

ESTUDO DO PROCESSO SONOELETROQUÍMICO FOTOASSISTIDO PARA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA

B. S. SUGAHARA^{1*}; C. F. PINTO¹, R. ANTONELLI¹, A.L.T. FORNAZARI², M.A. TONHELA¹, K. S de ARAUJO¹, D. M. FERNANDES³, A. C. GRANATO¹, G. R. P. MALPASS¹

¹ Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Departamento de Engenharia Química, Uberaba.

² Pontífca Universidad Católica de Chile. Facultad de Química, Departamento de Química,

Inorgánica, Santiago, Chile.

³ Universidade de Uberaba, departamento de Engenharia Química, Uberaba

RESUMO –Nesse trabalho, aplicou-se uma combinação de três técnicas: eletroquímica, fotoquímica e sonoquímica, chamada sonoeletroquímica fotoassistida, na degradação do pesticida atrazina. Para isso, o sistema foi montado utilizando-se uma célula eletroquímica de bancada em fluxo, eletrodo de trabalho $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, contra eletrodo de Ti e eletrólito suporte $NaCl$. Definidas as variáveis, corrente elétrica, concentração de $NaCl$, espaçamento entre eletrodos, aplicou-se o planejamento experimental em termos de eficiência energética. Escolheu-se o sistema eletroquímico para execução desse planejamento, pois foi necessário quantificar as espécies de cloro nesse estudo. Assim, obteve-se as variáveis mais significativas e determinou-se as condições ótimas do processo para realização dos ensaios de degradação. Nos ensaios de degradação fotoquímicos, a irradiação ultravioleta (UV) foi aplicada por uma fonte luminosa de radiação UV, e nos sonoquímicos, a energia ultrassônica foi fornecida por meio de um banho ultrassom. Os ensaios de degradação foram monitorados por espectroscopia UV-vis, carbono orgânico total (COT), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e fitotoxicidade, e avaliou-se a eficiência energética do processo. Pelo planejamento experimental as variáveis mais significativas foram a concentração de $NaCl$ e o espaçamento entre eletrodos, e obteve-se as condições ótimas do processo, sendo $1,73 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,56 \text{ cm}$, respectivamente. A corrente elétrica foi mantida constante, em $0,20 \text{ A}$. O processo sonoeletroquímico fotoassistido promoveu uma maior geração de espécies altamente oxidantes, permitindo uma eficaz degradação de atrazina, alcançando uma remoção de COT de aproximadamente 98%. Pela análise de CLAE infere-se que esse processo resultou em uma remoção de atrazina de aproximadamente 100%, e os cromatogramas obtidos revelaram a formação de produtos de degradação. Além disso, a combinação das três técnicas apresentou uma maior eficiência de corrente e menor consumo energético. Os testes de fitotoxicidade demonstraram que não houve a geração de produtos de degradação tóxicos ao organismo-teste (*Lactuca sativa*). Os resultados indicaram que o processo sonoeletroquímico fotoassistido, proposto pelo presente estudo,

pode ser aplicado na degradação do pesticida atrazina como um tratamento eficaz e apropriado.

1. INTRODUÇÃO

A atividade industrial e agrícola gera grandes quantidades de resíduos contendo substâncias que, conforme a situação em que se encontram, podem ser consideradas como poluentes. Efluentes contendo pesticidas são notoriamente complexos, devido não somente ao princípio ativo (o pesticida), mas a outros componentes que, por exemplo, ajudam na solubilidade do princípio ativo, na sua permanência no meio ambiente e na sua dispersão. Dentre os pesticidas que constituem um risco ao ser humano e ao meio ambiente destacam-se os herbicidas triazínicos, como a atrazina (AKDOGAN; DIVRIKLI; ELCI, 2013).

Tendo em vista a gravidade desse problema, torna-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de efluentes industriais e águas residuais para controle da poluição das águas. Para tanto, um planejamento adequado do processo é imprescindível, baseando-se em análises estatísticas consistentes a fim de alcançar resultados confiáveis.

A otimização de um processo, seja ele qual for, é o escopo de muitos estudos. Porém, a maioria dos processos tem variáveis que se influenciam mutuamente, constituindo uma dificuldade na realização dos experimentos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Nesses casos, a ferramenta quimiométrica planejamento experimental é mandatória, extraindo do processo em estudo o máximo de informações úteis com o menor número de experimentos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Informações úteis significam dados que podem ser estatisticamente validados, obtidos através de réplicas realizadas aleatoriamente, permitindo, ainda, a determinação do erro experimental. Além de se obter a verdadeira otimização do processo, há um menor gasto de tempo, de reagentes e menor geração de resíduos, possibilitando uma forte aderência aos princípios da Química Verde. Consciente disso, o melhoramento de métodos para o tratamento de efluentes é um campo de pesquisa crescente.

