DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA VIA SISTEMA FOTO-FENTON (LED- VISÍVEL)

Evelin Aparecida Bogo (PIBIC/Fundação Araucária/UEPG), Elaine Regina Lopes Tiburtius (Orientador), e-mail: erltiburtius@gmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química / Setor de Ciências Exatas e Naturais

Química, Química Analítica, Química Ambiental

Palavras-chave: Atrazina, Reagente de Fenton, lâmpada de LED.

Resumo

Pesticidas são encontrados em águas subterrâneas e superficiais em níveis que excede a 0,003 mg L^{-1}. A atrazina é um herbicida da família das triazinas é bastante utilizada em todo mundo. Dificuldades têm sido encontradas na remoção de contaminantes durante o tratamento de águas residuárias. Desta forma, o processo foto-Fenton vem sendo estudado e apresenta uma série de vantagens quando comparado a outros sistemas. Assim, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do processo foto-Fenton utilizando luz artificial (lâmpada de LED/VIS) para degradação de atrazina em solução aquosa (30 mg L^{-1}). Os principais resultados mostraram que o processo é bastante eficiente com taxas de degradação maior que 95% em apenas 60 minutos de reação.

Introdução

Entre os componentes químicos sintéticos mais importantes temos os pesticidas, sua importância vem da resistência à biodegradação e a detecção no meio ambiente devido a sua grande aplicação na agricultura. A grande aplicação na agricultura tem levado a contaminação dos recursos hídricos (integradores dos processos biogeoquímicos), que podem ser divididos em superficiais ou subterrâneos. Classificados como micropoluentes, os herbicidas são compostos orgânicos, que controlam as ervas daninhas na agricultura, esses compostos são quimicamente sintetizados e aplicados diretamente no solo. Foram realizados estudos para avaliar o comportamento da atrazina em solos, que teve como objetivo esclarecer relações existentes nos sistemas solo-herbicida. Os resultados mostraram que absorção do herbicida atrazina é proporcional á quantidade de matéria orgânica e o teor de umidade desses solos.[1] Sendo assim, a atrazina (2-cloro-4-etilenodiamino-6-isopropilamino-striazina) é um herbicida seletivo e sistêmico, solúvel em alguns solventes orgânicos como benzeno, éter, acetona, etanol, clorofórmio e acetato de etila, e utilizado no controle pré-emergente e pós-emergente de ervas de folhas largas. [2] A detecção da atrazina e de seus metabólitos em águas tem levado a pesquisas de métodos eficientes para a degradação destes compostos. Dentre os processos, podemos destacar os processos oxidativos avançados. A principal característica é a geração do radical hidroxila ($HO^{\cdot}$), principal agente oxidante. O sistema foto-Fenton se destaca pela simplicidade operacional e baixo custo. Além disso, o seu caráter homogêneo, não exige equipamentos especiais na aplicação do processo e pode ser utilizada a irradiação ultravioleta e visível. Este processo utiliza íons de Fe^{2+} para catalisar a decomposição do H_2O_2, a reação (Equação 1).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\bullet + OH^- \quad (1)$$

$$2\ Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 2\ H_2O \quad (2)$$

$$Fe^{3+} + H_2O + h\upsilon \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO\bullet \quad (3)$$

A utilização da radiação artificial (Equação 3) aumenta significativamente a eficiência do processo. Normalmente, a lâmpada utilizada é uma lâmpada de vapor de mercúrio que tem como principais desvantagens a necessidade de descarte adequado por causa do mercúrio e o custo de energia requerido. Uma alternativa de fonte de energia é a utilização de lâmpadas de LED que consomem menos energia elétrica e tem maior durabilidade. Dentro deste contexto, o principal objetivo deste trabalho foi a avaliação da capacidade do processo foto-Fenton utilizando LED/VIS na degradação da atrazina em solução aquosa.

Materiais e Métodos

Os principais reagentes utilizados foram atrazina (Sigma Aldrich), sais, ácidos e bases de grau analítico. A determinação da atrazina foi realizada utilizando um cromatógrafo líquido da Shimadzu com detector de arranjo de diodos, utilizando uma de coluna C18 (150x4,6mm) de 5µm de diâmetro. A separação cromatográfica foi isocrática utilizando para a fase móvel uma mistura de acetronitrila e água (60:40), fluxo de injeção de 0,8 mL min^{-1}, temperatura de 40^{o}C e volume de injeção de 20 µL. Os estudos de degradação foram realizados utilizando reator convencional de bancada de capacidade de 250 mL e uma lâmpada de LED/VIS de 50 W (4500 lumens) colocada a 3 cm acima do reator. Para interromper a reação de Fenton foi utilizado bissulfito de sódio (Vetec).

Resultados e Discussão

Inicialmente estabeleceu-se a rotina analítica para a determinação da atrazina. As condições de análise foram realizadas de acordo com a literatura[3]. A partir dos ensaios iniciais foi possível obter um pico cromatográfico simétrico e bem resolvido o qual possibilita a quantificação da atrazina em solução aquosa na faixa de 1 a 30 mg L^{-1}. Os principais parâmetros avaliados foram o coeficiente de correlação linear, precisão e exatidão. Os valores obtidos do estudo de validação foram de R^2=0,9978, precisão 6% e exatidão (93-103%) e estes valores estão de acordo com os recomendados pelo INMETRO. Após estabelecido da rotina analítica para a determinação da atrazina em solução aquosa, foram realizados estudos preliminares para avaliar a potencialidade do sistema de degradação da atrazina. Os resultados mostraram significativa remoção da concentração da atrazina (ATZ). Nos primeiros 5 minutos de reação há uma rápida diminuição na concentração da atrazina, ou seja, aproximadamente 50%. Por outro lado, em tempos maiores de reação (60 minutos) o máximo de remoção foi cerca de 60%. Estes estudos preliminares indicaram que as lâmpadas de LED podem ser uma fonte de radiação efetiva para o sistema foto-Fenton. Chan e Chu[4] estudando a cinética de degradação da atrazina via processo Fenton encontraram que a taxa de remoção é dependente da concentração de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos. A otimização do processo é essencial para obter taxas altas de degradação. Assim, em condições otimizadas, resultados ainda melhores poderiam ser obtidos. Desta forma, a otimização do processo de degradação foi realizada utilizando planejamento fatorial de experimentos. As variáveis avaliadas foram concentração de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio e utilização de refletor.

