

MODELAGEM CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DO PESTICIDA ATRAZINA POR MEIO DO FOTOCATALISADOR TiO_2 P25 UTILIZANDO UM SIMULADOR SOLAR

L. G ARAUJO¹, M. T. M. MOYA¹, K. R. B. NOGUEIRA¹, F. S. LOPES², A. C. S. C. TEIXEIRA¹

¹ Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química

² Instituto de Química da Universidade de São Paulo

E-mail para contato: acsteix@usp.br

RESUMO – A atrazina (ATZ) é um defensivo agrícola pertencente à classe dos herbicidas. É utilizado em larga escala no Brasil de forma intensiva em culturas de cana de açúcar, milho e sorgo no controle de pragas. A lixiviação desse material, ocasionada pelo seu uso incorreto e em concentrações elevadas, pode contaminar as águas superficiais e subterrâneas. Além disso, a ATZ possui caráter persistente e recalcitrante, de forma que os tratamentos de águas convencionais não são capazes de removê-lo. Nesse contexto, os processos oxidativos avançados, como a fotocatalise heterogênea, têm se mostrado eficientes para remoção deste poluente. Este trabalho tem por objetivo estudar a degradação da atrazina com o uso do fotocatalisador TiO_2 (P25) sob radiação solar simulada. Os experimentos foram realizados em batelada em reator tubular com coletor parabólico composto (CPC), com volume irradiado de 0,23 L. A concentração de TiO_2 empregada foi de 500 mg L⁻¹ e o volume total de solução no reator, de 2 L. Os resultados obtidos mostraram significativa remoção de ATZ ao final de 120 minutos (100; 98; 98; 93; 86 % para concentrações iniciais de 1; 5; 10; 20 e 30 mg L⁻¹, respectivamente). No entanto, as análises de carbono orgânico total (COT) indicaram que não houve mineralização significativa da ATZ, com valores inferiores a 20%. O modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH) mostrou-se adequado para prever a cinética dos experimentos realizados.

1. INTRODUÇÃO

O pesticida atrazina (ATZ) apresenta risco significativo ao ambiente aquático e foi incluído na lista de poluentes prioritários na União Européia (União Européia, 2001). Na Alemanha, por exemplo, seu uso está proibido desde 1991. Entretanto, nos EUA, Brasil e Argentina, é um dos herbicidas mais utilizados em plantações de grãos. De acordo com Traghetta *et al.* (1996), na década de 90, nos EUA e Europa, a concentração de atrazina atingiu níveis superiores aos permitidos em águas superficiais (3,0 e 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ nos EUA e na Europa, respectivamente) e foi identificada também em aquíferos. A ATZ é amplamente utilizada em plantações de milho, soja, cana-de-açúcar, entre outras. Apresenta solubilidade em água de 33 mg L⁻¹ (27° C) e possui um tempo de meia-vida no solo que varia de 4 a 57 anos e em água superficiais de 1 ano. Além disso,

em condições de baixa temperatura este pesticida torna-se bastante estável e apresenta baixa adsorção, o que lhe permite movimentar-se rapidamente através do solo (Egler, 2002).

De acordo com Domènech *et al.* (2001) os processos oxidativos avançados (POA) são especialmente úteis para contaminantes resistentes à biodegradação, como a atrazina, tanto como pré-tratamento antes de um tratamento biológico, como pós-tratamento de efluentes aquosos antes do descarte nos corpos receptores. O que explica a eficiência destas técnicas é a velocidade de oxidação devido à presença de radicais hidroxila, que possuem capacidade de degradar ampla gama de moléculas orgânicas e reagir de 10^6 a 10^{12} mais rapidamente que outros oxidantes, como o ozônio (Domènech *et al.*, 2001). Além disso, esses radicais podem mineralizar parcialmente ou totalmente diversos compostos em CO_2 e água. Também são aplicáveis no tratamento de água contendo contaminantes em concentrações muito baixas, da ordem de ppb (Domènech *et al.*, 2001).

