



Otimização de Reações de Oxidação de Herbicidas Atrazina e Simazina com H₂O₂ Catalisadas por metaloporfirinas fluorossustituídas de Fe (III) e Co(II) *via* GC-MS

Palavras-Chave: Oxidação, Catalisadores Metaloporfirínicos, Herbicidas Triazínicos

Autores(as):

Autores/as: Daiana dos Santos Coelho (PIBIC) – FT, UNICAMP, Kelly A. R. Tagliaferro Villela, Marili Filizatti, José Domingos Bassoli – FT, UNICAMP

Prof^(a). Dr^(a). Maria Aparecida Carvalho de Medeiros (orientadora) – FT, UNICAMP

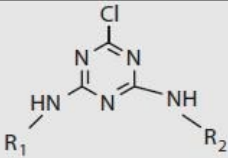
INTRODUÇÃO:

A introdução de herbicidas na agricultura vem promovendo contaminações significativas dos sistemas hídricos por alta gama de países, acarretando riscos potenciais para a população de modo geral, de forma que se faz necessário ampliar as pesquisas em relação a degradação destes compostos, com estimativas de quantidades ingeridas e processos de remoção para a água de consumo (EL-NAHHAL, 2021).

Os resíduos de herbicidas triazínicos pertencem à classe toxicológica III, sendo compostos com moderada toxicidade para seres humanos, porém altamente persistente no ambiente e perigosos aos organismos aquáticos. Esses resíduos vêm contaminando os mananciais e águas subterrâneas, caracterizando, portanto, uma exposição ambiental, além da ocupacional (EL-NAHHAL, 2021). É importante ressaltar que ainda é um desafio a seleção de tecnologias adequadas e com eficiência para o tratamento destes compostos que estão contaminando as águas superficiais que são utilizadas em estações de tratamento de Água (ETAs).

A atrazina e a simazina são herbicidas seletivos para o controle de ervas daninhas, pois agem inibindo a reação de fotossíntese nessas plantas devido à redução da quantidade de CO₂ fixado na planta (GOTARDO, 2006).

A atrazina e a simazina são herbicidas de hidrólise lenta, com baixas pressão de vapor e solubilidades (Figura 1), possuindo anel heterocíclico de seis membros ((GOTARDO, 2006), JIANG e ADAMS (2006)).

						
Composto	Código	Fórmula	R ₁	R ₂	M. molar (g/mol)	Sol. água (mg/L)
Atrazina	ATZ	C ₈ H ₁₈ ClN ₅	CH ₃ CH ₂ -	(CH ₃) ₂ CH-	215.7	33
Simazina	SIM	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	CH ₃ CH ₂ -	CH ₃ CH ₂ -	201.7	5
Dietilatrizona	DEA	C ₆ H ₁₀ ClN ₅	H-	(CH ₃) ₂ CH-	187.6	3200
Deisopropilatrizona	DIA	C ₅ H ₈ ClN ₅	CH ₃ CH ₂ -	H-	173.6	670

Fonte: adaptado de JIANG e ADAMS (2006).

Figura 1. Estruturas moleculares e propriedades físico-químicas dos herbicidas atrazina e simazina e subprodutos de oxidação.

Por serem compostos persistentes e perigosos ao meio ambiente e a saúde humana, os herbicidas triazínicos necessitam de tratamento que possam removê-los ou transformá-los em espécies químicas de menor impacto ambiental, uma vez que apenas as metodologias convencionais de tratamento não são suficientes para a remoção desses compostos (JIANG e ADAMS, 2006).

Os processos de oxidação liberam radicais livres altamente reativos, principalmente radicais hidroxilas; esses processos, quando combinados, possibilitam a mineralização do poluente orgânico, conforme LEGRINI *et al.* (1993). Os radicais hidroxilas são capazes de oxidar os compostos orgânicos por abstração do hidrogênio, como exemplificado na equação 1, essa reação gera radicais orgânicos que com a adição de oxigênio molecular geram radicais peroxilas, os intermediários formados na equação 2 são responsáveis por iniciar reações de degradação oxidativa, transformando a matéria em dióxido de carbono, água e sal inorgânico (SANTOS, 2011).



