

## ESTUDO DA AVALIAÇÃO DA DEGRADAGAÇÃO DE ATRAZINA POR FOTO-PEROXIDAÇÃO (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) EM pH LIVRE

Ádila de Oliveira Sampaio Dantas<sup>1</sup>

Amanda Carmelo da Rocha<sup>2</sup>

Patrícia Angélica Vieira<sup>3</sup>

### Reaproveitamento, Reutilização e Tratamento de Resíduos

#### *Resumo*

A atrazina é um herbicida amplamente utilizado no mercado agrícola brasileiro. Estudos revelam seu alto potencial de toxicidade à saúde humana e meio ambiente, encontrando-se na lista de poluentes orgânicos persistentes/emergentes. Os processos oxidativos avançados se mostram como uma alternativa viável de tratamento da atrazina devido ao seu alto poder de transformação de moléculas complexas em substâncias simples e de menor toxicidade. Esse trabalho teve como objetivo avaliar a remoção de atrazina empregando peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) em duas concentrações (60 e 300 mgL<sup>-1</sup>) sob à ausência/incidência de luz UV; e apenas a ação incidente de UV sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para o desenvolvimento dos experimentos foi montado um aparato experimental com reator encamisado e agitação magnética conectado ao banho termostatizado. Nos experimentos com radiação UV, essa forma de radiação foi gerada a partir de lâmpadas de 150 W mistas de multi vapor metálico. O conjunto reator encamisado e lâmpada foi colocado dentro de uma caixa construída para evitar o máximo a perda da incidência da radiação nos experimentos. Os resultados mostraram que o processo de peroxidação à 300 mgL<sup>-1</sup> foi o mais eficaz, removendo 100% da concentração de ATZ inicial. No entanto, a foto-peroxidação também alcançou uma degradação considerável, de 98%, sendo a mais indicada pela formação de subprodutos menos tóxicos através da ação da luz UV.

Palavras-chave: Processo Oxidativo Avançado; Luz Ultra-Violeta; Atrazina

<sup>1</sup>Aluna de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia (UFU) – Faculdade de Engenharia Química, [adilas.dantas@gmail.com](mailto:adilas.dantas@gmail.com).

<sup>2</sup> Aluna de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia (UFU) – Faculdade de Engenharia Química, [amandaequfu@gmail.com](mailto:amandaequfu@gmail.com).

<sup>3</sup> Profa. Dra. Universidade Federal de Uberlândia (UFU) – Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, [patriciavieira@ufu.br](mailto:patriciavieira@ufu.br).

## INTRODUÇÃO

A atrazina (ATZ) é um herbicida sintético disponível no mercado há mais de 50 anos e, devido ao uso generalizado em diversas atividades agrícolas, é frequentemente detectada no solo, em águas superficiais e subterrâneas (DERAKHSHAN *et al.*, 2018; KOMTCHOU *et al.*, 2020).

No Brasil, foi estabelecido o limite residual máximo de  $2 \mu\text{g.L}^{-1}$  de ATZ para água doce, considerando o uso da água para consumo humano e proteção da vida aquática (CONAMA, 2005), pois a ATZ é uma substância considerada tóxica à fauna (KOMTCHOU *et al.*, 2020) e possivelmente cancerígena aos humanos (Grupo 2B), além de ser um poluente orgânico persistente (POP).

Para remediar esse agravante, na última década, tem havido um interesse crescente em encontrar novas tecnologias para remover ATZ da água (KOMTCHOU *et al.*, 2020), e uma das principais aplicações dos processos oxidativos avançados (POAs) que consiste em uma tecnologia que pode atuar na degradação de compostos nocivos provenientes da atividade agrícola. Portanto, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do POA foto-peroxidação (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) na degradação de ATZ em meio aquoso e sem ajuste de pH.

## METODOLOGIA

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizada ATZ (99% de pureza) e ATZ (98% de pureza) Sigma Aldrich, acetonitrila, acetato de amônio, bissulfito de sódio e peróxido de hidrogênio (30%, v/v). As soluções de ATZ foram preparadas à uma concentração de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  em água deionizada padrão *Milli-Q* para os testes à pH livre. Trabalhou-se com um volume determinado de 260 mL para as soluções de ATZ.

