticide in P(3HB)/PCL blends: characterization and in vitro controlled release.** Polímeros, vol. 26, nº.3, São Carlos, 2016.  
doi.org/10.1590/0104-1428.0343

Dalponte, I; Mathias, A. L; Jorge, R. M. M; Weinschutz, R. **Photocatalytic degradation of tartrazine with immobilized TiO<sub>2</sub> in alginate beads.** Química Nova, vol. 39, nº. 10, São Paulo, 2016.  
doi.org/10.21577/0100-4042.20160141

Emer, A. A; Winhelmann, M. C; Tedesco, M; Fior, C. S; Shafer, G. **Fertilizante de liberação controlada usado para o crescimento de mudas de *C ampomanesia aurea***. Horticultura Ornamental, vol. 26, nº. 1, Viçosa, 2020.  
doi.org/10.1590/2447-536x.v26i1.2020

Faria, D. M. **Obtenção e caracterização de micropartículas de alginato para a liberação controlada do herbicida tebuthiuron**. Dissertação de mestrado, 2016.

Faria, D. M; Júnior, S. M. D; Nascimento, J. P. L. do; Nunes, E. da. S; Marques, R. P; Rossino, L. S; Moreto, J. A. **Development and Evaluation of a Controlled Release System of TBH Herbicide Using Alginate Microparticles**. Materials Research, vol. 20, nº. 1, São Carlos, 2016.  
doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0443

Ferreira, K. S. A; Santos, B. M. A. dos; Lucena, N. de. P; Ferraz, M. S; CARVALHO, R. de. S. F; JÚNIOR, A. P. D; MAGALHÃES, N. S. S; LIRA, R. P. C. **Perfil de liberação ocular de lipossomas contendo moxifloxacino**. Arquivos Brasileiros de Oftalmologia, vol. 8, nº. 6, São Paulo, 2018.  
doi.org/10.5935/0004-2749.20180090

Frota, H. B. M; Menezes, J. E. S. A; Siqueira, S. M. C; Ricardo, N. M. P; Araújo, T. G; Souza, C. A. G; Bandeira, P. N; Santos, H. S. dos. **Preparação, caracterização físico-química e liberação controlada de micropartículas de galactomanana contendo alantoína**. Rev. Química Nova, vol. 41, nº. 5, São Paulo, 2018.  
doi.org/10.21577/0100-4042.20170214

Garcia-cruz, C. H; Foggetti, U; Silva, A. N. **Alginato bacteriano: aspectos tecnológicos, características e produção**. Química Nova, vol. 31, nº. 7, São José do Rio Preto, 2008.  
doi.org/10.1590/S0100-40422008000700035

Giongo, A. M. M; Vendramim, J. D; Forim, M. R. **Evaluation of neen-based nanoformulations as alternative to control fall armyworm**. Ciência Agrotec, vol. 40, nº. 1, Lavras, 2016.  
doi.org/10.1590/S1413-70542016000100002

Gonzalez, J. M; Murphy, L. R; Penn, C. J; Boddu, V. M; Sanders, L. L. **Atrazine removal from water by activated charcoal cloths**. International Soil and Water Conservation Research, vol. 8, nº 2, 2020.  
doi.org/10.1016/j.iswcr.2020.03.002

Grillo, R; Pereira, A. do. S; Melo, N. F. S. de; Porto, R. M; Feitosa, L. O; Tonello, P. S; Filho, N. L D; Rosa, A. H; Lima, R; Fraceto, L. F. **Controlled release system for ametryn using polymer microspheres: preparation, characterization and release kinetics in water**. Journal of Hazardous Materials, vol. 186, 2011.  
doi:10.1016/j.jhazmat.2010.12.044

Grillo, R; Melo, N. F. S. de; Lima, R. de; Lourenço, R. W; Rosa, A. H; Fraceto, L. F. **Characterization of Atrazine-Loaded Biodegradable Poly(Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) Microspheres**. J Polym Environ, 2009.  
doi.org/ 10.1007/s10924-009-0153-8

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). **Atrazine**. 2020.

Liu, J; Zhou, J. H; Guo, Q. N; Ma, L. Y; Yang, H. **Physiochemical assessment of environmental behaviors of herbicide atrazine in soils associated with its degradation and bioavailability to weeds**. Chemosphere, vol. 262, 2020.  
doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127830

Liu, X; Heng, W. S; Paul; Li, Q; Chan, L. W. **Novel polymeric microspheres containing norcantharidin for chemoembolization**. Journal of Controlled Release, vol. 116, 2006.  
doi.org/10.1016/j.jconrel.2006.08.022

Ma, L. Y; Zhang, N; Liu, J. T; Zhai, X, Y; Lv, Y; Lu, F. F; Yang, H. **Uptake of atrazine in a paddy crop activates an epigenetic mechanism for degrading the pesticide in plants and environment**. Environment International, vol. 131, 2019.  
doi.org/10.1016/j.envint.2019.105014

Macedo, D. F; Dourado, S. M; Nunes, E. S; Marques, R. P; Moreto, J. A. **Liberação Controlada do Herbicida TBH Encapsulado em Micropartículas de ALG-Ca: Lixiviação e Fitointoxicação de Plantas**. Planta daninha, vol. 37, Viçosa, 2019.  
doi.org/10.1590/s0100-83582019370100067

Maqueda, C; Villaverde, J; Sopena, F; Undabeytia, T; Morillo, E. **Effects of soil characteristics on metribuzin dissipation using clay-gel-based formulations**. J. Agri. Food Chem, vol. 57, 2009.  
doi.org/10.1021/jf803819q

Pereira, K. C; Ferreira, D. C. M; Alvarenga, G. F; Pereira, M. S. S; Costa, J. M. G. da. **Microencapsulação e liberação controlada por difusão de ingredientes alimentícios produzidos através da secagem por atomização: revisão**. Brazilian Journal of Food Technology, vol. 21, Campinas, 2018.  
doi.org/10.1590/1981-6723.08317

Pruchniak, A. P S; Silva, G. dos. S. P; Lima, L. S de; Quinaia, S. P. **Remoção de atrazina em soluções aquosas usando carvão ativado de caroço de pêssego**. Revista Ambiente e Água, vol. 15, nº 3, Taubaté, 2020.  
doi.org/10.4136/ambi-água.2343

Santos, R. B; Ribeiro, C. **Study of the controlled release of ametryn herbicide using PVA - activated carbon composites**. Química Nova, vol. 37, nº 7, São Paulo, 2014.  
doi.org/10.5935/0100-4042.20140182

Sendil, D; Gürsel, I; Wise, D. L; Hasirci, V. **Antibiotic release from biodegradable PHBV microparticles**. Journal of Controlled Release, vol. 59, 1999.  
doi.org/ 10.1016/s0168-3659(98)00195-3

Singh, B; Sharma, D. K; Kumar, R; Gupta, A. **Development of a new controlled pesticide delivery system based on neem leaf powder**. Journal of hazardous materials, vol. 177, 2010.  
doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.031

Silva, M. dos. S; Cocenza, D. S; Melo, N. F. S. de; Grillo, R. Rosa, A. H; Fraceto, L. F. **Alginate nanoparticles as a controlled release system for clomazone herbicide**. Quím. Nova vol.33, nº.9, 2010.  
doi.org/10.1590/S0100-40422010000900009

Slavutsky, A. M; Gamboni, J. E; Bertuzzi, M. A. **Formulação e caracterização de filmes de dupla camada base em goma Brea e Pectina**. Rev. Brasileira de Tecnologia de Alimentos, vol. 21, Campinas, 2018.  
doi.org/10.1590/1981-6723.21317

Souza, T. L. de; Guelfi, D. R; Silva, A. L; Andrade, A. B; Chagas, W. F. T; Cancellier, E. L. **Ammonia and carbon dioxide emissions by stabilized conventional nitrogen fertilizers and controlled release in corn crop**. Ciências. Agrotec, vol. 41, nº.5, Lavras, 2017.  
doi.org/10.1590/1413-70542017415003917

Suave, J; Dall'Agno, E. C; Pezzin, A. P. T; Meier, M. M; Silva, D. A. K. **Biodegradable Microspheres of Poly(3-hydroxybutyrate)/ Poly( $\epsilon$ -caprolactone) loaded with Malathion Pesticide: Preparation, Characterization, and *In Vitro* Controlled Release Testing**. Journal of Applied Polymer Science, vol. 117, 2010.  
doi.org/ 10.1002/app.32082

Wang, Y; Wang, X; Wei, K; Zhao, N; Zhang, S; Chen, J. **Fabrication, characterization and long-term in vitro release of hydrophilic drug using PHBV/HA composite microspheres**. Materials Letters, vol. 61, 2007.  
Doi.org/10.1016/j.matlet.2006.06.062

## 5. CAPÍTULO II

### Degradação fotocatalítica da atrazina suportada em microcompósito (ATZ/TiO<sub>2</sub>/Alginato de Sódio)

(Normas de acordo com a revista Journal of the Brazilian Chemical Society)

#### RESUMO

Em virtude do aumento pela demanda de alimentos, a agricultura aumentou o uso de herbicidas a fim de manter a qualidade dos alimentos. Dentre os mais utilizados, a atrazina é muito usada por agir no fotossistema II inibindo o crescimento de plantas daninhas. Este trabalho teve como objetivo realizar a síntese de um microcompósito (atrazina/TiO<sub>2</sub>/Alginato de Sódio) a fim de realizar o estudo de degradação do herbicida suportado. O nanocatalisador de titânio foi caracterizado através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e difração de raios X (DRX). O estudo da fotodegradação foi feito durante 240 minutos, sendo analisado através espectrofotometria com varredura entre 200-400nm e cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao detector de Uv-vis. A fotodegradação utilizando o TiO<sub>2</sub> apresentou maior desempenho na degradação da atrazina em pH 7 com taxa de degradação de 79.1%. O microcompósito mostrou ser boa alternativa para a liberação controlada bem como a degradação do herbicida excedente, em virtude da área superficial adquirida durante o processo de preparo da microesfera, permitindo a sorção de catalisador em camadas mais profundas pela presença de poros e rugosidade característicos de material amorfo.