Os resultados do planejamento estão resumidos na Tabela 1. A resposta foi obtida avaliando a redução da concentração da atrazina após 30 minutos de reação. Observa-se que o melhor resultado foi nas condições de operação do ensaio 8, nível alto, com uma degradação maior a 95% (Ensaio 8).

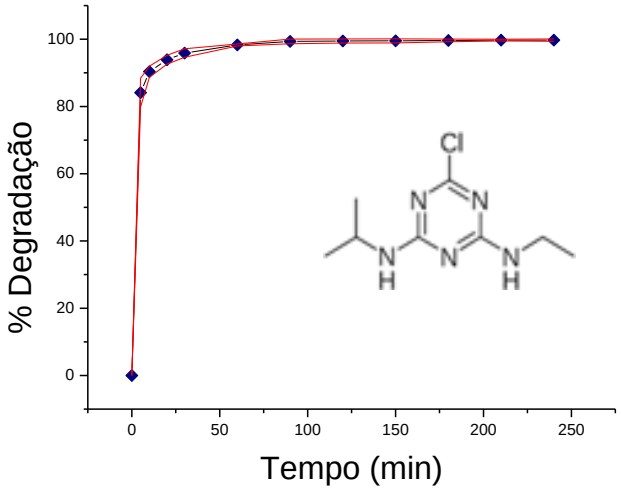
Tabela 1. Resultados do planejamento de experimentos 2^3 para o processo de degradação foto-Fenton.

Ensaio	CF* (ppm)	CH** (ppm)	Refletor	%Degradação
1	10	100	Sem	69,19
2	30	100	Sem	94,11
3	10	300	Sem	80,01
4	30	300	Sem	98,94
5	10	100	Com	83,43
6	10	300	Com	93,05
7	30	100	Com	98,19
8	**30**	**300**	**Com**	**99,33**
9	10	100	Sem	70,37
10	30	100	Sem	94,05
11	10	300	Sem	79,9
12	30	300	Sem	98,09
13	10	100	Com	82,54
14	10	300	Com	92,9
15	30	100	Com	98,19
16	30	300	Com	99,28

*CF=Concentração Ferro **CH=Concentração peroxido de hidrogênio

Utilizando as condições otimizadas a eficiência da degradação da atrazina foi avaliada até o tempo de 240 min. A Figura 1 mostra a porcentagem de degradação da atrazina via processo foto-Fenton. É possível observar que a concentração da atrazina reduz significativamente após 10 min de tratamento e em 60 minutos foi quase que totalmente degradada. Estes resultados mostram que o sistema foto-Fenton utilizando LED/VIS é bastante eficiente. É importante destacar que as principais vantagens das lâmpadas de LED (ultravioleta ou visível) são a robustez, segurança, não tóxicas, ambientalmente corretas e com tempo de vida longo até 100000 horas, em contrapartida, as lâmpadas convencionais de vapor de mercúrio que contém mercúrio necessitam descarte adequado e possuem tempo de vida curto cerca de 100-1000h[2].

Figura 1. Estudo de degradação da atrazina utilizando o processo foto-Fenton (LED) Condições de reação: Fe^{2+}:30mg L^{-1}; H_2O_2:300mg L^{-1}; pH:3; Atrazina:30mg L^{-1}; volume tratado:250mL.



Conclusões

Os resultados obtidos até o momento demonstram que é possível quantificar a atrazina em solução aquosa na faixa de concentração de 1 a 30 mg L^{-1} com confiabilidade. A otimização do sistema via planejamento fatorial de experimentos permitiu obter alta porcentagem de degradação da atrazina. Além disso, os estudos de degradação mostraram que o sistema é bastante eficiente com taxas de remoção de praticamente 100% após 240 minutos de reação. Além disso, uso de lâmpadas de LED/VIS reduz os custos do tratamento via processo foto-Fenton e substitui lâmpadas convencionais por lâmpadas mais ambientalmente corretas.

Agradecimentos

GDMIT, PET, C-LABMU, UEPG.

Referências

[1] COUTINHO, C.F.B. et al. **Pesticidas: Mecanismo de ação, degradação e toxidez. Pesticidas: r.ecotoxicol. e meio ambiente**. v. 15, p. 65-72, 2005.

[2]PUPO NOGUEIRA,Raquel F. et al. **FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON.** Quim. Nova, Vol. 30, No. 2, 400-408, 2007.

[3] JACOMINI, A.; BONATO, S.; EUSTÁQUIO, W. HPLC **Method for the analysis of Atrazine in Freshwater Bivalves. Jornal of Liquid chromatograph & related Technologies**, v. 26, p. 1885-1894, 2003.

[4] CHAN, K. H; CHU, W. **Chemosphere,** 2003,51, 311.