Vários processos oxidativos têm sido investigados para a degradação de herbicidas triazínicos com resultados positivos, com remoção dos herbicidas variando de 42 a 94% (SANTOS, 2011, TAGLIAFERRO, 2015 e BASSOLI, 2019).

As metaloporfirinas apresentam habilidade em mimetizar a ação do citocromo P450 na oxidação de substratos orgânicos. O trabalho realizado por GOTARDO *et al.*, (2006) demonstrou a habilidade das metaloporfirinas em reação de oxidação de atrazina em diferentes sistemas de reação, o que propiciou uma eficiência de 32% de degradação da atrazina, em 24 horas de reação. Pela análise dos produtos da reação, foram detectados os metabólitos DEA (dietilatrizona) e DIA (deisopropilatrizona), que são os principais metabólitos obtidos no metabolismo da atrazina pelo citocromo P450, confirmando a capacidade de biomimetização dessas enzimas pela metaloporfirina (REBELLO, 2009).

Um estudo de oxidação biomimética da simazina, utilizando metaloporfirinas de ferro e de manganês foi apresentado por dos SANTOS *et al.* (2011), neste estudo foi obtido uma conversão de 14% da simazina, utilizando o peróxido de hidrogênio como oxidante.

OBJETIVOS:

O presente trabalho teve como objetivos, a investigação da degradação do herbicida atrazina, mediante a aplicação do oxidante peróxido de hidrogênio, variando-se a proporção molar de catalisador/oxidante/atrazina para produzir o melhor rendimento catalítico da reação. A reação de degradação foi catalisada por uma porfirina de ferro fluorossustituída, em acetonitrila, buscando-se ampliar os estudos anteriores com herbicidas triazínicos aplicando metaloporfirinas [2]. Efetuou-se um estudo da variação da proporção molar para catalisador:oxidante:substrato de (1:1:1) até (1:10:1),

METODOLOGIA:

A validação do método cromatográfico foi de acordo com a metodologia aplicada por TAGLIAFERRO (2016) e BASSOLI (2019).

A otimização de reações de oxidação dos herbicidas atrazina e simazina com H_2O_2 , catalisadas por metaloporfirina fluorossustituída de ferro (III) até o presente momento, buscando-se as dosagens ótimas de peróxido de hidrogênio fazem parte da continuidade das dissertações de mestrado de TAGLIAFERRO (2015) e BASSOLI (2019), tendo em vista as perspectivas dos resultados obtidos, os procedimentos de reações catalíticas com metaloporfirinas foram conforme descritos nestas duas dissertações de mestrado.

De forma resumida, tem-se as seguintes etapas a serem realizadas, que serão executadas conforme descrito previamente por TAGLIAFERRO (2015):

1ª Etapa: Preparo das soluções dos padrões dos herbicidas atrazina e simazina (não foi possível preparar, devido ao tempo de atividades desenvolvidas até o presente momento) e das metaloporfirinas de Fe(III) e de Co(II) (não foi possível utilizar, pois, ainda está sendo sintetizada pelo doutorando Bassoli, que é também orientando da professora responsável pelo presente trabalho).

2ª Etapa: Análises *via* Espectrofotometria UV-Vis das reações catalíticas, otimizando-se as dosagens de oxidante peróxido de hidrogênio.

3ª. Etapa: Análises *via* GC-MS das reações catalíticas.

4ª. Etapa: Análises dos dados obtidos e tratamento estatístico dos dados.