**Palavras-chave:** atrazina, dióxido de titânio, fotocatalise, microcompósito.

## CHAPTER II - Photocatalytic degradation of atrazine supported in microcomposite (ATZ/TiO<sub>2</sub>/Sodium Alginate)

(Standards according to the Journal of the Brazilian Chemical Society)

### ABSTRACT

Due to the increase in demand for food, agriculture increased the use of herbicides in order to maintain the food quality. Among the most used, atrazine is widely used for acting on photosystem II inhibiting the growth of weeds. This study aimed to carry out the synthesis of a microcomposite (atrazine/TiO<sub>2</sub>/sodium alginate) in order to carry out the degradation study of the supported herbicide. The titanium catalyst was characterized by scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The photodegradation study was carried out for 240 minutes, being analyzed through spectrophotometry with scanning between 200-400nm and high-performance liquid chromatography (HPLC) coupled to the ultraviolet-visible spectrophotometry (Uv-vis). Photodegradation using TiO<sub>2</sub> showed greater performance in the degradation of atrazine in pH 7 with degradation rate of 79.1%. The microcomposite proved to be a good alternative for controlled release as well as the degradation of excess herbicide, due to the surface area acquired during the microsphere forming process, allowing catalyst sorption in deeper layers due to the presence of pores and roughness characteristic of amorphous material.

**Keywords:** atrazine, microcomposite, photocatalysis, titanium dioxide.

## 5.1 Introdução

Em razão do aumento da demanda por alimentos, a utilização de pesticidas no meio rural aumentou para atender e suprir a necessidade dos cultivos por defensivos agrícolas<sup>1</sup>.

Dentre os herbicidas mais utilizados se destaca a atrazina (6-cloro- *N* 2-etil- *N* 4-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina), fazendo parte do grupo das triazinas<sup>2</sup>, age sobre a inibição do fotossistema II, comumente aplicado na pré-emergência<sup>3</sup>, de modo a inibir o crescimento de plantas daninhas, apresenta moderada persistência no solo (1 mês a 2 anos), sendo preciso levar em consideração as características físico-químicas do solo e a precipitação ocorrida no período<sup>4</sup>.

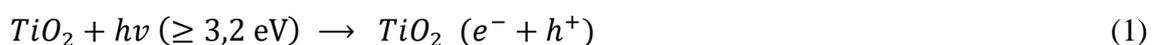
A fim de diminuir a lixiviação do pesticida, uma alternativa seria a utilização de material polimérico como suporte para liberação controlada que tem sido empregado em diversas áreas da ciência, tais como o preparo de biofilmes<sup>5</sup>, liberação de fármacos<sup>6</sup>, tecnologia de alimentos<sup>7</sup> e agricultura<sup>8</sup>.

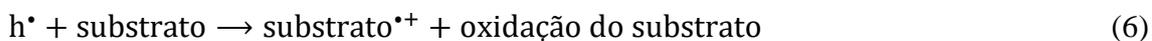
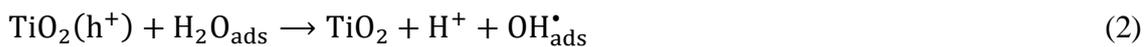
Como matriz polimérica, o alginato de sódio pode ser utilizado na forma de microesferas<sup>9</sup> carreadoras de complexos ativos para liberação controlada e as microesferas são preparadas através da gelificação iônica, sendo de fácil processamento e custo reduzido, características vantajosas para a produção deste material.

Devido ao baixo custo e estabilidade química, o alginato de sódio é muito utilizado em variados estudos, tais como suporte para liberação controlada de herbicidas<sup>10,11</sup>, liberação de fármacos<sup>6</sup>, tecnologia de alimentos<sup>7</sup>, preparo de biofilmes<sup>5</sup>, piscicultura<sup>12</sup>, e matriz suporte para degradação de herbicida<sup>13</sup>.

Em virtude da baixa reatividade das matrizes poliméricas com outros compostos químicos, a capacidade de síntese de microcompósitos utilizando catalisadores é alta, acelerando, portanto, o processo de degradação do herbicida à medida que é liberado de forma controlada no solo<sup>14</sup>.

Como fotocatalisador, o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um semicondutor encontrado em três diferentes formas alotrópicas (anatase, rutilo e brookita)<sup>15</sup>, sendo que, as formas anatase e rutilo são as de maior estabilidade química. O processo de fotocatalise empregando o TiO<sub>2</sub>, inicia-se pela absorção de um fóton (**Equação 1-6**) com energia igual ou maior que o gap do semicondutor (3,2 eV), produzindo o par elétron/buraco (e<sup>-</sup> / h<sup>+</sup>), que se dissociam em fótons livres na banda de condução e buracos na banda de valência<sup>16-21</sup>.





Ao observar as equações, nota-se que o  $\text{TiO}_2$  necessita de uma fonte de energia para que ocorra sua ativação e sua atuação como agente catalisador, tal energia é produzida por meio da retirada do elétron da superfície e a recombinação do mesmo na lacuna interna<sup>22</sup> (**Equação 7**), recombinação esta que resulta na liberação de calor, conferindo ao mecanismo o tipo de reação exotérmica.



Com o objetivo de manter o processo oxidativo durante a absorção de fótons pelo semicondutor, o acúmulo de elétrons na banda de condução, que aumenta a recombinação do par elétron/lacuna ( $\text{e}^-/\text{h}^+$ ), deve evitar a presença na superfície do semicondutor.

Portanto, o oxigênio age como receptor de elétron gerando íon superóxido (**Equação 8**).



Alguns fatores são decisivos para a eficiência ou não do processo de fotocatalise como por exemplo pH, presença de oxigênio e intensidade de fonte luminosa<sup>16</sup>.

O objetivo do presente trabalho foi sintetizar um microcompósito de atrazina/ $\text{TiO}_2$ /alginate de sódio e estudar a degradação do herbicida suportado.

## 5.2 Materiais e métodos

### 5.2.1 Materiais

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Alginato de sódio (êxodo científica), ácido cítrico 99% (Vetec), ácido clorídrico 37% (Vetec), etilenoglicol 99.9% (Sigma Aldrich), isopropóxido de titânio IV 97% (Sigma Aldrich), cloreto de cálcio 78% ( $\text{CaCl}_2$ ) (Alphatec), álcool metílico 99.9% ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), (Neon), atrazina 99% (Sigma

Aldrich), atrazina comercial 50% (Nortox), hidróxido de sódio 98% (Panreac) água ultrapura, (Milli-Q) utilizada para trabalho e preparo de todas as soluções.

## 5.2.2 Métodos

### 5.2.2.1 Preparo do catalisador $TiO_2$

Para o preparo do catalisador pelo método de Pechini e Adams<sup>23</sup> utilizou uma resina precursora de Titânio que foi obtida através da dissolução de ácido cítrico em etilenoglicol, sob agitação constante, a 65°C. Após a completa dissolução do ácido, a temperatura foi elevada a 90°C para que posteriormente, uma solução de (isopropóxido de titânio em HCl 1:1) fosse adicionada em proporção de 1:4:16 em mol de metal, ácido cítrico e etilenoglicol respectivamente.

Após a completa dissolução do Ti  $[OCH(CH_3)_2]_4$  obteve-se a resina precursora de Titânio.

### 5.2.2.2 Padronização da Resina de $TiO_2$

A padronização da resina de titânio foi realizada por gravimetria (em triplicata). Na qual, uma alíquota de 1,0g de resina foi transferida para um cadinho de porcelana, previamente limpo e com peso aferido. A resina foi calcinada utilizando uma rampa de aquecimento para padronização: aquecimento até 100°C durante 60 minutos; seguido de aquecimento até 400°C por 240 minutos; e retorno a temperatura inicial de 100°C por tempo suficiente para que se obtenha massa constante de resina. A partir da massa de  $TiO_2$  obtida, calculou-se a concentração para as soluções precursoras.

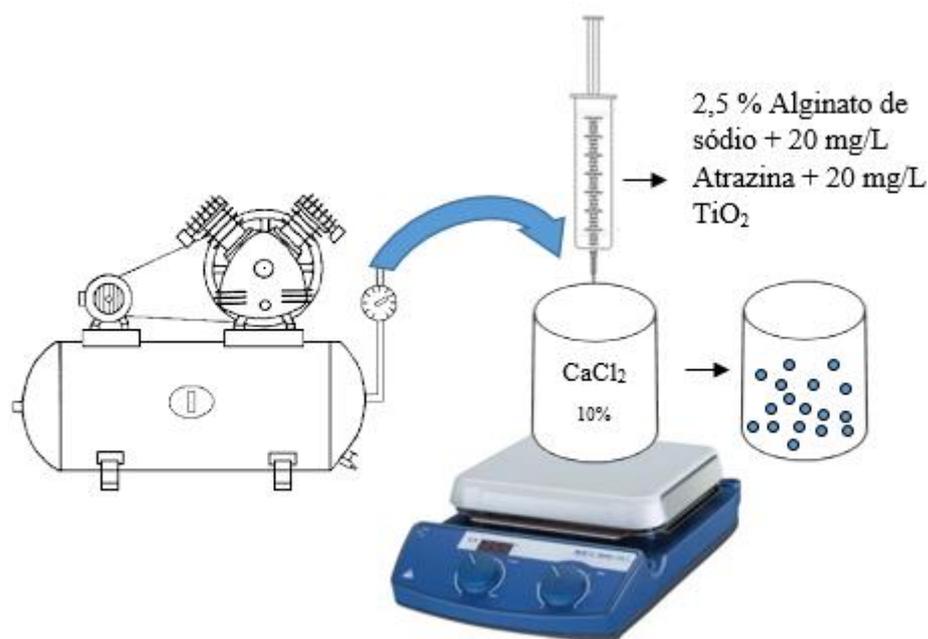
O catalisador preparado foi utilizado na forma de pó ultrafino e para sua preparação foi adicionado ao cadinho uma quantidade conhecida da resina de titânio e em seguida uma quantidade conhecida de carbono (Vulcan XC 72) previamente tratado. Iniciou-se em uma rampa de aquecimento de 250°C, que foi mantida por 1h e em seguida uma outra rampa de aquecimento a temperatura de 400°C que foi mantida por mais 1h, posteriormente o catalisador já calcinado foi colocado em dessecador simples e mantido até seu uso.