Para o tratamento com POA foram selecionadas duas concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (300 e  $60 \text{ mgL}^{-1}$ ) sendo utilizadas cada concentração para os seguintes experimentos: 1) usando apenas o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (E1), 2) combinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + ação da luz UV (E2), e 3) empregando apenas a incidência da luz UV (E3). Os experimentos foram conduzidos em aparato experimental com reator encamisado com agitação magnética conectado ao banho termostatizado para

controle de temperatura a 25°C acondicionado em caixa construída para acoplar a lâmpada UV. A radiação UV foi gerada a partir de lâmpadas AVANT MVM 150 W mistas de multi vapor metálico. Os experimentos foram conduzidos por 1h, com coleta de amostras para os tempos pré-determinados de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 min.

O pH foi medido com o auxílio de um pHmetro de bancada GEHAKA PG2000 antes após cada experimento (E1 a E3). Para verificar a incidência de luz UV nos experimentos (E2 e E3) utilizou-se o radiômetro SOLAR light PMA2100, que mediu a quantidade de UV incidente na unidade de medida  $\text{mWcm}^{-2}$ . A concentração de ATZ pôde ser quantificada e acompanhada através de HPLC Shimadzu LC20AT Prominence equipado com detector de UV e aparelhado com coluna C-18 VP-ODS (5  $\mu\text{m}$ , 250 x 4,6 mm). Para fase móvel utilizou-se 60% de acetato de amônio (0,1 mM) e 40% de acetonitrila (GARRIDO-RAMÍREZ *et al.*, 2013). A injeção foi realizada com vazão de 1  $\text{mLmin}^{-1}$  e 30 °C e comprimento de onda de 220 nm. Alíquotas retiradas dos experimentos para análise no HPLC foi de 1 mL previamente filtradas em filtrilo 13 mm poro 0,45  $\mu\text{m}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A incidência de luz ultravioleta média obtida nos processos UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi de 0,082  $\text{mWcm}^{-2}$ . O pH médio da solução aquosa de ATZ (20  $\text{mgL}^{-1}$ ) foi de 8,78, identificada com caráter alcalino. O pH final médio, após realizados os referidos POAs: fotólise (UV), peroxidação (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e foto-peroxidação (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), foi de 7,56. O pH próximo a neutralidade ao fim dos POAs pode estar aliado ao caráter ácido do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e/ou decomposição da ATZ em compostos fracamente ácidos (CHOI *et al.*, 2013).

Na Figura 2 são apresentadas o comportamento de degradação de ATZ durante os POAs em função do tempo.

Ao analisar a Figura 2 pode-se verificar que a remoção de ATZ atingida aplicando UV foi de 33,6% após 60 min, considerada baixa quando comparada aos experimentos com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que obtiveram em média 93% de eficiência. Este comportamento está de acordo com o descrito por Khan *et al.* (2014), que verificou em seu estudo da degradação de ATZ por fotólise direta que promoveu baixos valores quânticos acarretando a investigação de métodos de remoção mais eficazes combinados com UV. Verifica-se ainda

por meio da Figura 2, que nos experimentos com peroxidação e foto-peroxidação à 300 mgL<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> resultaram em degradação maior que 95% de ATZ. O resultado mais satisfatório ocorreu na ausência de UV, com remoção de 100% de ATZ. Nesse caso, a presença/ausência de UV na peroxidação não influenciou fortemente, resultando em remoções de ATZ muito próximas. A mudança de concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (60 e 300 mgL<sup>-1</sup>) também não provocou variação considerável na taxa de degradação.

