

IV-013 – EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO NA DEGRADAÇÃO DOS HERBICIDAS ATRAZINA E PARAQUAT

Rafaela C. Landeiro da Silva Rodrigues⁽¹⁾

Bacharel em Química Industrial pela Universidade Severino Sombra (USS). Doutora em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). Professora na Universidade Estácio de Sá (UNESA – Campus Niterói).

Endereço⁽¹⁾: Rua Eduardo Luiz Gomes, 134 – Morro do Estado - Niterói - RJ - CEP: 24020-340 - Brasil - Tel: (21) 3254-0352 - e-mail: rafaelalandeiro@gmail.com

RESUMO

O aumento da população mundial e a demanda crescente de alimentos têm motivado o uso de grandes quantidades de agrotóxicos nas plantações para prevenir e combater pragas e assegurar maior produtividade. Por outro lado, preocupações sobre os impactos potenciais dos agrotóxicos na saúde humana têm se mostrado presentes, já que o uso extensivo dessas substâncias leva à sua presença, juntamente com seus metabólitos, nos corpos d'água naturais. A atrazina e o paraquat são herbicidas de uso extensivo na agricultura brasileira, principalmente em culturas de milho, cana-de-açúcar, arroz, café, soja, entre outras, foram selecionados para estudo, visto que o potencial cancerígeno dos pesticidas clorados e fosforados é extremamente elevado. Neste trabalho, o processo de oxidação pelo ozônio foi utilizado para degradar a atrazina e o paraquat em solução aquosa sob diferentes condições de pH. Foram estudados os aspectos cinéticos da reação entre o ozônio e a atrazina. Verificou-se que o processo se desenvolve principalmente através de reação radicalar, mesmo em meio reacional ácido. A constante cinética da reação direta entre o ozônio e atrazina foi $26,40 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Após 10 minutos de ozonização, a degradação em meio reacional ácido do herbicida atrazina mostrou-se mais eficiente quando comparada à do herbicida paraquat, 65% e 51%, respectivamente. Pode-se observar que a degradação dos herbicidas aumenta à medida que se eleva o pH do meio reacional.

PALAVRAS-CHAVE: Ozonização, Atrazina, Paraquat, Cinética.

INTRODUÇÃO

No Brasil as atividades agrícolas apresentam elevado potencial de contaminação dos recursos hídricos, em especial pelo uso de agrotóxicos (LIMA, 2017).

Nas últimas duas décadas o interesse e a preocupação mundial com a ocorrência de agrotóxicos nos ecossistemas aquáticos têm aumentado como pode ser verificado pelo número de publicações científicas. Diversos trabalhos demonstram que os agrotóxicos e seus produtos de degradação podem alcançar as águas de superfície e subterrâneas por diferentes rotas, em diferentes circunstâncias, podendo ser agrupadas e caracterizadas como fontes de poluição pontual ou difusa (CARTER, 2000).

No Brasil, após dez anos da liberação de plantios transgênicos, verifica-se aumento de 147% no consumo de agrotóxicos. No ano de 2014 foram comercializadas aproximadamente 508 mil toneladas de princípios ativos (IBAMA, 2017).

Agrotóxicos são substâncias ou misturas de substâncias químicas empregadas para a destruição ou repelir, direta ou indiretamente, qualquer tipo de agente patogênico que apresente efeitos nocivos a plantas e animais, incluindo-se os seres humanos (JARDIM, et al., 2007).

Visto que o aparecimento de agrotóxicos nas águas constitui um problema cada vez mais atual é necessário desenvolver tecnologias que promovam a fácil degradação desses poluentes orgânicos. Um modo promissor para a degradação de pesticidas é a utilização de processos oxidativos avançados. O ozônio é um excelente agente oxidante e tem se tornado atrativo devido ao barateamento de seus custos de geração (KUNZ et al., 1998).