### 5.2.2.3 Síntese do microcompósito (atrazina/ $TiO_2$ /alginato de sódio)

A solução polimérica de alginato de sódio foi preparada na concentração de 2,5% (m/v), a qual foi adicionada atrazina na concentração de 20 mg/L (m/v) e o catalisador

TiO<sub>2</sub> na mesma proporção 20 mg/L (m/v). Após completa homogeneização, a solução foi gotejada por gravidade através de uma seringa, em solução catiônica de cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>) na concentração de 10% para completa reticulação, e se tratando de uma solução de viscosidade considerável, a gota formada foi compelida com a utilização de ar proveniente de um compressor de bancada.

É possível observar na (Fig. 11) o esquema representativo da síntese do microcompósito de atrazina/TiO<sub>2</sub>/alginato de sódio.



**Figura 11** - Esquema representativo da síntese do microcompósito (Atrazina/TiO<sub>2</sub>/Alginato de sódio).

A solução catiônica contendo as microesferas foi mantida sob agitação durante 12 horas e secas em estufa a 40°C por 12 horas. As microesferas foram deixadas em dessecador simples por 2 horas.

#### 5.2.2.4 Caracterização do nanocatalisador e do microcompósito

Foi realizada a caracterização do nanocatalisador e das microesferas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os materiais foram fixados sobre um porta amostras de latão e recobertas com ouro utilizado como material condutor. As imagens foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM-IT300 em alto vácuo no modo de detecção de elétrons secundários. As análises composicionais pontuais foram realizadas pela técnica de espectroscopia dispersiva de raios X (EDS), com um detector de raios X Oxford Instruments X-MaxN acoplado ao microscópio.

A análise de Difração de raios X foi feita utilizando um difratômetro Bruker D8 Discover com radiação monocromática de tubo anódico de cobre, acoplado a um monocromador *Johansson* para  $K\alpha_1$ , operando em 40KV e 40mA, configuração Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$ , detector unidimensional *Lynxeye*, intervalo de  $2\theta$  de 20 a 85°, com passo de 0.02°. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante a medida.

O tamanho das microesferas e do nanocatalisador foram calculadas utilizando o software Image J.

As análises de caracterização dos materiais foram realizadas no Laboratório de Microscopia do Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação de Goiás (CRTI – GO).

#### 5.2.2.5 Estudo da fotocatalise

A fotodegradação foi avaliada através da adição de 20 mg/L do microcompósito (atrazina/TiO<sub>2</sub>/alginato de sódio) a 100 mL de água Milli-Q, mistura esta que foi mantida sob agitação durante todo o processo de degradação sendo promovido por um foto-reator representado na (Fig. 12) utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400 Watts. A amostra foi mantida a distância de 12 cm da fonte de luz em uma câmara de fotorradiação ultravioleta (UV) com tempo máximo de exposição de 240 minutos, sendo coletado alíquotas a cada 30 minutos para análise espectrofotométrica na região do UV-Vis por varredura entre 200-400 nm.



**Figura 12** - Câmara de fotodegradação equipada com lâmpada de vapor de mercúrio 400 Watts. **Fonte:** Própria.

A fim de verificar a melhor condição de degradação, além da fotocatalise também foi feito o estudo da fotólise ambos com variação de pH 3, 5, 7 e 9 respectivamente.

#### 5.2.2.6 Espectroscopia de absorção ultravioleta e visível (UV-vis)

As alíquotas coletadas a cada 30 minutos foram analisadas no espectrofotômetro da marca Bel Photonics, modelo UV-M51 com varredura entre 200-400 nm. Para a curva padrão foram preparadas soluções com diferentes concentrações de atrazina (0; 5; 10; 15; 20; 25 e 30 mg.L<sup>-1</sup>). A solução padrão foi obtida a partir da diluição da solução de 50 mg.L<sup>-1</sup> de atrazina padrão.

#### 5.2.2.7 Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao detector UV-Vis com arranjo de diodos (CLAE DAD)

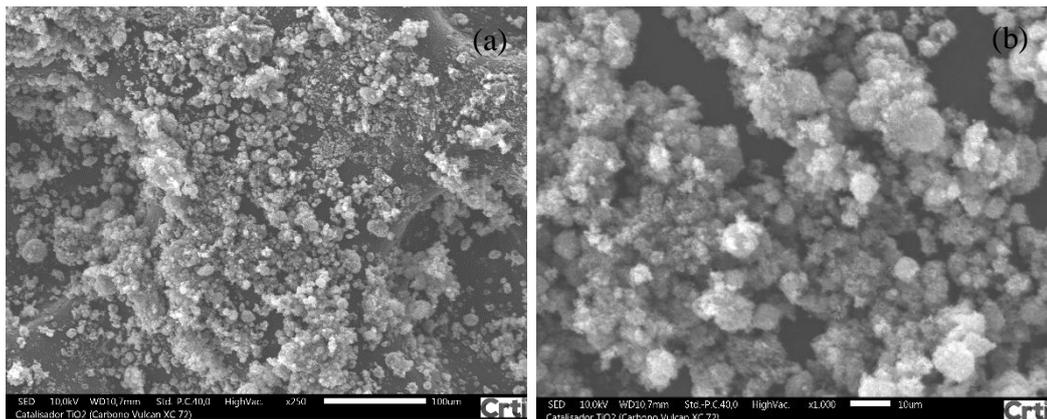
A análise cromatográfica foi realizada para todas as amostras de fotocatalise com injeção duplicada utilizando um cromatógrafo da marca Shimadzu equipado com sistema de bomba quaternária LC-20AT, forno de coluna CTO-20A, auto injetor SIL-20AHT e detector DAD-SPD-M20A. As condições cromatográficas foram: coluna cromatográfica de fase reversa Shimpack VP-ODS (150 x 4,6 mm), Shimadzu, pré-coluna: Shim-pack GVP-ODS (10 x 4,6mm), fluxo de 1,0 mL/min<sup>-1</sup>, temperatura de 30°C, pressão 43kgf/cm<sup>2</sup>, volume de injeção de 20 µL, fase móvel composta por água ultrapura e acetonitrila (H<sub>2</sub>O:ACN, v:v) em modo gradiente (50:50, v:v, 0-6 min), (40:60, 6-10 min), (20:80, 10-14 min), (50:50, 14-22 min). Os dados cromatográficos foram analisados através do programa LC-Solutiton e a quantificação foi feita no comprimento de onda de 222 nm.

## 5.3 Resultado e Discussão

### 5.3.1 Caracterização do nanocatalisador

#### 5.3.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar na (**Fig. 13**) que o catalisador  $\text{TiO}_2$  possui agregados com variedade de nanoestruturas que se apresentam na forma de aglomerados.



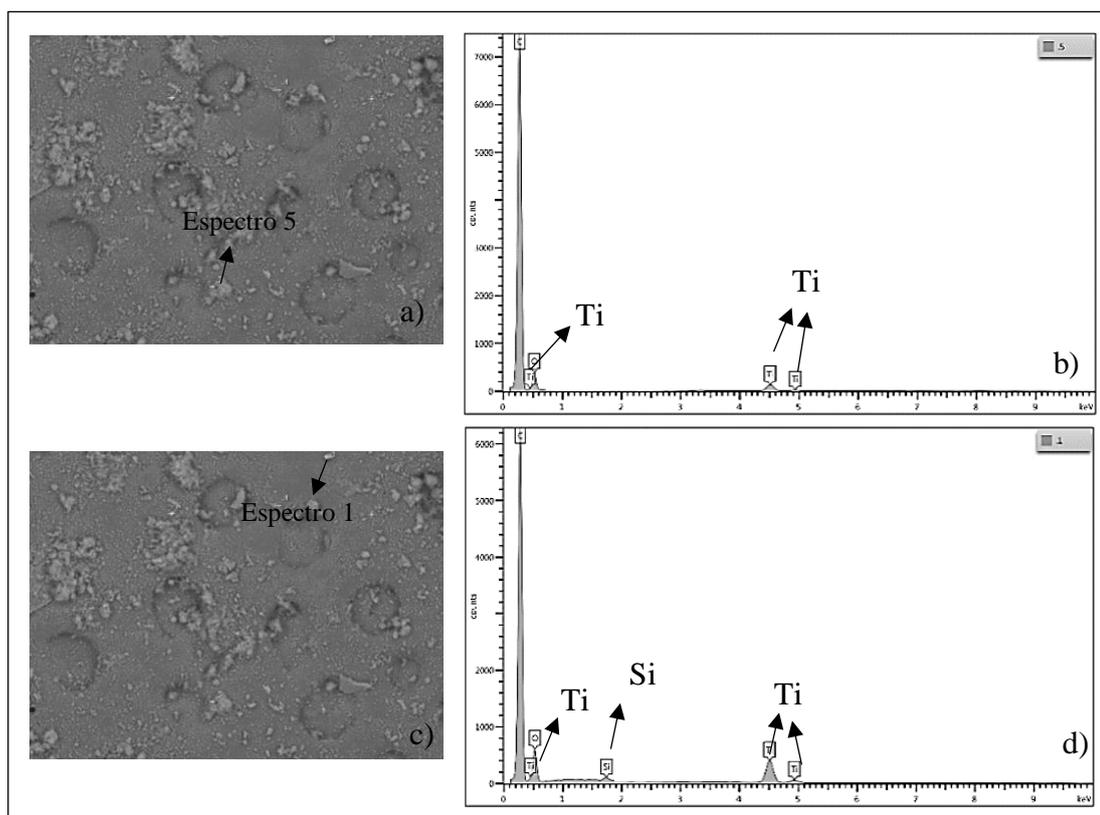
**Figura 13** - Micrografias do catalisador  $\text{TiO}_2$  suportado em Carbono Vulcan XC 72. Aproximação de 250x (a). Aproximação de 1000X(b).