Dentre os POA destaca-se a fotocatalise heterogênea com vantagens como: amplo espectro de compostos orgânicos que podem ser mineralizados, receptores adicionais de elétrons podem não ser necessários, o fotocatalisador pode ser reutilizado e a radiação solar pode ser empregada como fonte de luz para ativar o catalisador (Suri *et al.*, 1993). Esse processo envolve uma reação redox induzida pela radiação na superfície de semicondutores minerais (catalisadores) como, por exemplo, TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , BiO_3 e Fe_2O_3 . Na literatura há relatos de que o catalisador P25 apresenta bons resultados quando utilizado na região do UV para degradação de atrazina. Nesse contexto, justifica-se o estudo da fotocatalise da ATZ utilizando o catalisador TiO_2 P25 na região do UV-Visível.

Este trabalho tem por objetivo estudar a degradação da atrazina com o uso do fotocatalisador TiO_2 (P25) e irradiação proveniente de um simulador solar. Os resultados experimentais são analisados com base em uma equação cinética do tipo Langmuir-Hinshelwood (LH).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi preparada uma solução aquosa de atrazina (Syngenta)(G.T $\geq 92,5$ %) contendo o fotocatalisador TiO_2 AEROXIDE® P25 (Evonick) e água mili-Q. O volume utilizado foi de 2 L. As concentrações de ATZ utilizadas foram de 1; 5; 10; 20 e 30 mg L^{-1} . O catalisador foi utilizado na concentração de 500 mg L^{-1} . Foram realizados cinco experimentos, todos em duplicata. O pH inicial da solução foi ajustado e mantido em 6, por meio de soluções de 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 e NaOH . A suspensão preparada foi sonicada e adicionada ao tanque do reator, onde foi recirculada. Os tempos de sonicação e recirculação foram de 30 min. Nessa fase final, o simulador solar foi ligado para que o espectro de emissão da lâmpada fosse estabilizado. Durante este período de tempo, a suspensão foi saturada com oxigênio (8,5 mg L^{-1}).

Amostras de 9 mL foram retiradas do reator em diferentes tempos e filtradas através de uma membrana de 0,22 μm , para análise do carbono orgânico total (COT) (TOC-L, Shimadzu). As concentrações de ATZ foram medidas através de uma amostra de 1 mL utilizando um cromatógrafo (UFLC, Shimadzu), equipado com uma coluna Phenomenex (C18 de $250 \times 4,60$

milímetros, 5 mm) com o detector UV/VIS - SPD -10A. A absorvância foi medida em 220 nm. A fase móvel utilizada foi acetonitrila e uma mistura de água e ácido acético a 0,2 % (v/v) (50:50) à vazão de 1 mL min⁻¹ em condições isocráticas. Os limites de detecção e de quantificação obtidos a partir da curva de calibração realizada na análise cromatográfica UFLC foram de 0,025 e 0,075 mg L⁻¹, com um tempo de retenção igual a 9 min.

O reator consiste de um coletor parabólico composto (CPC), equipado com um tubo de vidro Duran[®] (28,6 mm de diâmetro interno, espessura de 2,0 mm e 355 mm de comprimento). O coletor foi feito de alumínio polido com as seguintes características: ângulo de incidência, 180°; separação óptica, 1,4 mm; fator de concentração, 1,0; superfície refletora, 0,04 m². O reator possui volume irradiado de 0,23 L e a vazão de recirculação foi mantida constante em 175 L h⁻¹. A Figura 1 mostra esquematicamente o funcionamento do reator com o simulador solar.

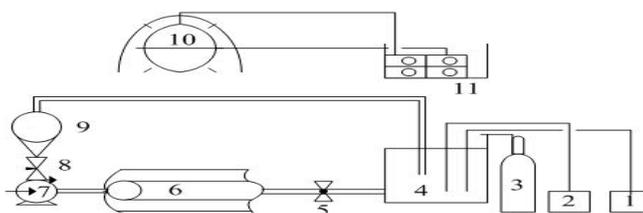


Figura 1 - Esquema simplificado do equipamento experimental. 1 - pH-metro; 2 - medidor de oxigênio dissolvido; 3 - cilindro de oxigênio com 99,8 % de pureza; 4 - tanque de recirculação; 5 - válvula de descarga; 6 - reator tubular com coletor CPC; 7 - bomba centrífuga; 8 - válvula agulha; 9 - rotâmetro; 10 - lâmpada do simulador e 11 - acionamento da lâmpada.