A atrazina e o paraquat são herbicidas de uso extensivo na agricultura brasileira, principalmente em culturas de milho, cana-de-açúcar, soja, fumo, algodão, café, maçã, feijão, arroz, uva, abacaxi. Estes herbicidas frequentemente são encontrados nas águas subterrâneas em muitos países e foram selecionados para o estudo, visto que o potencial cancerígeno dos pesticidas clorados e fosforados é extremamente elevado. Além disso, estes compostos podem ser capazes de interferir na capacidade reprodutiva de animais, uma vez que alguns deles provocaram, comprovadamente, alterações endócrinas em ratos (JARDIM et al., 2007).

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da degradação dos pesticidas atrazina e paraquat utilizando o ozônio como agente oxidante em diferentes valores de pH.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para realizar o contato da corrente gasosa e líquida foi utilizado um reator de vidro de forma tubular, com diâmetro de 4 cm, altura 32 cm e capacidade de 400 mL de amostra. Empregou-se apenas 75% do volume total, para garantir uma melhor eficiência do sistema, impedindo também que houvesse problemas de perda de material contido no reator devido à agitação do sistema durante a injeção do gás.

O ozônio foi produzido a partir de um gerador de ozônio da Ozontechnik, modelo Ozonic Medic AA, utilizando O₂ comercial com grau de pureza de 99,5%, como gás de alimentação.

O pH da solução no reator foi monitorado por um pH-metro da marca Analyser, modelo 300M. A vazão de oxigênio foi regulada por um rotâmetro da marca Dwyer, com uma temperatura de 25°C.

O efluente sintético foi preparado com adição de 10 mL de solução de 0,3 g.L⁻¹ de herbicida (atrazina ou paraquat), preparada a partir do produto comercial.

Em cada ensaio, um volume pré-estabelecido de água destilada e deionizada foi saturado com ozônio em fluxo contínuo por 20 minutos, com a finalidade de garantir uma vazão máxima de ozônio dissolvido. Soluções de ácido sulfúrico 0,06 mol.L⁻¹ ou hidróxido de sódio 0,01 mol.L⁻¹ foram adicionadas à solução para ajustes do valor do pH.

O ozônio dissolvido em solução aquosa foi analisado utilizando fotômetro (Hanna Instruments, modelo HI 83099) com o kit nº 93757-1.

A atrazina foi analisada por HPLC (Perkin Elmer Series 200) com detector UV/VIS e o paraquat foi analisado por espectrofotometria (CELM modelo E-225D).

Durante os experimentos de ozonização, estabeleceu-se para cada herbicida, três valores de pH, como mostra a tabela 1.

Tabela 1: Condições dos ensaios experimentais

HERBICIDA	VAZÃO DE O ₂ (L.h ⁻¹)	pH
Atrazina	12	2,8
		6,3
		10,3
Paraquat	9	3,7
		6,8
		12,5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados para degradação dos herbicidas atrazina e paraquat, após 10 minutos de ozonização, são apresentados na tabela 2. Observa-se que a eficiência na degradação da atrazina pelo ozônio, em meio reacional ácido, é maior quando comparada com a ozonização do paraquat. Já em meio reacional básico a eficiência na degradação dos herbicidas é aproximadamente a mesma.

Tabela 2: Degradação dos herbicidas atrazina e paraquat em 10 minutos de ozonização, 100 rpm de agitação.

HERBICIDA	VAZÃO DE O ₂ (L.h ⁻¹)	pH	DEGRADAÇÃO (%)
Atrazina	12	2,8	65
		6,3	80
		10,3	97
Paraquat	9	3,7	51
		6,8	79
		12,5	99

O ozônio em meio reacional ácido tende a reagir via mecanismo direto (ataque do ozônio molecular ao composto orgânico). Nestas condições, a degradação do composto orgânico costuma ser menos eficiente.