Nota-se na (**Fig.13-a**) que o catalisador sintetizado é caracterizado como um pó ultrafino, apresentando nanopartículas em formato circular, sendo o tamanho médio dos aglomerados, calculado de acordo com o programa *Image J*, a partir da contagem média de 50 aglomerados utilizando as micrografias obtidas por MEV foi de  $3.28 \mu\text{m}$ . O mesmo padrão de aglomerados foi observado por (Costa et al., 2006)<sup>24</sup>, entretanto, as conformações dos aglomerados de  $\text{TiO}_2$  foram na forma de placas irregulares com tamanho médio de  $16 \mu\text{m}$ .

Verificou-se observando a (**Fig. 13-b**) que o catalisador de  $\text{TiO}_2$  possui aglomerados em formatos esféricos em forma de rede com aglomerados distribuídos de forma heterogênea. Por se tratar de partículas muito finas, as quais possuem alta reatividade relacionada a ligação dos grupos peróxidos na superfície do catalisador fazendo com que haja a tendência para conformação dos aglomerados<sup>44</sup>.

#### 5.3.1.2 Espectroscopia dispersiva de raios X do catalisador

Na (**Fig. 14**) é possível observar a composição química do catalisador obtido através do espectro de EDS.



**Figura 14** - Espectro do mapeamento químico (EDS) do catalisador  $\text{TiO}_2$  suportado em Carbono Vulcan XC 72. espectro 5 (a). imagem EDS composição nanocatalisador (b). espectro 1 (c). imagem EDS (d).

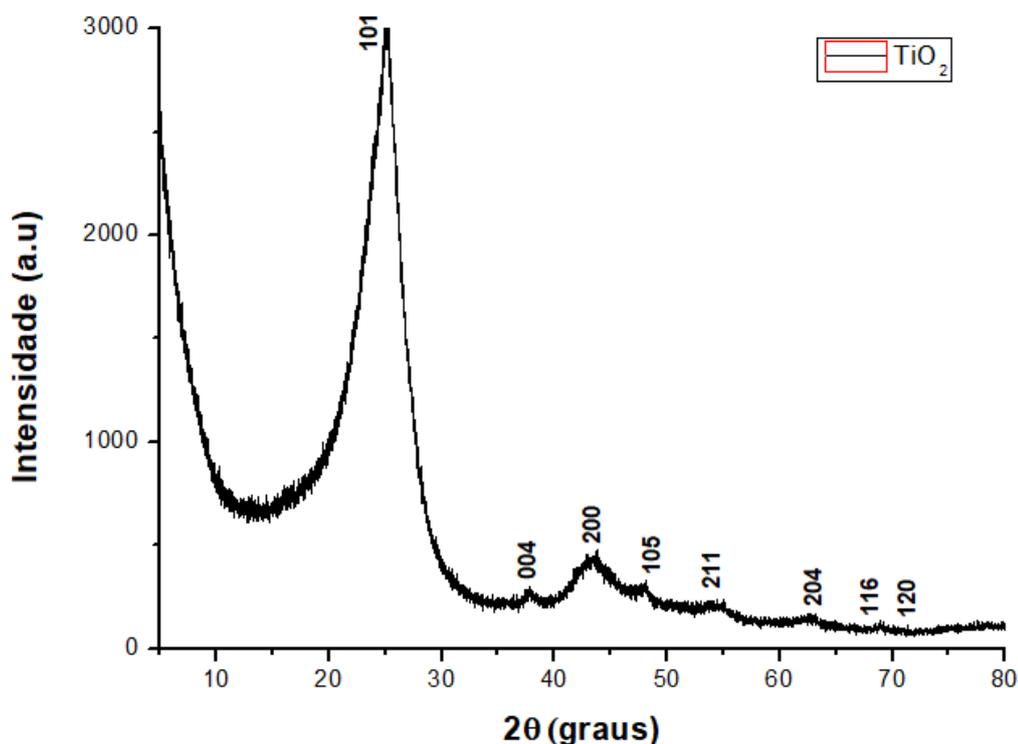
A análise química da superfície confirmou a presença de  $\text{TiO}_2$  sobre a superfície do material utilizado como suporte de forma homogênea, uma vez que o pico referente ao  $\text{TiO}_2$  foi apresentado em todos os espectros.

Outros autores, observaram a presença do  $\text{TiO}_2$  sobre a superfície do material utilizado como suporte bem como a presença de uma quantidade baixa de sílica proveniente do suporte utilizado no momento da análise, entretanto, a homogeneidade não foi apresentada em todos os métodos de síntese avaliados<sup>25,26</sup>.

### 5.3.1.3 Difração de raios X

Na (**Fig. 15**) é apresentado o difratograma do catalisador de  $\text{TiO}_2$  obtido pelo método de Pechini e Adams, calcinado a  $400^\circ\text{C}/1\text{h}$ . É possível observar a formação de fase cristalina única de anatase (plano 101 em  $25.18^\circ$ ) e os picos de difração correspondentes podem ser observados no difratograma.

É possível observar que a linha de base apresenta alargamento e ruído, que é característico de materiais amorfos<sup>27</sup>, as fases amorfas neste material estão relacionadas ao suporte utilizado no preparo do catalisador (carbono Vulcan).



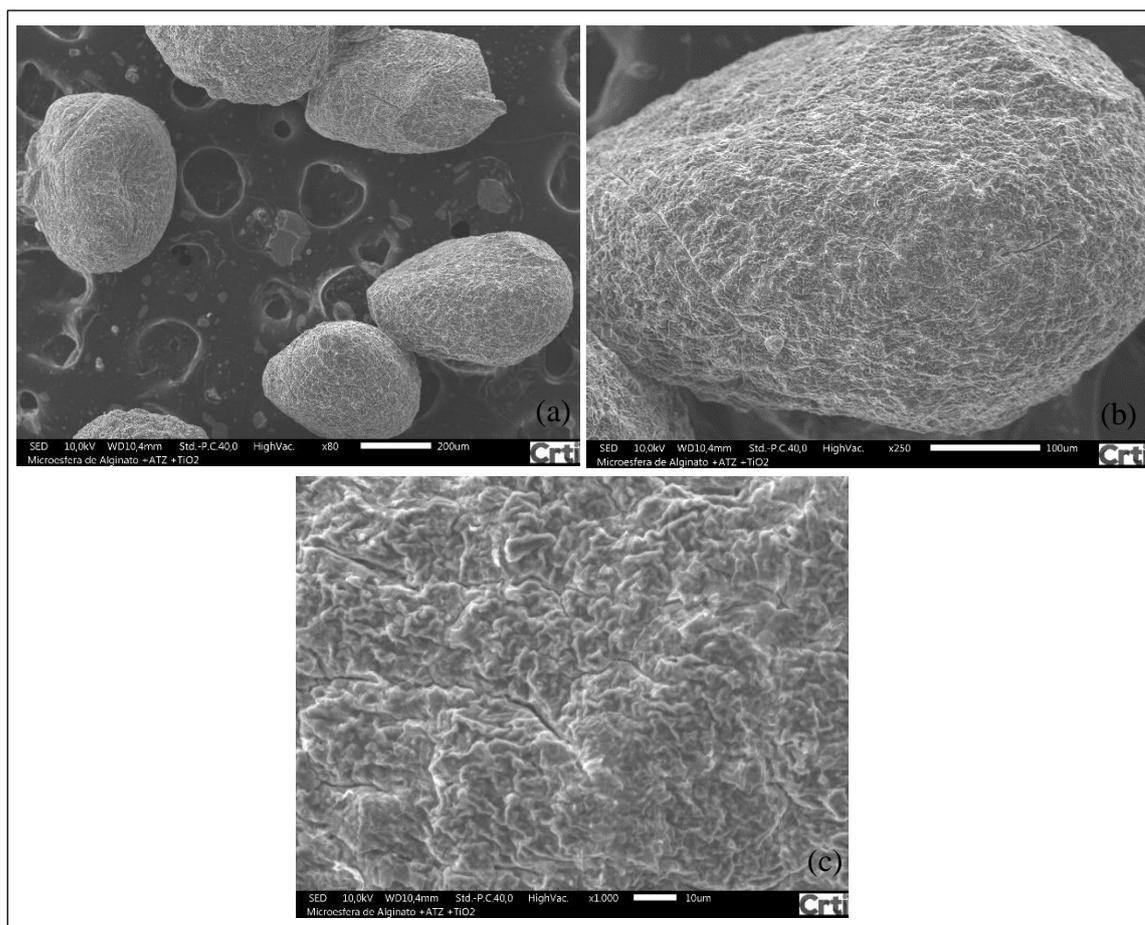
**Figura 15** - Difratograma de raios X do  $\text{TiO}_2$  calcinado em  $400^\circ\text{C}/1\text{h}$ .

Em virtude do processo de calcinação a elevada temperatura promoveu a ordenação dos átomos no cristal e obtenção de uma fase cristalina do metal (fase anatase) o mesmo sendo obtido por (Silva et al., 2013) ao trabalhar com temperaturas de calcinação máxima em  $600^\circ\text{C}$ , não observando a formação de outras fases, indicando, portanto, ser necessário temperaturas superiores a  $600^\circ\text{C}$  para a formação de uma nova fase cristalina<sup>28</sup>.

### 5.3.2 Caracterização do microcompósito

#### 5.3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

O microcompósito formado por alginato de sódio/atrazina/ $\text{TiO}_2$  apresentou geometria esférica sendo observado na (**Fig. 16-a**) com tamanho médio de  $311\ \mu\text{m}$ . Os sítios de ancoramento superficial foram em suma preenchidos pelo catalisador  $\text{TiO}_2$  utilizado no processo de síntese em virtude da rugosidade e as fissuras presentes na superfície da microesfera apresentadas pela (**Fig. 16-b, c**), fator este que favorece no processo de dessorção no momento da degradação fotocatalítica, sendo a maior quantidade do metal utilizado disponível no meio aquoso na forma de suspensão.