O reator foi irradiado por meio de um simulador solar. Esse simulador possui 4 fontes, que podem fornecer um total de 4000 W de potência (1000 W por fonte) para a lâmpada de arco xenônio utilizada. Porém nesse trabalho, utilizaram-se apenas 2 fontes, gerando um total de 2000 W de potência. A distância entre a lâmpada e o reator foi de 3 m. Durante o período de experimento, o espectro de emissão foi medido usando um espectrorradiômetro (Luzchem SPR-4002). A Figura 2 compara o espectro de irradiância da luz que atinge a superfície do coletor com o padrão do espectro solar ASTM AM 1,5.

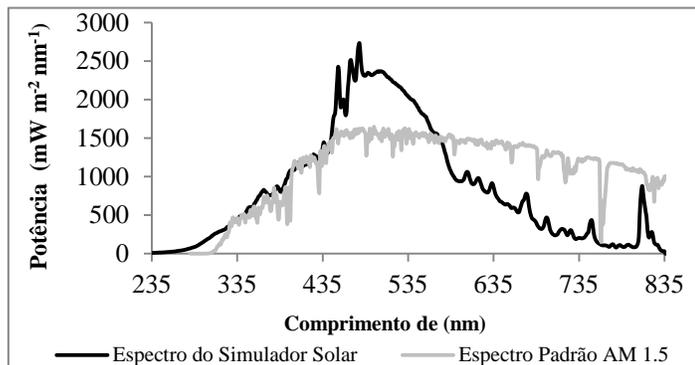


Figura 2 - Espectro de irradiância da lâmpada de arco Xenônio na superfície do coletor e do padrão ASTM AM 1.5.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi realizado um estudo de degradação da atrazina por meio da fotocatalise, mantendo a concentração do catalisador em 500 mg L^{-1} para as cinco concentrações iniciais de ATZ, conforme apresentado na Figura 3.

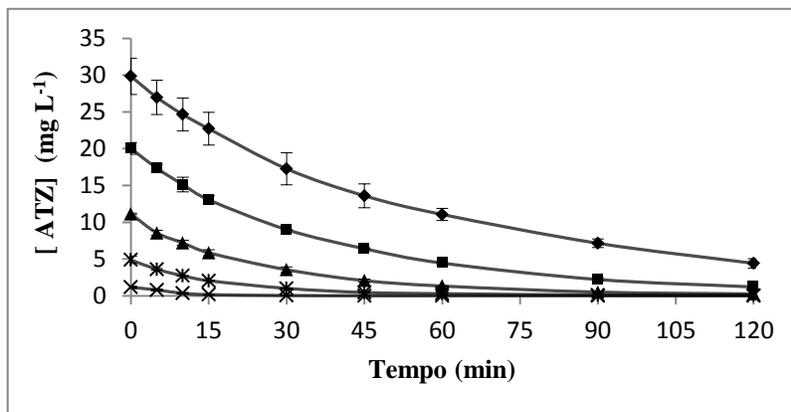


Figura 3 - Evolução da degradação da ATZ para diferentes concentrações iniciais: \times 1 mg L^{-1} ; \ast 5 mg L^{-1} ; \blacktriangle 10 mg L^{-1} ; \blacksquare 20 mg L^{-1} ; e \bullet 30 mg L^{-1} .

Os resultados obtidos mostraram que a fotocatalise heterogênea promoveu significativa remoção de ATZ ao final de 120 minutos de experimento. A degradação do herbicida foi de 100; 98; 98; 93 e 86 %, aproximadamente, para as concentrações iniciais de 1; 5; 10; 20 e 30 mg L^{-1} , respectivamente. Sabe-se que na degradação dos poluentes pode ocorrer a formação de intermediários e/ou a geração de CO_2 e H_2O por meio de sua mineralização. Como mostrado na

Figura 3, menores concentrações de ATZ proporcionaram maiores velocidades de conversão do poluente em intermediários e mineralização. Além disso, foram observados em todos os ensaios degradações superiores a 85%. A formação de intermediários foi identificada na análise cromatográfica, como apresentado na Figura 4.