As reações catalíticas estão sendo realizadas simultaneamente em duplicatas, utilizando-se vials lacrados, para serem feitas as análises de Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de massas (GC-MS) com um cromatógrafo-acoplado a um detector de massas tandem, Ion Trap da Thermo ITQ-900, e as análises espectrofotométricas foram realizadas no espectrofotômetro GBC-Cintra 6 (UV-VIS). As reações foram feitas com agitação constante em um shaker marca Nova Ética, com 100 rpm e timer, tendo sido realizadas medidas inicialmente a cada 30 minutos, nas primeiras 2 horas, ampliando-se o tempo para até 24 horas. Os vials de reação foram lacrados com tampa de anel de alumínio e septo de teflon, tendo sido mantidos a temperatura ambiente de 25°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Previamente foram feitas curvas analíticas para o herbicida atrazina, variando-se as concentrações do padrão atrazina (Sigma Aldrich) de 0,1 até 2,0 mg L⁻¹, com 6 pontos de concentrações, ajustando uma reta com coeficiente de correlação (R²) 0,999, de acordo com critérios de validação COLLINS *et al.* (2006) e RIBANI *et al.* (2004).

Após as injeções de 2 µL no GC-MS, utilizando-se um injetor automático Triplus da Thermo, foi feito a busca na biblioteca da NIST e foi monitorado o pico da atrazina, sempre com a identificação dos íons característicos da atrazina (200, 215, 173), com probabilidade maior que 88,2% e com a visualização da banda Soret da metaloporfirina por UV-Vis.

Dentre as proporções molares em estudo (1:1:1 até 1:10:1), com 120 minutos de reação, a proporção 1:10:1 apresentou maior rendimento de degradação da atrazina (61,2%) com a metaloporfirina de ferro fluorossobstituída, calculados através do decaimento da área da atrazina nos cromatogramas obtidos *via* GC-MS (Figura 2).

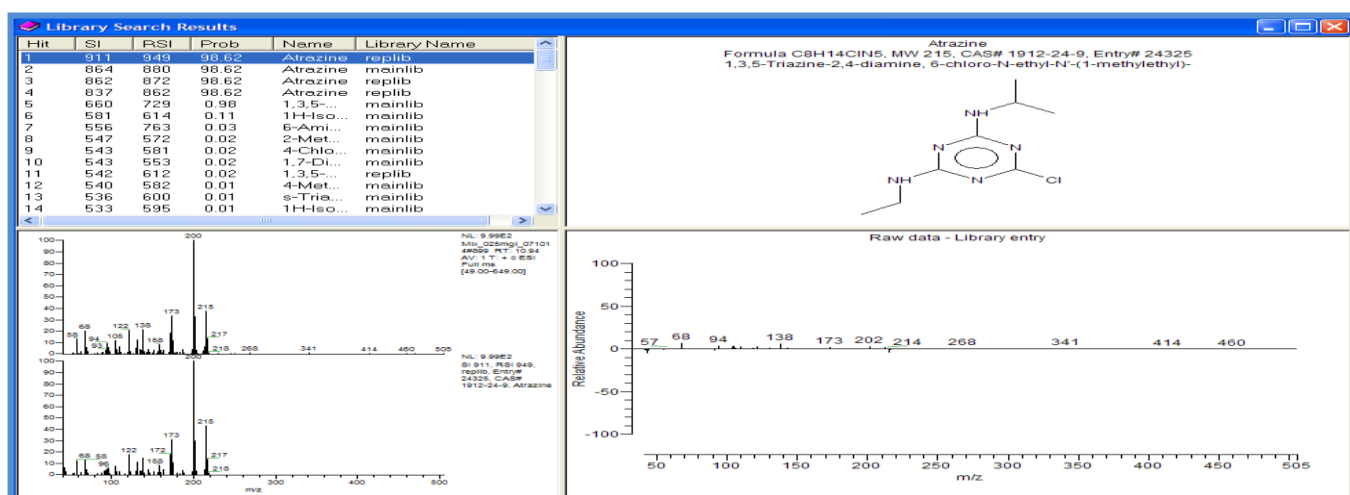


Figura 2. Espectro de massas obtido *via* GC-MS para a atrazina durante a reação de oxidação catalítica com a metaloporfirina de ferro fluorossobstituída.