Por outro lado, em meio reacional básico, o ozônio pode interagir com íons hidroxila, levando a formação de espécies radicalares, principalmente o radical hidroxila. O mecanismo de ozonização indireto, via radical hidroxila, é em geral mais eficiente na oxidação de compostos orgânicos, como pode ser observado na Tabela 2 e nas figuras 1 e 2.

O efeito do pH, do meio reacional sobre a eficiência da ozonização da atrazina e do paraquat, é apresentado nas figuras 1 e 2, respectivamente. Através da análise dos resultados, pode-se observar que a degradação dos herbicidas aumenta à medida que se eleva o pH do meio, como descrito em BELTRÁN, GARCIA-ARAYA, ACEDO, 1994 I.

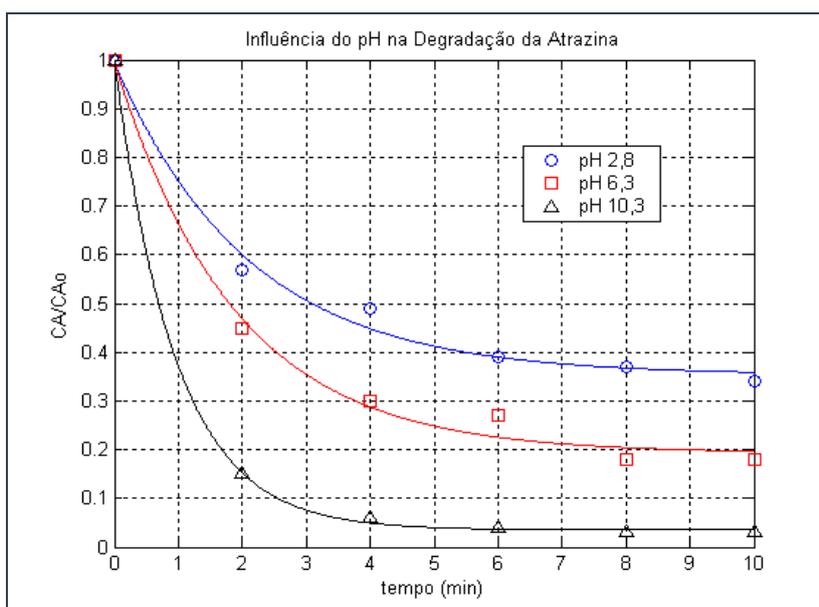


Figura 1: Influência do pH na degradação da atrazina (T=25°C; vazão de O₂ = 12 L.h⁻¹; 100 rpm)

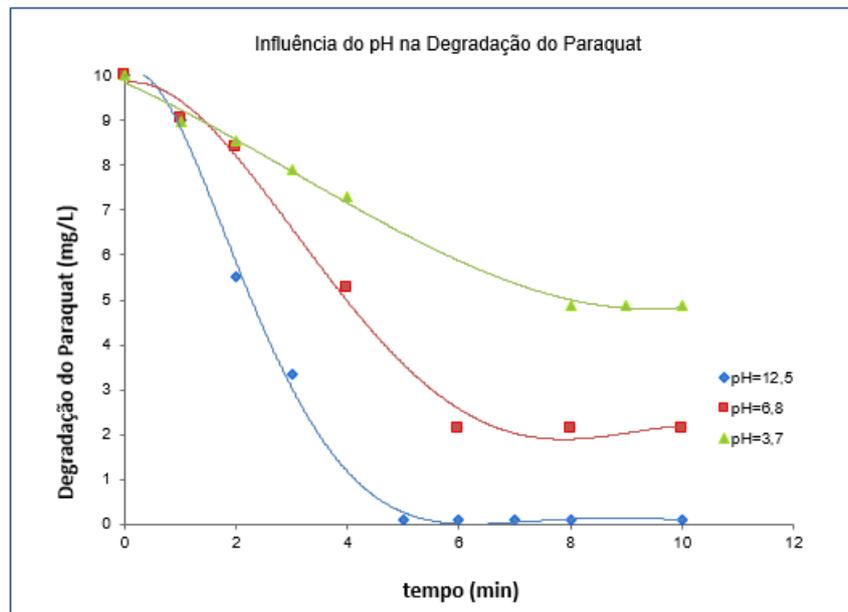


Figura 2: Influência do pH na degradação do paraquat ($T=25^{\circ}\text{C}$; vazão de $\text{O}_2 = 9 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$; 100 rpm).