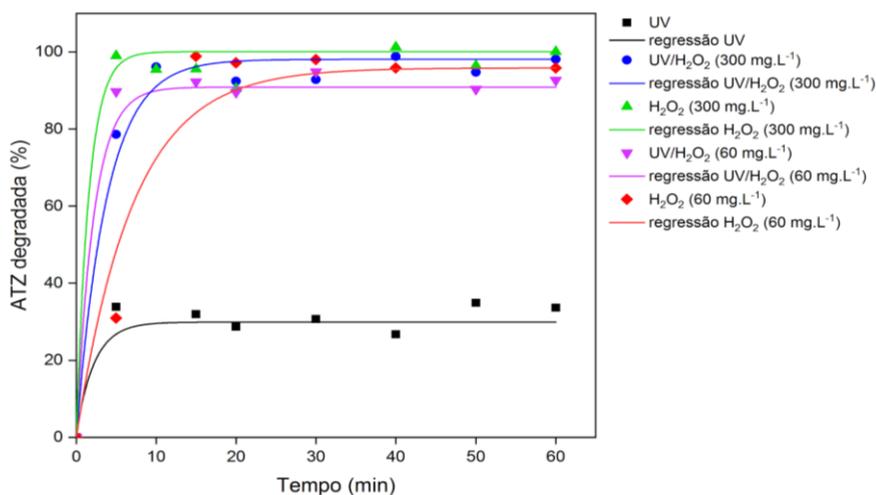


Figura 2 – Redução de ATZ ao longo do tempo durante a aplicação dos POAs e regressão não linear ajustada com aumento exponencial ao máximo:  $f = a + b \times \exp(-k \times x)$ .

O comportamento gráfico (Figura 2), mostram que os resultados dos POAs em função do tempo conferem a estabilização na degradação de ATZ antes de 30 minutos de operação dos ensaios. Isto mostra, a vantagem da aplicação de POAs com elevada remoção em baixos tempos de processo. Apesar desta rapidez e eficiência, muitas vezes, não confere a diminuição da toxicidade final devido a possível geração de subprodutos, que possam ser tão tóxicos quanto a molécula original contaminante. Segundo Choi *et al.* (2013) a ATZ se degrada em compostos intermediários tóxicos e estáveis a luz UV como a hidroxiatrazina. Portanto, processos combinados como UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tendem a ser mais eficientes e acelerar a remoção de ATZ, além de diminuir a toxicidade com a identificação de menos subprodutos (CHOI *et al.*, 2013; KHAN *et al.*, 2014). Uma avaliação mais profunda dos subprodutos gerados deve ser realizada para verificar o nível de toxicidade final. Este estudo inicial foi importante para avaliar o efeito dos principais POAs aplicados para tratar ATZ e nortear o aprofundamento da análise do efeito do pH, bem como a avaliação da presença de possíveis

subprodutos oriundos da remoção de ATZ.

## CONCLUSÕES

O processo de fotólise foi o menos eficiente na degradação de ATZ. Em contrapartida, os POAs de peroxidação e foto-peroxidação foram bastante satisfatórios, resultando em remoções superiores a 95% em torno de 30 minutos de processo.

## AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao Programa de Pós-Graduação da FEQ/UFU pela infraestrutura disponibilizada e à CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- CHOI, H.j.; KIM, D.; LEE, T.j.. Photochemical degradation of atrazine in UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: pathways and toxic effects of products. **Journal of Environmental Science and health. Part. B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 48, p. 927-934, 2013.
- CONAMA. Resolução n° 357, de 17 de março de 2005. **Conselho Nacional do Meio Ambiente, Brasil**. mar. 2005.
- DERAKHSHA, Z.; MAHVI, A.h.; GHANEIAN, M.t.; MAZLOOMI, S.m.; FARAMARZIAN, M.; DEHGHANI, M.; FALLAHZADEH, H.; YOUSEFINEJAD, S.; BERIZI, E.; EHRAMPOUSH, M.h.; BAHRAMI, S.. Simultaneous removal of atrazine and organic matter from wastewater using anaerobic moving bed biofilm reactor: A performance analysis. **Journal of Environmental Management**, v. 209, p. 515-524, mar. 2018.
- GARRIDO-RAMÍREZ, E.g.; MORA, M.l.; MARCO, J.f.; URETA-ZAÑARTU, M.s.. Characterization of nanostructured allophane clays and their use as support of iron species in a heterogeneous electro-Fenton system. **Applied Clay Science**, v. 86, p. 153-161, dez. 2013.
- KHAN, J. A., HE, X., SHAH, N. S., KHAN, H. M., HAPESHI, E., FATTA-KASSINOS, D., & DIONYSIOU, D. D. Kinetic and mechanism investigation on the photochemical degradation of atrazine with activated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> and HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 393–403, 2014.
- KOMTCHOU, S.; DELEGAN, N.; DIRANY, A.; DROGUI, P.; ROBERT, D.; EL KHAKANI, M.a.. Photo-electrocatalytic oxidation of atrazine using sputtered deposited TiO<sub>2</sub>: WN photoanodes under UV/visible light. **Catalysis Today**, v. 340, p. 323-333, jan. 2020.