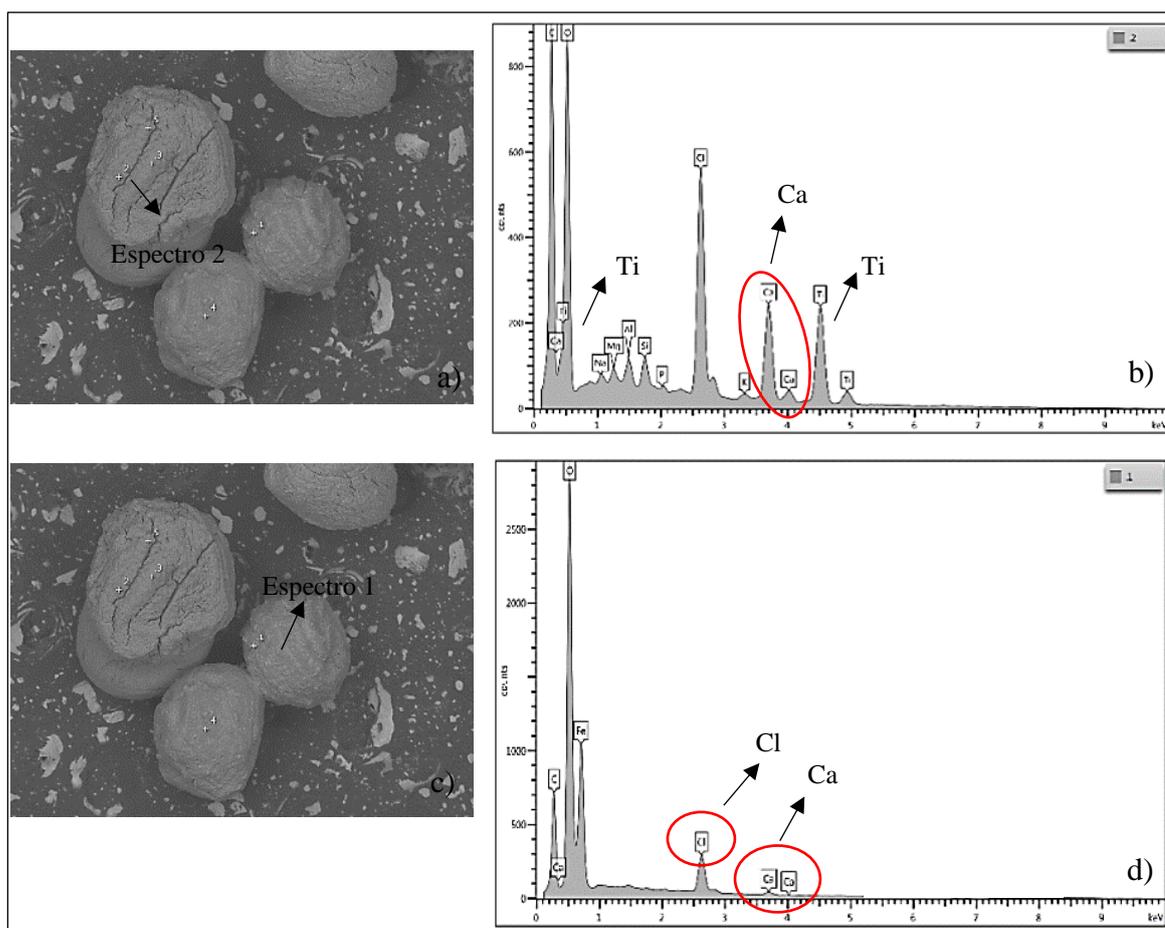


**Figura 16** - Micrografias do microcompósito. 80x (a). 250x (b). 1000x (c).

As partículas do  $\text{TiO}_2$  utilizadas estão presentes na parte interna da microesfera pela sua fração sorvida, assim como na parte externa observada pela micrografia na **(Fig. 16)**.

### 5.3.2.2 Espectroscopia dispersiva de raios X do microcompósito

Através do mapeamento químico (EDS) mostrado na **(Fig. 17)** foi possível observar a distribuição do catalisador  $\text{TiO}_2$  pela superfície da microesfera de forma homogênea demonstrando que a técnica de síntese por gelificação iônica da microesfera foi adequada para a dispersão de  $\text{TiO}_2$  por toda a superfície do suporte.



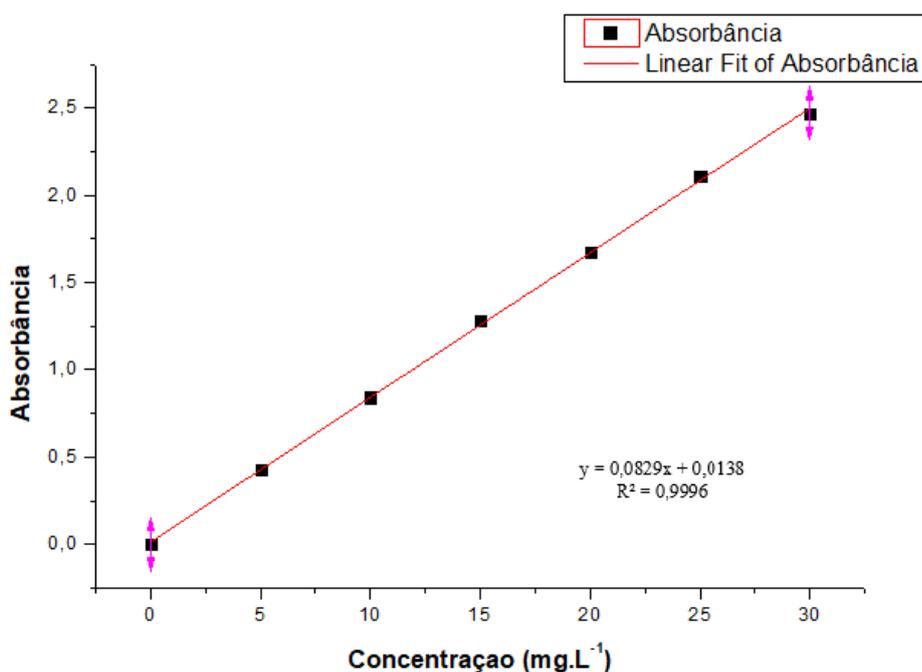
**Figura 17** - Espectro do mapeamento químico (EDS) do microcompósito atrazina/TiO<sub>2</sub>/alginato de sódio. espectro 2 (a). imagem EDS composição microcompósito (b). espectro 1 (c). imagem EDS (d).

Os pontos brancos apresentados pelo espectro 1 (**Fig.17-c**) são característicos da deposição do fotocatalisador TiO<sub>2</sub> e os pontos mais escuros espectro 2 (**Fig. 17-a**) representam uma parcela compatível com a fração orgânica do material utilizado como suporte. Visto que no espectro 2 não foi encontrado TiO<sub>2</sub> sobre a superfície deste ponto<sup>9</sup>, conclui-se que as partículas de TiO<sub>2</sub> foram revestidas por alginato de sódio, uma vez que o tempo de síntese sobre agitação constante contribui para a formação externa de uma película de alginato de sódio.

Observa-se que no mapeamento químico representado na (**Fig. 17-b,d**) foi detectado a presença de cálcio e cloro em virtude da deposição do sal no momento da síntese, favorecido pela porosidade encontrada na superfície do microcompósito.

### 5.3.3 Fotodegradação

Para avaliação da degradação, inicialmente foi construída uma curva de calibração de atrazina, apresentada na (Fig. 18), através dos valores fixos de absorbância no comprimento de onda característico da absorção da atrazina (222 nm). Com bases nestes dados, uma curva de regressão linear foi traçada.



**Figura 18** - Curva de calibração de atrazina 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 mg.L<sup>-1</sup>.

A concentração de atrazina foi determinada em mg.L<sup>-1</sup> por todo o período avaliado para a liberação

#### 5.3.3.1 Fotólise

Na (Tabela 6) é possível verificar as concentrações encontradas a partir da equação da curva de calibração, levando em consideração os dados no comprimento de onda em 222 nm, região a qual ocorre a absorção da atrazina, em função do tempo de fotólise realizado, com exposição máxima de 240 min sob diferentes pH, 3, 5, 7 e 9 respectivamente.

**Tabela 6** - Concentrações de atrazina no estudo da fotólise ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) obtidos pela equação da reta para os valores de absorvância em 222 nm.

Tempo (min)	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9
0	13.27	13.19	19.86	13.47
30	16.38	14.32	17.50	15.11
60	14.53	14.61	18.43	14.98
90	14.48	14.28	17.87	14.85
120	13.96	14.73	13.06	14.86
150	14.22	14.29	11.84	14.55
180	14.80	13.81	8.65	13.35
210	14.69	13.47	8.21	14.03
240	14.83	14.90	7.52	14.46

A maior taxa de degradação do herbicida atrazina diante das amostras estudadas ocorreu em pH 7 com total de 62.1% de fotodegradação da atrazina presente na microesfera, não houve degradação total, entretanto, dentre as quatro amostras foi a de maior eficiência. É possível observar que entre o tempo 0 e os 90 minutos iniciais do processo de fotólise a degradação foi quase nula para todo os pH estudados, e só então a partir dos 120 minutos é que de fato há diminuição bastante relevante da atrazina em solução para o pH 7.

Em pH 3, a degradação não foi significativa, sendo o mesmo observado para o pH 5 e 9.

O pH do meio reacional tem efeito significativo sobre a superfície do catalisador e a carga das partículas, uma vez que a reação ocorre na superfície do catalisador o pH precisa ser ideal para a degradação efetiva<sup>45,46</sup>. O maior percentual de degradação em pH neutro/alcalino pode ser explicado em virtude do aumento de íons hidroxila em reação, que diretamente induzem a produção de novos radicais hidroxila<sup>31, 32</sup>. Em sua pesquisa (Gupta et al., 2011) obteve melhor resultado de degradação em pH neutro/alcalino quando comparado ao pH ácido. A maior taxa de degradação foi observada a partir do pH 7 elevando gradativamente até pH 12.

### 5.3.3.2 Fotocatálise

Todo o processo de fotocatálise foi acompanhado por espectroscopia de UV-vis com análise em 222 nm, por ocorrer a absorção da atrazina neste comprimento de onda. É possível avaliar a taxa de degradação da atrazina em função do tempo utilizado no estudo mostrado na (**Tabela 7**), sendo que a exposição máxima foi de 240 minutos, sob diferentes pH, 3, 5, 7 e 9 respectivamente.

**Tabela 7** - Concentrações de atrazina no estudo da fotocatálise ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) obtidos pela equação da reta para os valores de absorbância em 222 nm.

Tempo (min)	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9
0	10.85	10.88	20.13	10.52
30	10.13	11.61	11.33	10.69
60	11.44	10.87	9.85	10.26
90	10.97	11.43	9.47	9.69
120	11.32	10.88	9.13	9.97
150	11.69	11.19	8.57	9.73
180	11.27	11.30	7.45	9.58
210	11.47	9.16	6.52	7.77
240	9.89	8.26	4.20	8.35

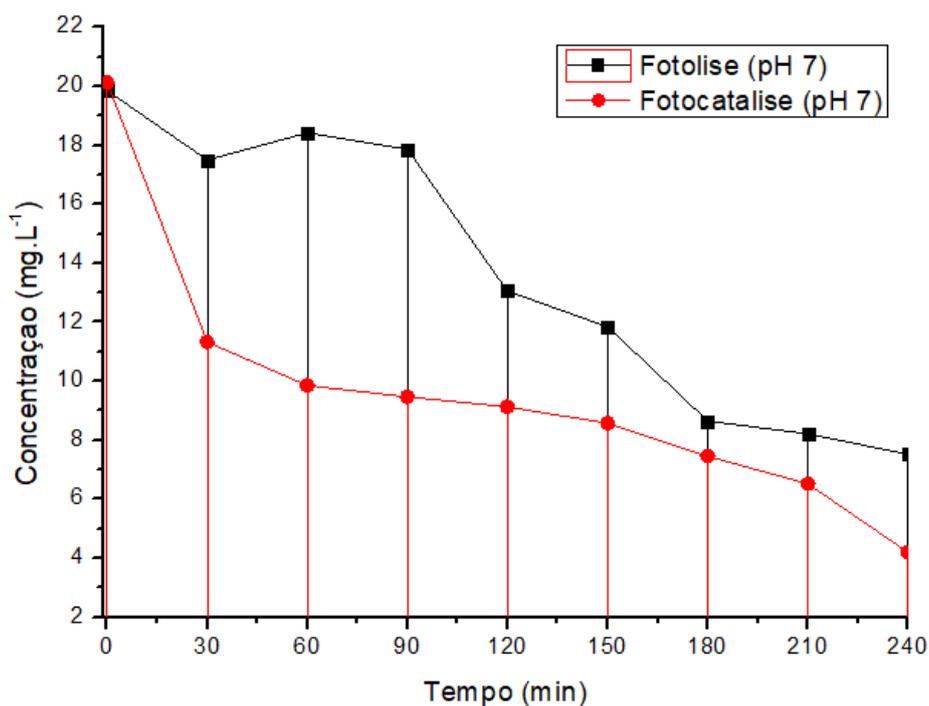
Comparando os valores apresentados na tabela acima, nota-se maior eficiência da fotodegradação realizada na condição de pH 7, uma vez que a degradação é observada a partir dos primeiros 30 minutos de exposição, apresentando ao fim da fotodegradação eficiência de 79.1% na remoção da atrazina. A maior eficiência da degradação da atrazina no pH 7 pode ser atribuída a maiores quantidades de sítios ativos disponíveis nas microesferas utilizadas, por apresentar maior área para contato com o  $\text{TiO}_2$ , promovendo maior taxa de degradação<sup>30</sup>.

O fato de a degradação não ser completa, pode ser explicado pelas microesferas que contêm catalisador em sua composição sendo uma barreira para a passagem das ondas eletromagnéticas no momento da análise<sup>33,34</sup>, e, é identificado pela opacidade apresentada, após o processo de secagem.

Em comparação ao processo de fotólise, que foi realizado na ausência de catalisador, a fotocatalise foi duas vezes mais eficiente para a degradação da atrazina em menor tempo, além da degradação de maior parte do herbicida suportado no microcompósito.

Verificou-se que o pH exerce forte influência sobre o processo de fotólise, conforme trazido por (McMurray et al., 2006)<sup>29</sup> em seus estudos com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> imobilizadas em filme, uma vez que pode modificar as propriedades superficiais do catalisador levando as modificações dos potenciais e das propriedades de adsorção e dessorção do mesmo. De acordo com (Konstantinou & Albanis, 2003)<sup>35</sup> o pH é considerado um parâmetro importante para o processo de fotodegradação pois, a mudança de pH pode influenciar na adsorção de moléculas na superfície do catalisador influenciando negativamente no processo de degradação.

É possível verificar na (Fig. 19) o comparativo entre o processo de fotólise e fotocatalise, analisando o melhor desempenho observado nos processos de degradação, sendo, portanto, utilizado como comparativo os dados obtidos das análises em pH 7.



**Figura 19** - Comparativo entre processo de fotólise e fotocatalise.

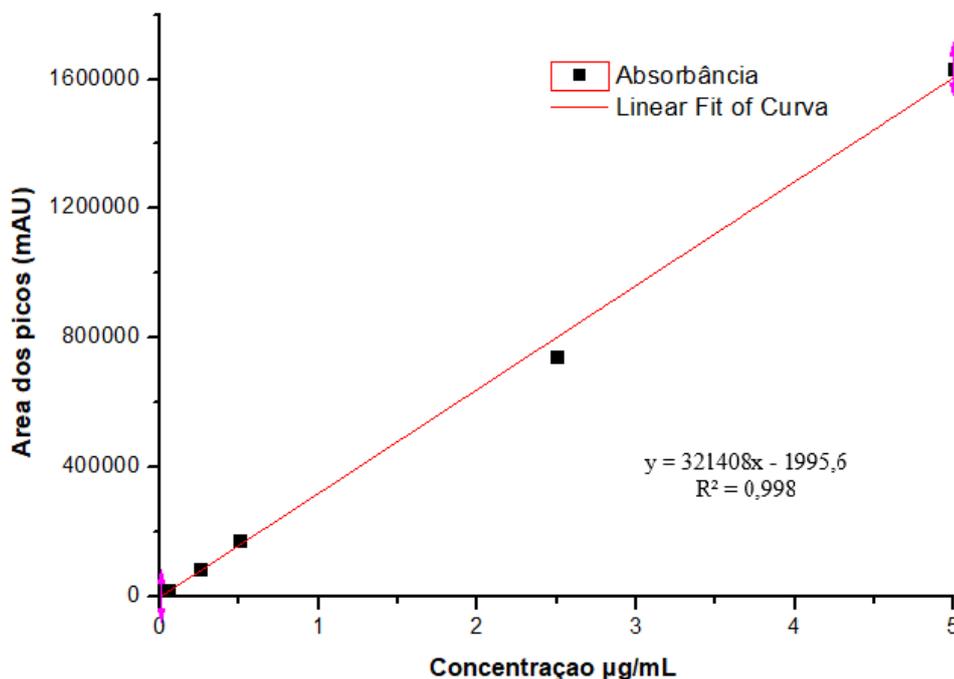
Verifica-se que diante a exposição à radiação, o processo de fotólise ocorre inicialmente lento, visto que a degradação é baixa e lenta até os 90 minutos, entretanto, após este período há decaimento acentuado, que se mantém até os 180 minutos, adquirindo pequena estabilidade entre 210 e 240 minutos.

No processo de fotocatalise, em que há presença do catalisador  $\text{TiO}_2$ , a degradação é rápida e acentuada a partir dos minutos iniciais, e se mantém em decaimento próximo aos 30 minutos, adquirindo certa estabilidade entre 60 e 120 minutos, tornando a diminuir novamente aos 150 min. Aos 240 minutos é possível observar que a taxa de degradação da fotocatalise na presença de  $\text{TiO}_2$  foi de 79% em relação a fotólise 62.2%.

### 5.3.3.3 Cromatografia líquida de alta eficiência

Com o propósito de verificar melhor o comportamento para a degradação da atrazina no processo de fotocatalise, as amostras obtidas em pH 7 foram submetidas a análise de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (CLAE DAD).

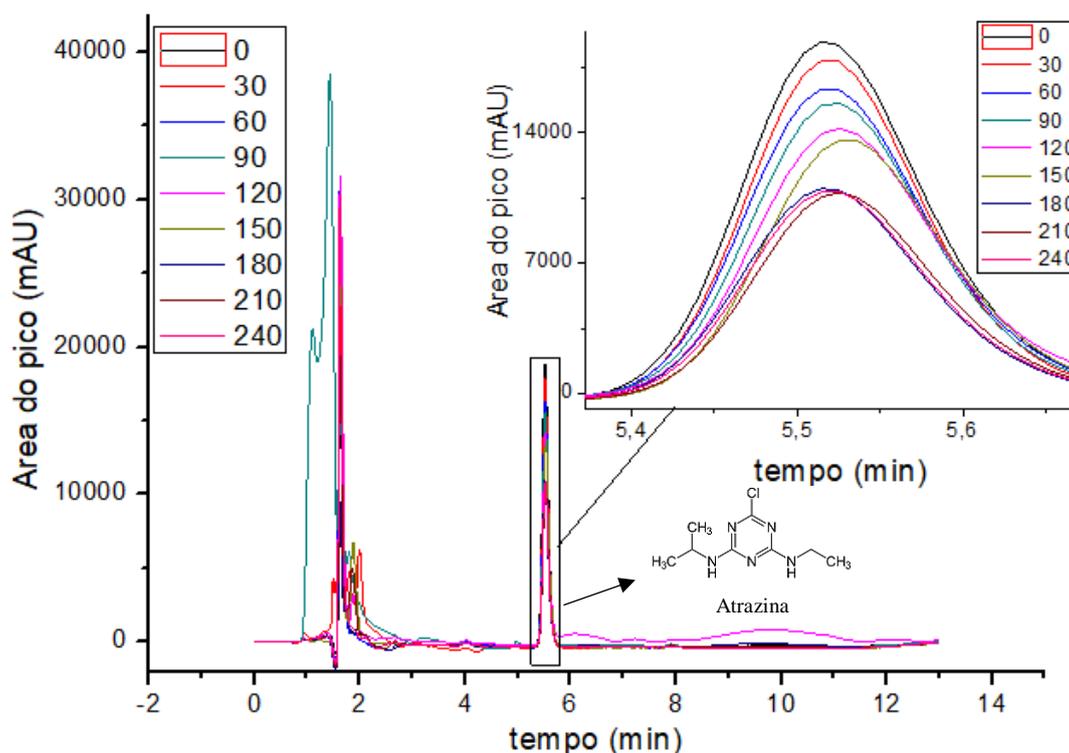
É possível observar na (**Fig. 20**) a curva de calibração traçada no equipamento a fim de melhorar e aprimorar os limites de detecção, além de fornecer a equação utilizada no cálculo da concentração final de atrazina.



**Figura 20** - Curva analítica para o padrão de atrazina.

Como foi observado no estudo da fotocatalise, a condição de pH 7 foi a que houve melhor degradação da atrazina, portanto foi realizada a análise das alíquotas coletadas para esta condição em todos os tempos estudados durante o processo de fotocatalise (0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 minutos).

No cromatograma da (**Fig. 21**) é possível verificar a presença de atrazina para todos os tempos analisados.



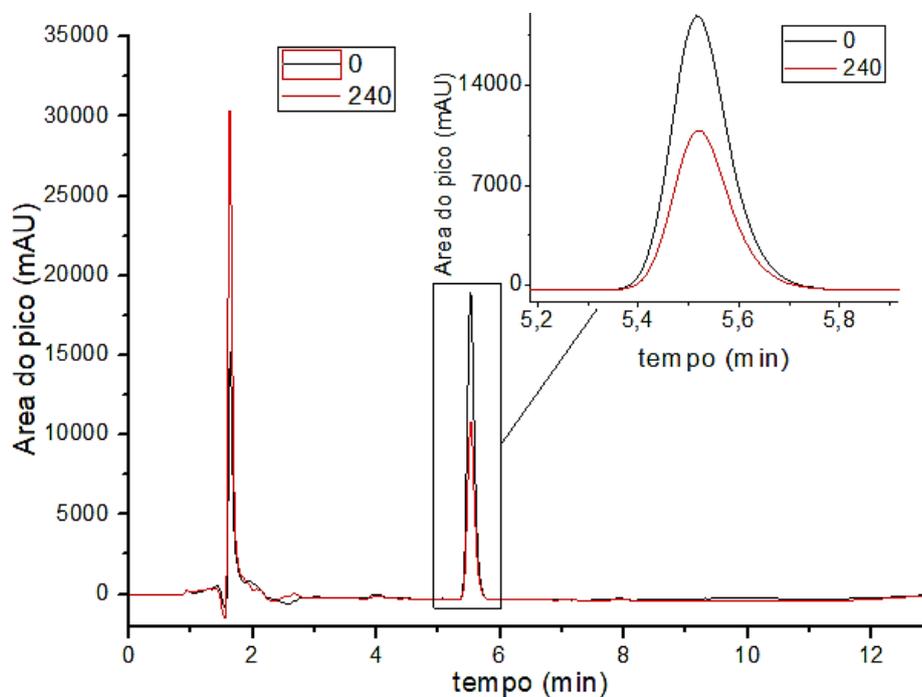
**Figura 21** - Cromatogramas obtidos para o pesticida atrazina em solução preparada com água ultrapura. Condições cromatográficas: Coluna C18, Shimpack VP-ODS (150 x 4,6 mm), fase móvel (H<sub>2</sub>O:ACN, v:v) em modo gradiente (50:50, v:v, 0-6 min), (40:60, 6-10 min), (20:80, 10-14 min), (50:50, 14-22 min), temperatura do forno 30°C, volume de injeção = 20 µL, fluxo = 1,0 mL/min<sup>-1</sup> e λ=222 nm.

Nota-se que a presença do herbicida é verificada a partir da primeira injeção no pico com tempo de retenção ( $T_R$ ) de aproximadamente 6 minutos. A diminuição do pico da atrazina com o passar do tempo apresentado na (**Fig. 22**), demonstra a degradação do herbicida à medida que seus intermediários começam a aparecer.

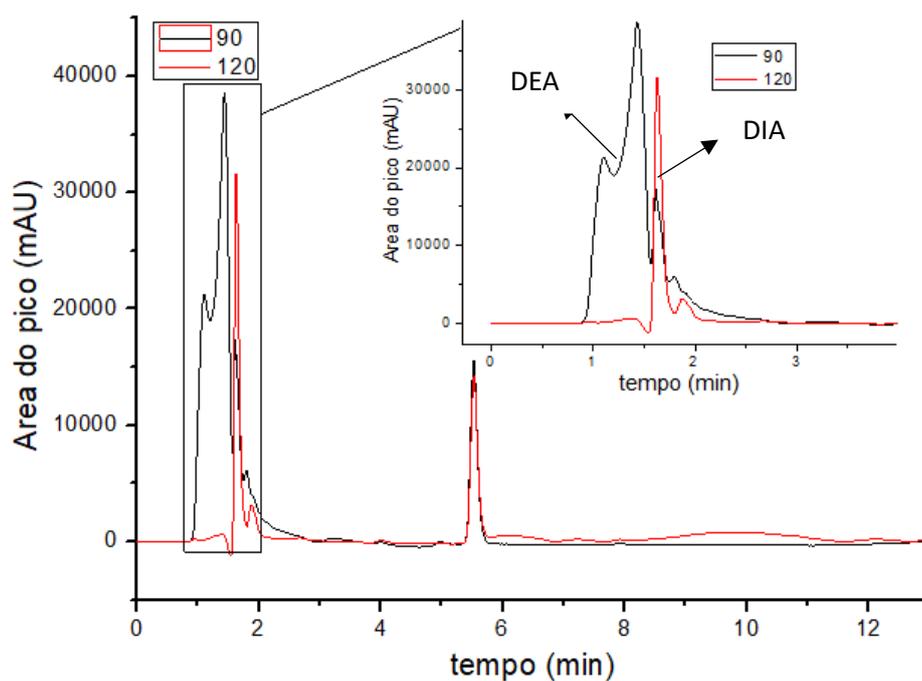
É possível observar na (**Fig. 22**) que ao início da degradação representado pelo tempo zero, a área do pico da atrazina é maior que a do pico obtido para a amostra que representa o último tempo de tratamento (240 min) avaliado, sendo a área do pico em tempo zero de 18564 mAU e de 10570 para o último tempo de tratamento realizado no estudo de degradação.

Os produtos de degradação da atrazina podem ser mais tóxicos do que o próprio herbicida, sendo os principais produtos de degradação a desetilatrizona (DEA) 2-cloro-4-amino-6-etilamino-1,3,5-triazina e a desisopropilatrizona (DIA)<sup>36</sup> 2-cloro-4-etilamino-6-amino-1,3,5-triazina além da didealquilatrizona, hidroxiatrizona, dietilhidroxiatrizona, desisopropilhidroxiatrizona, didealquilhidroxiatrizona<sup>37</sup>.

É possível observar a presença de dois picos logo no início da corrida cromatográfica, em virtude da maior polaridade, apresentando menor  $T_R$  que o da atrazina em 5,52 minutos (**Fig. 23**).



**Figura 22** - Cromatograma apresentando a diminuição da concentração da atrazina em função do tempo de degradação. Condições cromatográficas: Coluna C18, Shimpack VP-ODS (150 x 4,6 mm), fase móvel (H<sub>2</sub>O:ACN, v:v) em modo gradiente (50:50, v:v, 0-6 min), (40:60, 6-10 min), (20:80, 10-14 min), (50:50, 14-22 min), temperatura do forno 30°C, volume de injeção = 20  $\mu$ L, fluxo = 1,0 mL/min<sup>-1</sup> e  $\lambda$ =222 nm.



**Figura 23** - Cromatogramas dos produtos de degradação da atrazina, solução preparada com água ultrapura. Condições cromatográfica: Coluna C18, Shimpack VP-ODS (150 x 4,6 mm), fase móvel (H<sub>2</sub>O:ACN, v:v) em modo gradiente (50:50, v:v, 0-6 min), (40:60, 6-10 min), (20:80, 10-14 min), (50:50, 14-22 min), temperatura do forno 30°C, volume de injeção = 20 µL, fluxo = 1,0 mL/min<sup>-1</sup> e λ=222 nm.

Sugere-se que os picos são referentes aos produtos de degradação (DIA – 214 nm) e (DEA – 208 nm)<sup>38</sup>, com tempo de retenção em 1.4372 e 1.6559 minutos, sendo os mesmos trazidos pela literatura como produtos de degradação da atrazina, além de outros subprodutos intermediários detectados<sup>39</sup>.

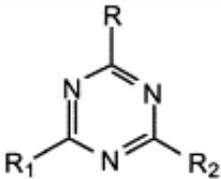
Os resultados encontrados por Amadori *et al.*, (2013)<sup>47</sup> através da extração de DEA, DIA e atrazina de solo agrícola por meio de planejamento fatorial corroboram com os resultados encontrados neste estudo. Foi identificado pelo autor através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) a presença da atrazina com tempo de retenção em 5,35 minutos, (DIA) em 1,61 minutos e (DEA) 2,01 minutos.

Tagliaferro (2015)<sup>48</sup> realizou o estudo da oxidação das triazinas com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisadas por metaloporfirinas encontrando através da técnica de cromatografia gasosa acoplada ao espectrofotômetro de massa os mesmos metabólitos de degradação de atrazina, com tempo de retenção de 8,613 minutos para a desetilatrizona (DEA) e 9,004 minutos para a desisopropilatrizona (DIA), com tempo de corrida de 17,97 minutos.

Abate & Masini (2005)<sup>40</sup> realizaram o estudo da sorção da atrazina (AT), propazina (PROP), desetilatrizona (DEA), desisopropilatrizona (DIA) e hidroxipatrizona (HAT) com o mineral de argila vermiculita saturada com K<sup>+</sup> (VTK), e o tempo de retenção encontrado através da técnica (CLAE) acoplada ao detector de UV foi de 4,14 minutos para a atrazina, 3,04 minutos (DEA) e 2,30 minutos para DIA.

É possível observar abaixo na (**Tabela 8**) a estrutura química da atrazina e dos subprodutos de degradação encontrados.

**Tabela 8** - Estrutura química e solubilidade dos compostos atrazina, dietilatrazina, desisopropilatrazina.

						
Composto	Código	Fórmula	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Solubilidade em água (mg.L <sup>-1</sup> )
Atrazina	ATZ	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>5</sub>	Cl	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	70
Dietilatrazina	DEA	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>5</sub>	Cl	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	340
Deisopropilatrazina	DIA	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>5</sub>	Cl	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	H	650

Adaptado<sup>40</sup>.

Estudos envolvendo o uso da atrazina (Jiang e Adams, 2006; Hayes *et al.*, 2006; Oh *et al.*, 2003)<sup>41-43</sup> apontam que os subprodutos clorados de degradação como DEA e DIA causam efeito tóxico maior do que a própria atrazina, entretanto são raros os casos apresentados na literatura relatando a presença destes compostos no meio ambiente. No presente estudo, os subprodutos de degradação da atrazina não foram completamente mineralizados através da fotocatalise no tempo estudado.

#### 5.4 Conclusão

O catalisador sintetizado promoveu a degradação efetiva do herbicida atrazina se mostrando efetivo quanto aos resultados avaliados. O pH neutro favoreceu o processo de degradação de modo a manter estáveis os íons superóxidos participantes da fotocatalise.

O reator utilizado na presença de lâmpada UV-400W demonstrou ser boa alternativa, visto que a degradação foi efetiva em virtude do contato com a radiação sobre uma distância fixa e agitação constante.

Os prováveis produtos de degradação formados (DEA) e (DIA) são resultados de fotodegradação efetiva, visto que há diminuição na concentração total de atrazina à medida que há o surgimento destes subprodutos de degradação.

#### 5.5 Referências

1. Pruchniak, A. P. S; Silva, G. dos. S. P; Lima, L. S; Quináia, S. P. Ver. Ambiente água. **2020**, 15, 3.
2. Wang, Y; Yu, J; Zhou, B; Sapkota, S; Wei, F; Wang, Z. Planta daninha. **2018**, 36.
3. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Atrazina. **2020**.

4. Caratti, F. C; Reinehr, M; Fabiani, M. F; Turra, M. A; Basso, C. L; Lamego, F. P. Efeito residual de atrazina na cultura da soja introdução. Embrapa, **2014**.
5. Slavutsky, A. M; Gamboni, J. E; BÉrtuzzi, M. A. Brazilian Journal of Food Technology, **2018**, 21.
6. Ferreira, K. S. A; Santos, B. M. A. dos; Lucena, N. de. P; Ferraz, M. S; Carvalho, R. de. S. F; Júnior, A. P. D; Magalhães, N. S. S; Lira, R. P. C. Arquivos Brasileiros de Oftalmologia, **2018**, 8, 6.
7. Pereira, K. C; FerreirA, D. C. M; AlvarengA, G. F; Pereira, M. S. S; Costa, J. M. G. da. Brazilian Journal of Food Technology, **2018**, 21.
8. Giongo, A. M. M; Vendramim, J. D; Forim, M. R. Ciência Agrotec, **2016**, 40, 1.
9. Dalponte, I; Mathias, A. L; Jorge, R. M. M; Weinschutz, R. Química Nova, **2016**, 39, 10.
10. Silva, M. dos. S; Cocenza, D. S; Melo, N. F. S. de; Grillo, R; Rosa, A. H; Fraceto, L. F. Química Nova, **2010**, 33, 9.
11. Oliveira, A. F; Silveira, C. B; Ernani, P. R; Balbinot, E. S; Soldi, V. J. Braz. Chem. Soc, **2011**, 22, 2.
12. Souza, K. V. de; Zamora, P. P; Zawadzki, S. F. Química Nova, **2008**, 31, 5.
13. Souza, E. F. de; Porto, M. B; Pompermayer, N. B; Bergamo, M. H. da. S. Eng. Sanit. Ambient, 2018, 23, 4.
14. Nogueira, R. F. P. Jardim, W. F. Química nova, **1998**, 21, 1.
15. Nogueira, M. V. Dissertação de Mestrado, Araraquara. p.21-23, **2014**.
16. Ferreira, I. V. L. Tese Doutorado, p. 2;6;56, **2005**.
17. Gómez, L. F; Sarria, V. M. Química Nova, **2009**, 32, 5.
18. Xavier, L. F. W; Moreira, I. M. N. S; Higarashi, M. M; Moreira, J. C; Ferreira, L. F. V; Oliveira, A. S. Química Nova, **2005**, 28, 3.
19. Merg, J. C; Rossett, F; Penha, F. G; Pergher, P. B. C; Petkowicz, D. I; Santos, J. H. Z. Química Nova, **2010**, 33, 7.
20. Santana, H. de; Bonancêa, C. E; Takasima, K. Química Nova, **2003**, 26, 6.
21. Silva, T. H. da; Ribeiro, A. O; Nassar, E. J; Trujillano, R; Rives, V; Vicente, M. A; Faria, E. H. de; Ciuffi, K. J. J. Braz. Chem. Soc, **2019**, 30, 12.
22. Sacchetin, P. S. C; Moraes, A. M. Química Nova, **2010**, 33, 2.
23. Pechini, M. P.; Adams; N. United States Patent, 3330697, **1967**.
24. Costa, A. C. F. M; Vilar, M. A; Lira, H. L; Kiminami, R. H. G. A; Gama, L. Cerâmica, **2006**, 52.
25. Cabaleiro, D; Gallego, M. J. P; Fernández, C. G; Piñeiro, M. M; Lugo, L. Nanoscale Research Letters, **2013**, 8.
26. Borges, S. S; Xavier, L. P. S; Silva, A. C. da; Aquino, S. F. de. Química Nova, **2016**, 39, 7.
27. Nogueira, A. E; Longo, E; Leite, E. R; Camargo, E. R. Journal of Colloid and Interface Science, **2014**, 415.
28. Silva, W. L. da; Lansarin, M. A; Moro, C. C. Química Nova, **2013**, 36, 3.
29. McMurray, T. A; Dunlop, P. S. M; Byrne, J. A. Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry, **2006**, 182, 1.

30. Albarelli, J. Q; Santos, D. T; Murphy, S; Oelgemoller, M. *Water Sci. Technol.* **2009**, 60, 1081.
31. Gupta, V. K; Jain, R; Nayak A; Agarwal, S; Shivastava, M. *Mater. Sci. Eng., C* **2011**, 31, 1062.
32. Dalponte, I; *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Brasil*, **2015**.
33. Dijkstra, M. F. J; Buwalda, H; Jong, A. W. F; Michorius, A; Winkelman, J. G. M; Beenackers, A. A. C. M; *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 547.
34. Pozzo, R. L; Baltanás, M. A; Cassano, A. E; *Catal. Today* **1997**, 39, 219.
35. Konstantinou, I. K; Albanis, T. A; *Appl. Catal., B* **2004**, 49, 1.
36. Barreiro, J. C; Capelato, M. D; Neto, L. M; Hansen, H. C. B. *Water Reaseach*, **2007**, 41, 1.
37. Graymore, M; Stagnitti, F; Allinson, G. *Environment International*, **2001**, 26, 7-8.
38. Lima, V. F. de. *Dissertação de Mestrado, Recife*, p. 87, **2010**.
39. Pereira, S. V. *Tese de doutorado, Rio de Janeiro*, p. 106-110, **2011**.
40. Abate, G; Masini, J. C. J. *Braz. Chem. Soc*, **2005**, 16, 5.
41. Jiang, H; Adams, C. *Water Research*, **2006**, 40, 8.
42. Hayes, T.B; Stuart, A.A.; Mendoza, M.; Collins, A; Noriega, N; Johnston, G; Liu, R; Kpodzo, D. *Environmental Health Perspectives*, **2006**, 114, 1.
43. Oh, S.M; Shim, S.H; Chung, K.H. *Journal of Health Science*, **2003**, 49, 1.
44. Pinto, A. H; Souza, F. L; Longo, E; Leite, E. R. & Camargo, E. R. *Mater. Chem. Phys*, **2011**, 130.
45. Fox, M. A; Dulay, M. T. *Heterogeneous photocatalysis*, **1993**, 93.
46. Mills, A; LeHunte, S. J. *Journal. Photochem. Photobiol*, **1997**, 108.
47. Amadori, M. F; Cordeiro, G. A; Rebouças, C. C; Peralta-Zamora, P. G; Grassi, M. T; Abate, G. J. *Braz. Chem. Soc*, **2013**, 24, 3.
48. Tagliaferro, K. A. R. *Dissertação de mestrado*, **2015**.

## 6. CONCLUSÕES GERAIS

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que:

As microesferas desempenharam papel fundamental no processo de liberação, uma vez que a conformação da microesfera apresentou em sua superfície porosidade, poros e sítios de deposição para o herbicida utilizado.

O processo de liberação controlada apresentou melhor desempenho no oitavo ciclo, em virtude do processo de hidratação das microesferas houve a liberação de 99,25% correspondente a concentração total de atrazina utilizada na síntese.

No estudo da sorção, foi possível avaliar que a microesfera pura foi capaz de realizar a sorção de 65,5% da atrazina presente em solução aquosa, 25% ciclo 4 e 26,2% no ciclo onze, entretanto foi observado que no ciclo oito houve apenas sorção de 6,7% da atrazina presente em solução.

O microcompósito sintetizado apresentou a distribuição de  $\text{TiO}_2$  de forma homogênea pela superfície, fator que promoveu a degradação efetiva da atrazina.

No estudo da fotólise, em pH 7 houve considerável degradação da atrazina a partir dos 120 minutos de degradação, correspondendo a remoção de 65,5% em relação a concentração presente na microesfera.

O mesmo foi observado para o estudo da fotocatalise, entretanto, após 30 minutos de degradação já foi possível verificar que houve diminuição da concentração da atrazina, chegando a degradação total de 79,1% ao fim do processo, além de apresentar subprodutos de degradação detectados na técnica de cromatografia líquida de alta eficiência, sugere-se que estes produtos sejam o dietilatrazina (DIA) e desisopropilatrazina (DEA) representados pelo tempo de retenção em 1,4372 minutos e 1,6559 minutos, respectivamente.