As reações também foram monitoradas *via* UV-Vis quanto a degradação da banda Soret do catalisador metaloporfirínico, demonstrando que o meio reacional na proporção 1:10:1 foi mais fortemente oxidante tanto para o substrato quanto para o próprio catalisador.

CONCLUSÕES:

O presente trabalho com a participação da aluna de iniciação e os alunos de Pós-Graduação, juntamente com a orientadora do presente projeto permitiu a obtenção de curva analítica para o herbicida atrazina, variando-se as concentrações do padrão atrazina de 0,1 até 2,0 mg L⁻¹, com 6 pontos de concentrações, ajustando uma reta com coeficiente de correlação (R²) 0,999. Após as injeções de 2 µL no GC-MS, com o software X-Calibur, efetuou-se a busca na biblioteca da NIST para o pico da atrazina, sempre com a identificação dos íons característicos da atrazina (200, 215, 173), com probabilidade maior que 88,2%. As reações de oxidação catalíticas também foram monitoradas utilizando a técnica UV-Vis que permitiu a visualização da banda Soret da metaloporfirina na região de aproximadamente 400 nm. A proporção 1:10:1 foi a que apresentou maior rendimento até o presente momento, da degradação da atrazina (61,2%) com a metaloporfirina de ferro fluorossubstituída. Os estudos estão em andamento, ampliando-se as condições de reação de forma a otimizar a oxidação desse agrotóxico, aplicando-se os catalisadores metaloporfirínicos.

BIBLIOGRAFIA

BASSOLI, J. D. Pós-processamento com o software MetAlign de dados gerados pelo software X-Calibur com GC-MS: Oxidação de herbicidas triazínicos Pós-processamento com o software MetAlign de dados gerados pelo software X-Calibur com GC-MS: Oxidação de herbicidas triazínicos. 2019. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S.; Fundamentos de cromatografia. Editora da UNICAMP. Campinas, SP. **2006**.

DOS SANTOS, J. S.; PALARETTI, VINICIUS; DE FARIA, V. Crevelin, E. J.; de Moraes, B., L. A.; Assis, M. D. Biomimetic simazine oxidation catalyzed by metalloporphyrins, *Applied Catalysis a-General*, 408, 3-170, **2011**.

EL-NAHHAL, Ibrahim; EL-NAHHAL, Yasser. Pesticide residues in drinking water, their potential risk to human health and removal options. *Journal of Environmental Management*, v. 299, p. 113611, 2021.

GOTARDO, M. C. A. F.; MORAES, L. A. B.; ASSIS, M. D. Metalloporphyrins as Biomimetic Models for Cytochrome P-450 in the Oxidations of Atrazine. *J. Agric. Food Chem.* 54, 10011-10018, **2006**.

JIANG, H. & ADAMS, C. Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies. *Water Research*, v. 40, n. 8, p. 1657-1667, **2006**.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E. & BRAUN, A.M. Photochemical process for water treatment. *Chemical Reviews* 93, 671-698, **1993**.

REBELO, S.L.H.; PEREIRA, M.M.; MONSANTO, P. V.; BURROWS, H. D. Catalytic oxidative degradation of s-triazine and phenoxyalkanoic acid based herbicides with metalloporphyrins and hydrogen peroxide: Identifications of two distinct reactions schemes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 297, 35-43, **2009**.

RIBANI, M., BOTTOLI, GRESPAN, C. B., COLLINS, CAROL H., JARDIM, I. C. S. F., & MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, 27(5), 771-780, **2004**.

TAGLIAFERRO, K. A. R.. Análises de oxidações de triazinas com H₂O₂ e catalisadas por metaloporfirinas *via* cromatografia gasosa/espectrometria de massa. 2015. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas.