

EFEITO DA FORÇA IÔNICA NA DETERMINAÇÃO DO ESTADO DE TRANSIÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO PARAQUAT POR PLASMA DE AR ATMOSFÉRICO

RESUMO

Gabriele Bolzan Baroncello
gabibaroncello@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil.

Marcio Barreto Rodrigues
marcioutfpr@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil.

Pérciles Inácio Khalaf
pericles@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil.

O uso de herbicidas em lavouras apresenta inúmeras e relevantes vantagens. O Paraquat, um dos herbicidas mais utilizados atualmente, é um desses exemplos. Entretanto, esse herbicida pode causar alterações fisiológicas e morte em humanos e animais se absorvidos pelo corpo, principalmente se forem ingeridos. Sendo assim, um estudo para a degradação do Paraquat em meio aquoso torna-se promissor. O objetivo do presente trabalho foi estudar o efeito da força iônica na determinação do estado de transição na degradação do Paraquat aquoso, utilizando-se de plasma de ar atmosférico gerado na superfície aquosa a ser tratada. A cinética de degradação melhor se adequou ao modelo de segunda ordem. O estudo cinético de soluções iônicas com diferentes valores de força iônica iniciais indicou a presença de duas espécies no complexo ativado, uma sendo o Paraquat carregado positivamente (2+) e a outra espécie reativa desconhecida carregada negativamente (-1).

PALAVRAS-CHAVE: Força iônica. Paraquat. Plasma de superfície.

INTRODUÇÃO

Herbicidas são compostos químicos utilizados na agricultura para o controle do desenvolvimento de plantas daninhas. O Paraquat (PQ) é um herbicida de fórmula molecular 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina-dicloreto, aplicado em inúmeras lavouras (MARTINS, 2013, p. 175-186). O PQ apresenta alta toxicidade, podendo ser nocivo ao meio ambiente e ao ser humano se absorvido (SERRA, 2003, p. 25-32). Ainda que muito solúvel em água, apresenta também um alto coeficiente de adsorção a matéria orgânica, resultando em baixa mobilidade e maior dificuldade em atingir corpos d'água. Porém, pouco volátil, pode permanecer no ambiente aquático atingido (MILHOME et al, 2009, p. 363-372). Devido a estes problemas, estudos para eliminar o PQ em meio aquoso são bastante promissores. O presente trabalho tem como objetivo degradar PQ em meio aquoso a fim de possibilitar o tratamento de efluentes contaminados, usando-se de plasma de ar atmosférico. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura realizam o tratamento de efluentes pelos processos oxidativos avançados (POA's). No entanto, em nenhum estudo foi utilizado plasma para degradação de PQ. Na degradação, utilizou-se o sistema de plasma de superfície, onde ocorre a ionização de um gás (ar atmosférico) pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos, criando um campo elétrico na região que os separa e desencadeando a reação na superfície aquosa a ser tratada (FRIDMAN, 2008). Durante o processo de degradação, alguns íons são gerados. Logo, as interações íon-íon irão alterar a idealidade da solução devido à forte interação coulombiana entre os mesmos (CRUZ, 2017). Essa é a base para a lei de Debye-Huckel. Assim, a força iônica do meio pode afetar a constante de velocidade da reação. Para realizar o estudo cinético com o intuito de sugerir o estado de transição da reação, estudou-se o efeito da força iônica na degradação de PQ.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados em um reator de plasma (Figura 1) de vidro com tampas superior e inferior de politetrafluoretileno (teflon) perfuradas no centro para encaixe dos eletrodos. Na tampa superior, ainda, fez-se orifícios para amostragem, termômetro e para efusão do gás atmosférico para dentro do reator, este, reduzido.

Compôs-se a parte elétrica por um transformador de alta tensão (Neonena, 8 kV, A.C, 30 mA, 60 Hz) conectado ao reator por fios de cobre revestidos. Utilizou-se eletrodos de tungstênio torinado (98% W/2% Th) devido ao elevado ponto de fusão do tungstênio. O plasma foi gerado com uma lacuna (*gap*) de 5mm entre a solução e eletrodo superior, medida mantida constante em todas as degradações. Para manter a temperatura da solução constante, controlou-se por banho termostático (Microquímica, MQBMP-01, Florianópolis, Brasil) acoplado ao reator, onde a água circulou nas paredes ocas

do reator.

Figura 1. Reator encamisado de plasma

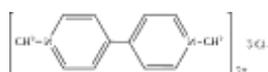


utilizado para as degradações de PQ aquoso.

Para estudo da cinética envolvida na degradação de PQ, amostragens de 0,9 mL foram realizadas, utilizando-se uma seringa, dentro do período de 180 minutos de degradação da solução, sob temperatura mantida constante de 45 °C, nos tempos de 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. As alíquotas coletadas foram transferidas imediatamente para microtubos (Eppendorf) para posteriores medidas pela técnica de espectrofotometria UV-VIS.

Analisou-se cinco condições de solução de PQ 10 µM com diferentes valores de forças iônicas iniciais, presentes na faixa entre 0,00163 e 0,02133 M. A variação da força iônica foi feita pela adição de volumes de solução de cloreto de magnésio 1 M. O volume total inicial da solução foi de 100 mL. Para as quantificações, curvas de calibração foram montadas na faixa de 0,95 a 30 µM de concentração de PQ, preparadas no mesmo dia das degradações.

Uma solução estoque de PQ (Sigma-Aldrich, 98%) de 120 µ mol L⁻¹ foi preparada para posteriores diluições nas concentrações de solução desejadas. Figura 2. Estrutura química do Paraquat.



Utilizou-se o método do ácido dehidroascórbico (DHA) para determinação das concentrações de PQ, dissolvendo-se 0,4403g de ácido ascórbico, 0,1785g de iodato de potássio e 0,1861g de EDTA em 50 mL de água (FABRIS, 2015), e, para formação do radical, as soluções tiveram suas concentrações otimizadas para detecção de melhor sinal, seguindo metodologia proposta por INFANTE, C. M. C.

Após a amostragem, necessitou-se parar (*quenching*) a reação utilizando NaOH 1 M, para que não ocorressem erros de quantificação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A absorção máxima do PQ em solução aquosa é em 259 nm. No entanto, algumas espécies reativas nitrogenadas são formadas na interface gás-liquído durante a descarga de plasma em ar atmosférico formando íons que absorvem em regiões próximas, causando interferências na leitura (FABRIS, 2015).

Visando evitar tal interferência nas medidas do espectro de UV-Vis do PQ, o método do DHA foi utilizado. Nesta solução cromogênica, o ácido ascórbico é pré-oxidado em DHA pelo íon iodato. Após, ocorre a redução do analito pelo DHA em meio alcalino, formando radical livre azul de absorção forte em 600 nm (INFANTE, 2008, p. 1376–1381).

Para determinar os parâmetros cinéticos, usou-se os princípios da lei de Lambert-Beer, pela qual converteu-se os valores de leitura de absorbância em concentração através de curvas de calibração. A cinética adequou-se melhor ao modelo de segunda ordem, de acordo com a equação ($\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$), onde t é o tempo de tratamento, C a concentração em tempos

determinados, C_0 a concentração inicial, e k é a constante cinética observada.

Na tabela 1, tem-se os dados obtidos dos experimentos, feitos em duplicata. Tabela 1. Força iônica, pH e condutividade de soluções em estudo

Força iônica (M)	$K_{obs\ médio}$ ($M\ s^{-1}$)
0,00163	644,77
0,00426	585,69
0,00813	486,95
0,02133	344,03

Como os íons reagem em solução, suas cargas afetam significativamente a cinética da reação devido a presença de forças eletrostáticas (E.HOUSE, 2007, p. 337). Reagentes com cargas em seu complexo ativado reagem sob condições não ideais, indicando dependência com a força iônica, assim, esta deve ser analisada para obter-se conclusões a respeito das cargas (WRIGHT, 2004, p. 461).

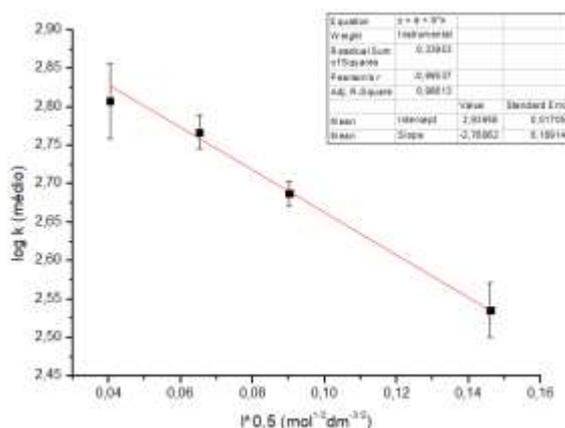
Considerando que no estado de transição tem-se um cátion com carga Z_A e um ânion com carga Z_B , a representação do complexo ativado é $[AB]^{Z_A+Z_B}$. Entre as opções de cargas para cada íon, pode-se ter ambos com a mesma carga (a constante de velocidade deve aumentar linearmente com \sqrt{I}) ou de cargas opostas (a constante de velocidade deve decrescer linearmente com \sqrt{I}). Em ambos os casos, o coeficiente angular de um gráfico de $\log k$ versus \sqrt{I} é igual a $2A Z_A Z_B$,

$$\log_{10} k_{n\grave{a}o-ideal} = \log_{10} k_{ideal} + 2A Z_A Z_B \sqrt{I}$$
 (2) onde k é a constante cinética, A é a constante de Debye-Huckel ($0,512\ mol^{-1/2}\ dm^{3/2}$ para água a 25 °C), $Z_A Z_B$ são as cargas dos reagentes no complexo ativado e I são os valores de força iônica.

A figura 3 apresenta o plote do gráfico da equação 2 para cada valor de força iônica determinado, com os respectivos desvios padrões. Neste estudo, observou-se um decréscimo na constante de velocidade com o aumento da força iônica inicial, resultando num gráfico de reta com coeficiente angular igual a -2,7686.

Correlacionando o coeficiente angular obtido com a equação 2, tem-se $Z_A Z_B$ igual a -2,7. Como a análise foi feita em duplicata, é necessário repetir os experimentos para obter uma maior certeza a respeito desse resultado. Entretanto, arredondando o valor obtido e a partir desses resultados, sabe-se que são duas espécies de cargas opostas presentes no complexo ativado, e sugere-se: PQ (2+) e um ânion X (-1).

Figura 3. Gráfico de $\log k$ versus \sqrt{I} para os cinco experimentos em estudo.



Dado o valor do produto das cargas dos reagentes presentes no complexo ativado, é possível propor um estado de transição para a degradação do PQ, que consiste na reação bimolecular entre o PQ e um cátion “X” de carga -1:



CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através da análise do efeito da força iônica no estudo cinético das reações de degradação do Paraquat usando plasma de ar atmosférico gerado em superfície foi possível propor o estado de transição desta reação baseado na reação entre íons de cargas opostas, entretanto mais estudos são necessários para se obter mais indícios sobre a carga e natureza do ânion que produz o complexo ativado.

EFFECT OF IONIC STRENGTH IN THE DETERMINATION OF TRANSITION STATE ON PARAQUAT DEGRADATION BY ATMOSPHERIC AIR PLASMA

ABSTRACT

The use of herbicides in crops has innumerable and relevant advantages. Paraquat, one of the most commonly used herbicides, is an example. However, this herbicide can generate physiological changes and death in humans and animals if absorbed by the body, mainly when ingested. Thus, a study for the degradation of Paraquat in aqueous media becomes promising. The objective of the present work was to study the effect of the ionic force in the determination of the transition state in the degradation of aqueous Paraquat, using plasma of atmospheric air generated on the surface of the treated solution. The degradation kinetics best fit the second order model. The kinetic study of ionic solutions with different initial ionic strength values indicated the presence of two species in the activated complex, one being Paraquat double ionic and the other unknown reactive species negatively charged (-1).

KEYWORDS: Ionic Strength. Paraquat. Surface Plasma.

REFERÊNCIAS

MARTINS, T. **Herbicida Paraquat: conceitos, modo de ação e doenças relacionadas**. Semina: Ciências Biológicas e da Saúde, Londrina, v. 34, n. 2, p. 175-186, jul./dez. 2013

CHAN, A. **Environmental investigation of Paraquat**. 1998. Disponível em: <<http://pmep.cce.cornell.edu/>>. Acesso em 23/08/2017

SERRA, A. **Intoxicação por paraquat**. Acta Médica Portuguesa, v.16, p.25-32, 2003.

MILHOME, Maria Aparecida Liberato; SOUSA, Daniele de Oliveira Bezerra de; LIMA, Francisco de Assis Ferreira and NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do. **Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE**. Eng. Sanit. Ambient. [online]. 2009, vol.14, n.3, pp.363-372. ISSN 1413-4152. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522009000300010>.

FRIDMAN, A.; **Plasma Chemistry**. Cambridge University Press: New York, 2008.

INFANTE, C. M. C; MORALES-RUBIO, A; DE LA GUARDIA, M; ROCHA, FR. **A multicommutated flow system with solenoid micro-pumps for paraquat determination in natural waters**. Talanta, n. 75, p. 1376–1381, 2008.

LUKES, P; DOLEZALOVA, E; SISROVA, I; CLUPEK, M. **Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H₂O₂ and HNO₂**. Plasma Sources Science and Technology, n. 23, p 1-15, 2014.

FABRIS, Camilo. **ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DO PARAQUAT EM MEIO AQUOSO ATRAVÉS DE UM SISTEMA DE PLASMA FRIO**. 2015. 65 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.

E.HOUSE, James. **Principles of Chemical Kinetics**. 2. ed. Illinois: Elsevier, 2007. 337 p.

WRIGHT, Margaret Robson. **An Introduction to Chemical Kinetics**. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2004. 461 p.

CRUZ, Nilton Gonçalves da. **Lei limite de Debye-Huckel**. 2015. Disponível em: <<https://www.trabalhosgratuitos.com/Exatas/Quimica/A-lei-limite-de-Debye-Huckel-965128.html>>. Acesso em: 25 ago. 2017.

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

BARONCELLO, G. B. et al. Efeito da força iônica na determinação do estado de transição na degradação do paraquat por plasma de ar atmosférico. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

Gabriele Bolzan Baroncello
Via do Conhecimento, Km 1. Bairro Fraron, Pato Branco, Paraná, Brasil.

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-Não Comercial 4.0 Internacional.