Nas últimas décadas os processos oxidativos avançados (POA) têm se destacado na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais e efluentes industriais, por se tratar de métodos eficientes que reduzem os impactos ambientais (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; MALPASS et al., 2011). Os POA podem ser combinados com outros métodos de tratamento de efluentes industriais e águas residuais, prévia ou posteriormente, de acordo com o que se pretende alcançar no tratamento. Vários estudos abordam que a eficácia dos POA depende da geração de radicais livres reativos, sendo o mais importante o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (MARTÍNEZHUITLE; ANDRADE, 2010; MALPASS et al., 2011). Entre as técnicas de degradação apresentadas na literatura se destacam a eletroquímica fotoassistida e sonoeletroquímica. Em ambos os casos têm sido observados resultados significativos para a remoção de poluentes de efluentes aquosos (MAHAMUNI; ADEWUYI, 2010; YAQUB; AJAB, 2013). Porém, na literatura, observa-se a ausência de trabalhos que relatam o uso combinado dos três métodos: eletroquímico; fotoquímico e sonoquímico, para a degradação de pesticidas e/ou outras espécies poluentes. Dessa maneira, essa

técnica combinada pode resultar em uma maior eficiência do processo e, possivelmente consistir em um novo método de tratamento de efluentes eficaz. Dessa forma, o presente estudo propõe a aplicação do processo sonoeletroquímico fotoassistido para promover a remoção/degradação de pesticida, investigando a eficiência desse novo processo no tratamento de efluentes e águas residuais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Procedimento Geral

O sistema foi montado para realização dos testes iniciais. Definidas as variáveis desse sistema fez-se o delineamento experimental e seguiu-se para a execução do planejamento experimental por meio do planejamento fatorial 2^3 e do planejamento composto central (PCC). Assim, obteve-se as condições ótimas desse sistema, as quais foram aplicadas nos ensaios de degradação para os diferentes processos. Os dados dos ensaios de degradação foram coletados em cada operação e submetidos à espectroscopia UV-vis, e a análises de COT, CLAE, eficiência de corrente (EC), consumo energético (CE) e fitotoxicidade.

O Sistema

Os testes do planejamento experimental e os ensaios de degradação foram realizados em uma célula eletroquímica de bancada com fluxo contínuo fornecido por meio de uma bomba dosadora (Hanna Instruments Brasil, BL7) com vazão de 7,3 mL s⁻¹. Utilizou-se como eletrodo de trabalho um ADE de composição nominal Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, obtido comercialmente (De Nora, Brasil) com área exposta à solução de 14 cm², contra-eletrodo de malha de titânio (Ti), e eletrólito suporte, o cloreto de sódio (NaCl). A corrente elétrica foi fornecida por uma fonte estabilizada (Minipa do Brasil Ltda, MPL-1303M) e ajustada através de um multímetro (Minipa do Brasil Ltda, ET-2076). A temperatura foi mantida constante (25 ± 2 °C) por um banho termostático (Tecnal, TE-2005) acoplado a um reservatório da solução efluente. Nos ensaios de degradação fotoquímica (fotoassistida) a irradiação UV foi fornecida por uma fonte luminosa de radiação UV (Ultra-Violet Products Ltda., Pen Ray Power SupplyPS1), e nos ensaios de degradação sonoquímica foi utilizado um banho ultrassom (Cristófoli, Frequência Ultrassônica - 42 kHz) para emitir a irradiação ultrassônica.

As análises do consumo de reagentes e da formação de produtos de reação foram realizadas por técnicas de uso comum na área de Química Ambiental:

- Carbono orgânico total.
 - Cromatografia líquida de alta eficiência, (em inglês, High performance liquid chromatography - HPLC), acoplada a um detector de UV-vis.
 - Eficiência de corrente e o consumo energético nas diferentes condições de operação.
 - Análises de Fitotoxicidade, foram realizadas para determinar a toxicidade dos efluentes antes e depois do tratamento e a possível formação de organoclorados.
-

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Planejamento Fatorial 2³ e Planejamento Composto Central (PCC)

A fim de verificar o processo de geração de espécies de cloro livre, em termos de eficiência energética, pode-se constatar que a concentração de NaCl possui grande significância positiva. Isso pode ser explicado pelo fato de que a concentração de NaCl aumenta a condutividade da solução, contribuindo na geração de espécies de cloro livre. Já a densidade de corrente não apresentou significância para o intervalo de confiança de 95%, em termos de eficiência energética. Observando-se uma menor melhor resposta para baixos valores de corrente elétrica, justificando o estudo da questão energética do processo.