A degradação da atrazina via ozonização direta é um processo complexo onde ocorre a reação de degradação da atrazina concomitantemente com aquela de decomposição do ozônio dissolvido devido a sua instabilidade, em meio aquoso, frente ao íon hidroxila. Devido a esta reação de decomposição do ozônio dissolvido no meio aquoso, a atrazina sofre degradação via dois processos: ataque direto do ozônio molecular e ataque do radical hidroxila gerado no meio aquoso devido à decomposição do ozônio.

Contudo, a taxa da reação de decomposição do ozônio é dependente do pH. Para meios reacionais ácidos, a taxa de decomposição do ozônio é muito pequena, logo a sinergia entre os mecanismos é muito pequena também, podendo a rota de ataque via radical hidroxila ser negligenciada na proposição de mecanismo de reação. Com base neste fato, o mecanismo de reação proposto para a degradação da atrazina considerou-se somente a ozonização direta, visto que os ensaios foram realizados em meio reacional ácido e, na presença de 0,01 M de t-butanol. O t-butanol diminui a ação dos radicais hidroxila, reagindo rapidamente com estes (HOIGNÉ e BADER, 1983).

Não sendo consideradas reações dos intermediários ou dos subprodutos da ozonização da atrazina, todo ozônio disponível será para a ozonização da atrazina. Sob estas condições a taxa de degradação é simplificada conforme a equação 1.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_{\text{O}_3} C_A C_{\text{O}_3} \quad \text{equação (1)}$$

Sendo C_A a concentração da atrazina, t é o tempo de reação, k_{O_3} é a constante para a reação direta entre o ozônio e a atrazina e C_{O_3} é a concentração de ozônio dissolvido.

Segundo BELTRÁN, GARCIA-ARAYA, ACEDO (1994 I), outra característica da ozonização é que a concentração de ozônio alcança um valor máximo e estacionário. Se a equação 1 é aplicada no tempo de reação igual ou maior que o necessário para o ozônio alcançar sua concentração estacionária, então a ozonização da atrazina segue uma reação cinética de pseudo-primeira ordem, representada pela equação 2:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k'_{\text{O}_3} C_A \quad \text{equação (2)}$$

Onde a constante cinética k'_{O_3} é dada pela equação 3:

$$k'_{\text{O}_3} = k_{\text{O}_3} C_{\text{O}_3}^{\text{sat}} \quad \text{equação (3)}$$

A solução para a equação 2 é representada pela equação 4:

$$C_A = C_{A0} e^{-k'_{O_3} t} \quad \text{equação (4)}$$

Onde: C_{A0} é o valor da concentração inicial da atrazina.

A curva ajustada da concentração da atrazina para as condições operacionais testadas é apresentada na figura 3. Como pode ser observado na figura 3 o modelo desenvolvido ajusta-se bem aos dados experimentais, apresentado coeficiente de correlação de 0,987.

O valor estimado para a constante cinética da reação de degradação da atrazina via ataque direto do ozônio molecular foi de $26,40 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

O valor da constante cinética encontrada por BELTRÁN, GARCIA-ARAYA, ACEDO (1994 I) foi $4,5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2$; $0,05 \text{ M}$ de t-butanol). A diferença entre o resultado obtido neste trabalho com o da literatura, deve-se ao fato das condições experimentais serem diferentes, principalmente o pH, que interfere diretamente na concentração de radicais hidroxila gerados na decomposição do ozônio.