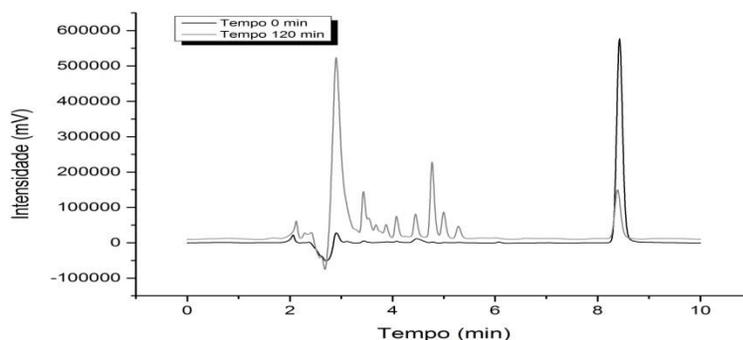


Figura 4 - Cromatograma da degradação da ATZ na concentração de 30 mg L⁻¹.

Foi possível observar a presença de pelo menos cinco compostos formados na quebra parcial da ATZ. Dessa forma, foi necessário realizar uma análise exploratória inicial do cromatograma, com o intuito de identificar os possíveis compostos intermediários observados na Figura 4. Para isso, foi utilizado o espectro de massa proveniente da degradação de 30 mg L⁻¹, como observado na Figura 5.

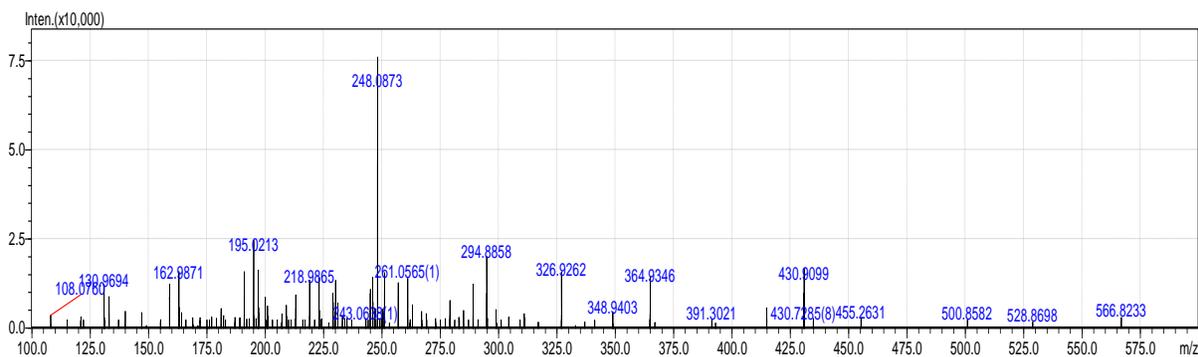


Figura 5 - Espectro de massa resultante da análise do ATZ na concentração de 30 mg L⁻¹ no tempo 120 minutos de experimento.

Foram identificados três prováveis intermediários formados na degradação parcial da ATZ. Os possíveis intermediários são o 2-cloro-4-metiletanolamino-6-isopropilamino-S-triazina (231,59 g mol⁻¹); 2-hidroxi-4-acetamino-6-isopropilamino-S-triazina (230,08 g mol⁻¹); 2-cloro-4-etilamino-6-amino-S-triazina (232,09 g mol⁻¹).

A Figura 6 mostra a evolução da concentração do carbono orgânico total (COT) em função do tempo.

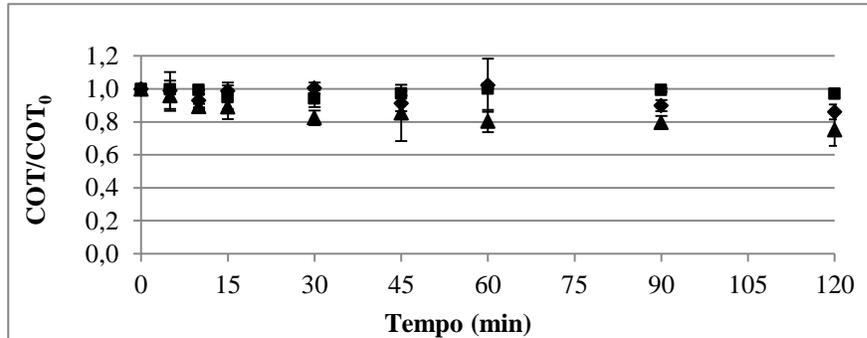


Figura 6 - Evolução da mineralização da ATZ para diferentes concentrações iniciais: \blacklozenge 10 mg L⁻¹; \blacktriangle 20 mg L⁻¹; e \blacksquare 30 mg L⁻¹.