A partir dos dados obtidos no projeto experimental 2³, o Planejamento Composto Central (PCC) foi projetado para ajustar a eficiência da produção de ECL. A corrente é geralmente o principal fator na determinação, e o uso dos valores mais baixos, é vantajosa, pois afeta diretamente a eficiência atual.

Pode-se constatar que tem-se um maior valor de eficiência energética quando aumenta-se a concentração de NaCl (1,73 molL⁻¹) e diminuiu-se o espaçamento entre eletrodos (0,56 cm), de acordo com a literatura [1, 2]; significando uma melhor resposta em termos de eficiência energética para produção de cloro.

Ensaio de degradação da Atrazina

Usando as condições ótimas definidas para a produção de ECL, a degradação do pesticida atrazina foi investigada em um tempo de reação de 240 min, para as técnicas isoladas e combinadas (processos eletroquímico, fotoquímico, sonoquímico, eletroquímico fotoassistido, Sonoeletroquímico, sonoquímico fotoassistido e Sonoeletroquímico fotoassistido) com o objetivo de compreender o efeito de cada técnica.

Observou-se que a concentração de cloro aumenta com o tempo de reação, mantendo-se aproximadamente constante a partir de 180 min de eletrólise. A máxima concentração de cloro (2020,65 mgL⁻¹) foi alcançada pelo processo eletroquímico em um tempo de reação de 240 min, verificando-se uma velocidade de 13,309 mgL⁻¹min⁻¹. Levando em consideração as técnicas baseadas em eletroquímica, a menor formação de ECL foi para a técnica sonoeletroquímica foto-assistida.

A redução de 10-25% na taxa de formação de ECL para as técnicas eletroquímicas fotoassistidas e sonoeletroquímicas fotoassistidas, provavelmente pode ser atribuída à fotólise das espécies HOCl / ClO⁻ e à formação de radicais. Em soluções com um equilíbrio de espécies reativas de cloro (OCl⁻ e seu ácido conjugado HOCl), a estabilidade é afetada pela luz solar ou irradiação UV prolongada. A fotólise do cloro é esperada mesmo em águas atmosféricas. Assim, a irradiação UV simultânea de misturas reativas contendo cloro resultará na fotólise das espécies HOCl e OCl⁻.

Como esperado todas as técnicas empregadas foram capazes de degradar a atrazina em maior ou menor grau. Todas as técnicas que envolveu o uso de degradação eletroquímica foram capazes de remover a atrazina a níveis abaixo do limite de detecção (> 99%) em menos de 30 minutos de eletrólise. As técnicas fotoquímica, sonoquímica e fotoquímica foram capazes de remover 88, 58 e 82% da atrazina presente, respectivamente, ao longo do tempo de eletrólise. A redução na concentração de atrazina é provavelmente devida a desalquilação e / ou cloro. Este fato é confirmado pelo baixo nível de remoção de TOC e é relatado na literatura [3, 4].

A técnica eletroquímica do sonoeletroquímica fotoassistida resulta em menor acumulação do subproduto. Apesar parece haver pouca diferença entre as taxas de remoção da atrazina em si, diferentes técnicas apresentam diferenças substanciais para a remoção de intermediários e para remoção de TOC. Os valores da remoção de TOC após ensaios de degradação de 240 min para as diferentes técnicas de degradação empregadas. Pode ser observado que a maior extensão da remoção é para o sonoeletroquímico foto-assistido a > 98%, seguida da eletroquímica fotoassistida técnica em ~ 90%.

Estudos mostraram que a combinação de técnicas eletroquímicas e fotoquímicas pode aumentar substancialmente a extensão da remoção de espécies orgânicas processos isolados [21] e este é certamente o caso no presente estudo. Embora a remoção da atrazina em si não seja muito diferente para os métodos utilizados, é muito provável que as técnicas combinadas sejam capazes de remover os subprodutos menores de degradação em um ritmo mais rápido.

Eficiência atual e consumo de energia

Considerando a remoção do TOC, o processo sonoeletroquímico foto-assistido apresentou a maior eficiência atual (5,90%) quando comparada às demais processos eletroquímicos, confirmando o efeito da combinação das três técnicas (eletroquímica, fotoquímica e sonoquímica). O valor mais baixo para o consumo de energia (3,36 kWh m⁻³) foi também para o processo Sonoeletroquímico fotoassistido, seguido do sono-eletroquímico (3,68 kWh m⁻³) e técnicas eletroquímicas foto-assistidas (3,94 kWh m⁻³).