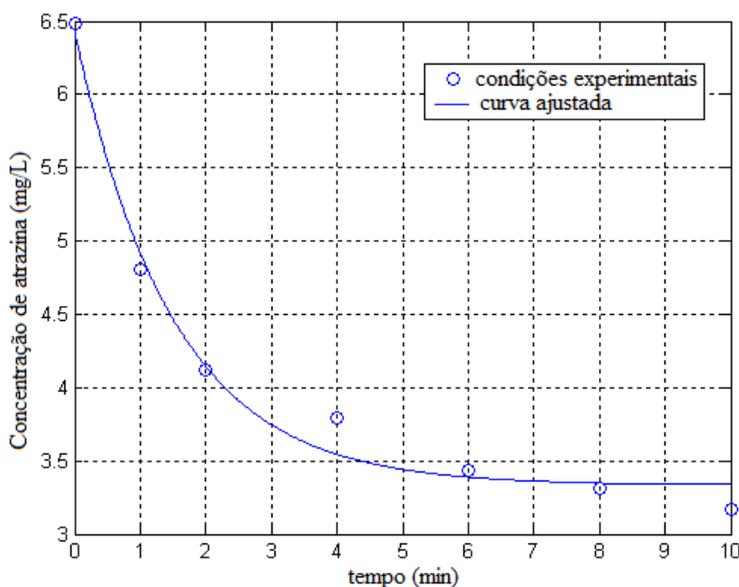


Figura 3: Curva ajustada a partir dos dados experimentais da concentração da atrazina ($T=25^\circ\text{C}$; vazão de $\text{O}_2 = 12 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$; 100 rpm, $\text{pH} = 2,96$; $0,01 \text{ M}$ de t-butanol).

CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

O ozônio é capaz de reagir com os herbicidas atrazina e paraquat, que são considerados compostos pouco biodegradáveis, sendo efetivo na degradação destes, sobretudo quando a reação é conduzida em meio alcalino devido à formação de radicais hidroxila, cujo potencial de oxidação é mais elevado que o ozônio;

O valor do pH do meio reacional determinará o oxidante predominante, ozônio ou radical hidroxila, para a reação com a atrazina e o paraquat;

A constante cinética da reação entre a atrazina e o ozônio apresentou valor relativamente alto quando comparado com valores encontrados na literatura, mostrando que mesmo em experimentos realizados em meios reacionais ácidos, provavelmente as moléculas da atrazina foram oxidadas via ataque radical hidroxila também.

Como recomendação, sugere-se determinar a constante cinética da reação, entre o paraquat e o ozônio, e também realizar estudos comparativos entre a ozonização convencional e a catalítica.

AGRADECIMENTOS

A autora agradece ao programa de pesquisa e produtividade da UNESA pelo apoio concedido para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BELTRÁN, F.J., GARCÍA-ARAYA, J. F. e ACEDO, B. Advanced oxidation of atrazine in water-I. Ozonization. Water Research. V.28, n.10, p.2153-2164, 1994.
2. CARTER, A. How pesticides get into water and proposed reduction measures. Pesticides outlook, v.11, n.4, p.140-156, 2000.
3. CASTRO LIMA, J. A. M. de. Ocorrência de agrotóxicos em águas rurais e bioacumulados em biofilmes epilíticos do Rio Grande do Sul. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2017.
4. HOIGNÉ, J., BADER, H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - I. Nondissociating organic compounds. Water Research. 17, p.173-183, 1983.
5. IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis. Boletins anuais de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil. Brasília, 2017. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/qualidade_ambiental/relatorios/2014/os_dez_ias_vendidos_2014.xls>. Acesso em: 29 maio de 2017.
6. KUNZ, et al. Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. Química Nova, 22(3), p. 425-428, 1998.
7. JARDIM, W. F. et al. Origen e destino de interferentes endócrinos em águas naturais. Caderno Temático v 06. UNICAMP, Campinas, 2007.