Como mostrado na Figura 6, a mineralização da ATZ em CO₂ e H₂O não foi significativa no decorrer dos experimentos. A baixa mineralização (<30%) está associada à formação de compostos intermediários persistentes. Resultados similares foram observados no trabalho de Minero *et al.* (1996). Além disso, não foi possível apresentar os resultados de TOC resultantes da degradação do ATZ para as concentrações de 1 e 5 mg L⁻¹. As baixas concentrações de carbono que restaram ao final dos experimentos não foram suficientes para atingir o limite de detecção do equipamento TOC-L.

Foi proposto um modelo de degradação da ATZ em função do tempo. Para isso, foram estimados os parâmetros K' e K_{ads} (equação 1) (Galvez *et al.*, 2001). Para um sistema batelada:

$$r = -\frac{dC_{ATZ}}{dt} = Kr\theta x = \frac{K' * C_{ATZ}}{1 + K_{ads} * C_{ATZ}} \quad (1)$$

$$K' = Kr * K_{ads} \quad (2)$$

Em que, Kr: Constante de taxa de reação em min⁻¹;

K_{ads}: Constante de adsorção do reagente nas partículas de TiO₂ em L mg⁻¹;

[C_{ATZ}] concentração de atrazina em mg L⁻¹.

A equação (1) foi integrada analiticamente e a partir dessa, foram estimados os parâmetros Kr e K_{ads}. Por meio do software *Matlab*®, utilizou-se a rotina Quasi-Newton (fminunc). Os valores estimados de Kr e K_{ads} foram de 0,5053 min⁻¹ e 0,0851 L mg⁻¹, respectivamente. A Figura

7 compara valores experimentais e calculados de [ATZ] usando o modelo dado pela equação (1) com os parâmetros estimados, para os experimentos realizados.

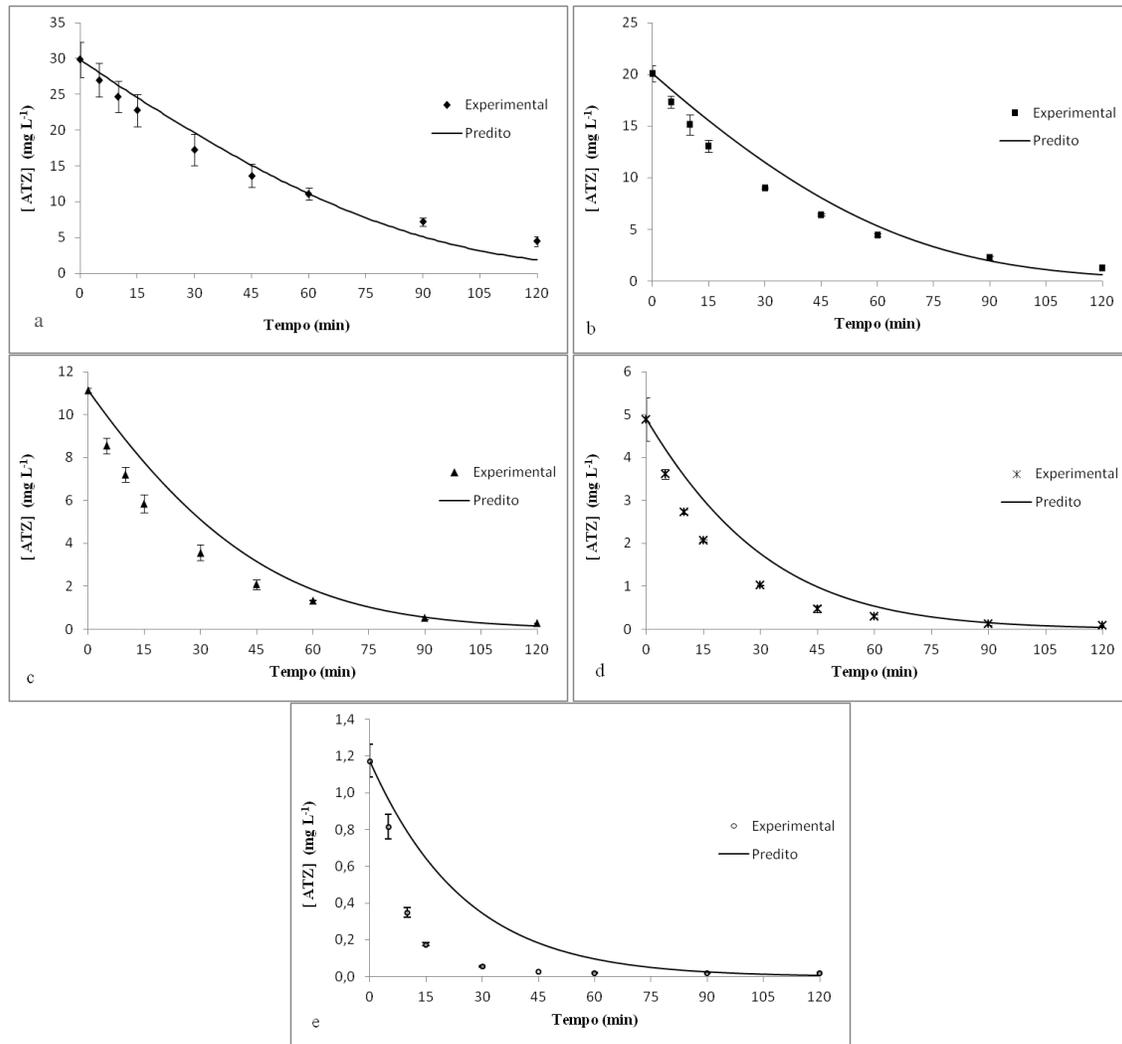


Figura 7 – Variação da concentração da atrazina em função do tempo medido experimentalmente e preditos com base no modelo LH. Concentrações iniciais: (a) 30 mg L⁻¹; (b) 20 mg L⁻¹; (c) 10 mg L⁻¹; (d) 5 mg L⁻¹; (e) 1 mg L⁻¹.

De acordo com a Figura 7, é possível observar que para as maiores concentrações de ATZ (30 e 20 mg L⁻¹), houve melhor ajuste do modelo LH em relação aos dados experimentais durante todo o experimento. Porém, para as demais concentrações (1, 5 e 10 mg L⁻¹), os resultados preditos pelo modelo não foram satisfatórios, particularmente para a menor concentração inicial

estudada. Isso mostra que o modelo ajustado não é adequado para todo o intervalo de concentrações iniciais do herbicida.

4. CONCLUSÃO

Para todas as concentrações iniciais de atrazina (ATZ) empregadas, obtiveram-se remoções na faixa de 85-100% após 120 minutos de tratamento por meio da fotocatalise heterogênea com catalisador TiO₂ P25 em simulador solar. No entanto, a mineralização da ATZ não foi significativa para nenhuma das concentrações verificadas, com valores inferiores a 20% ao final desse tempo. O modelo cinético proposto ajustou-se adequadamente aos dados experimentais, principalmente para as maiores concentrações de ATZ (30 e 20 mg L⁻¹).

5. REFERÊNCIAS

- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. Disponível na internet. URL: <http://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>, acesso em 15/04/2014.
- EGLER, M. *Utilizando a comunidade de macroinvertebrados bentônicos na avaliação da degradação de ecossistemas de rios em áreas agrícolas*. Escola Nacional de Saúde Pública, FIOCRUZ, Dissertação de Mestrado, Rio de Janeiro, 2002.
- GALVEZ, J. B.; RODRIGUEZ, S. M. *Solar detoxification*. UNESCO Publications (Natural Sciences, Basic and Engineering Sciences), 2001.
- MINERO, C.; PELIZZETTI, E.; MALATO, S.; BLANCO, J. Large solar plant photocatalytic water decontamination: degradation of atrazine. *Solar Energy*, v. 56, n. 5, p. 411-419, 1996.
- SURI, R. P. S. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. *Water Environmental Research*, v.65, n.5, p. 665-673, 1993.
- TRAGHETTA, D. G.; VAZ, C. M. P.; MACHADO, S. A. S. Mecanismos de sorção da atrazina em solos: estudos espectroscópicos e polarográficos. *Comunicado Técnico EMBRAPA*. n. 14, p.1-7, 1996.
- UNIÃO EUROPÉIA, *Decision N°. 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending*, Directive 2000/60/EC, Off. J. Eur. Commun. (December 15, 2001) 331/1, 2001.