Fitotoxicidade

No presente estudo, foi necessário investigar se as soluções tratadas foram menos prejudiciais do que as águas residuais iniciais após os diferentes ensaios de degradação.

O valor para o EC50 (%) foi determinado para a solução inicial de atrazina (15 mg L⁻¹) e para todas as soluções tratadas. Os valores de EC50 (%) para as soluções tratadas para cada valor de método de tratamento são apenas ligeiramente melhorados em comparação com a solução de partida. Esta toxicidade residual é provavelmente devida à presença de produtos de degradação pequenos, tóxicos e clorados. Se o método eletroquímico for combinado com a irradiação UV, é possível evitar um aumento na fitotoxicidade. A aplicação simultânea da irradiação UV da mistura foi capaz de reduzir a AOX a níveis 50% menores do que o método puramente eletroquímico. É aparente que o uso simultâneo de irradiação UV pode reduzir o acúmulo de subproduto orgânico clorado. Neste contexto,

a técnica sonoeletroquímica fotoassistida aqui empregada parece iniciar a desintoxicação em um ritmo mais rápido do que as outras técnicas baseadas em eletroquímica.

5. CONCLUSÃO

O presente estudo demonstra a importância de um planejamento de processo adequado, baseado em análises estatísticas. Entre as variáveis estudadas para a produção de ECL no desenho experimental, a concentração de NaCl e o espaçamento entre eletrodos foram os mais significativos em termos de eficiência atual. As condições ótimas do processo aplicado nos ensaios de degradação foram obtidas (concentração de NaCl = 1,73 mol L⁻¹, espaçamento dos eletrodos = 0,56 cm e corrente elétrica = 0,20 A).

As condições ótimas do processo foram subsequentemente empregadas para o estudo de produção de espécies de cloro livre (ECL) durante 240 min e subsequentemente para degradação da atrazina. Durante o processo eletroquímico do sono-foto-assistida, a remoção de atrazina para níveis abaixo do limite de detecção (> 99%) foi alcançada. A combinação das três técnicas (eletroquímica, fotoquímica e sonoquímica) apresentou maior eficiência de corrente e menor consumo de energia. A degradação mais eficiente do conteúdo orgânico, foi verificada para o processo Sonoeletroquímico fotoassistido, atingindo uma remoção de TOC de ~ 98%. Além disso, testes de fitotoxicidade revelam que não houve geração de produtos de degradação tóxica no organismo teste (*Lactuca sativa*).

6. REFERÊNCIAS

- [1] Giraldo AL, Erazo-Erazo ED, Flórez-Acosta OA, et al. Degradation of the antibiotic oxacillin in water by anodic oxidation with Ti/IrO₂ anodes: Evaluation of degradation routes, organic by-products and effects of water matrix components. *Chemical Engineering Journal*. 2015;279:103–114.
- [2] Malpass GRP, Motheo AJ. Galvanostatic oxidation of formaldehyde-methanol solutions on Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ electrodes using a filter-press cell. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2001;31:1351-1357.
- [3] Choi HJ, Kim D, Lee TJ. Photochemical degradation of atrazine in UV and UV/H₂O₂ process: pathways and toxic effects of products. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*. 2013;48(11):927-934.
- [4] Petrier C, David B, Laguia N S. Ultrasonic degradation at 20 kHz and 500 kHz of atrazine and pentachlorophenol in aqueous solution: preliminary results. *Chemosphere*. 1996;32(9):1709-1718.
- AKDOGAN, A.; DIVRIKLI, U.; ELCI, L. Determination of triazine herbicides and metabolites by solid phase extraction with HPLC analysis. *Analytical Letters*, v. 46, p. 2464-2477, 2013.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: Pesquisa e
-

desenvolvimento na ciência e na indústria, 4^a Ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p.

MAHAMUNI, N.N.; ADEWUYI, Y.G. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 17, p. 990, 2010.

MALPASS, G. R. P.; AQUINO NETO, S.; ANDRADE, A. R.; FORNAZARI, A. L. T.; MIWA, D. W.; MOTHEO, A. J. Desenvolvimento de Materiais Catalíticos para Degradação Fotoeletroquímica de Pesticidas. In: International Workshop. *Advances in Cleaner Production*, 3, 2011, São Paulo.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.87, p.105-145, 2009.

MARTINEZ-HUITLE, C. A.; ANDRADE L.S. Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances. *Química Nova*, v. 34, p. 850, 2010.