



ADSORÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA EM ÓXIDOS DE TITÂNIO, ZINCO E NIÓBIO

Marcela Carraro Manilia¹ (PIC/ UEM), Thais Mayara Prolo¹ (PIC/UEM), Noboru Hioka², Wilker Caetano², Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado³, Vagner Roberto Batistela¹ (Orientador), e-mail: vagner.batistela@yahoo.com.br

¹ Universidade Estadual de Maringá / Departamento de Tecnologia

² Universidade Estadual de Maringá / Departamento de Química

³ Universidade Estadual de Maringá / Departamento de Engenharia Química

Engenharias - Engenharia Sanitária

Palavras-chave: atrazina, adsorção, óxidos metálicos.

Resumo

A necessidade de remediação de áreas contaminadas com agrotóxicos vem aumentando a cada dia, sendo a fotocatalise heterogênea uma importante tecnologia em desenvolvimento. Uma das etapas determinantes da eficiência fotocatalítica envolve a adsorção do poluente na superfície do óxido semicondutor. Neste trabalho, estudou-se a adsorção da atrazina (ATZ), o segundo herbicida mais utilizado no mundo, em três óxidos: dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). Realizou-se a determinação do ponto de carga zero dos óxidos e estudos termodinâmicos de adsorção da ATZ com análises espectrofotométricas. Todos os sistemas apresentaram valores baixos de adsorção, inferiores a 10% em 6h. No entanto, dentre os óxidos analisados, o dióxido de titânio foi o que apresentou maior poder adsorvente da ATZ, especificamente a estrutura anatase.

Introdução

O intenso aumento do uso de agrotóxicos e herbicidas na agricultura traz como consequência a contaminação do solo e da água. Uma nova tecnologia que vem sendo estudada para a degradação de poluentes





recalcitrantes é a fotocatalise heterogênea. Nesta, um óxido semicondutor adsorve o poluente e, mediante radiação ultravioleta, forma espécies oxidativas que degradam o poluente em sua superfície (NOGUEIRA E JARDIM, 1998). Este trabalho teve como intuito analisar a adsorção da ATZ por óxidos metálicos semicondutores para entender melhor a atividade fotocatalítica da degradação da ATZ. Dessa forma, buscou-se analisar como o TiO_2 , ZnO e o Nb_2O_5 , importantes fotocatalisadores, atuam na adsorção da ATZ em meios de diferentes pH.

Materiais e métodos

Reagentes

Utilizaram-se ATZ (Sigma-Aldrich), e os óxidos TiO_2 anatase (Sigma Aldrich), TiO_2 rutilo (Synth), ZnO (Sigma Aldrich) e Nb_2O_5 (CBMM).

Ponto de carga zero (PCZ)

Em béqueres, adicionou-se 200 mg de cada óxido em 200 mL de água deionizada recentemente fervida. Realizou-se o mesmo procedimento com a adição de 200 mg de óxido em uma solução de KCl 1,00 mol/L. Manteve-se as amostras sob agitação magnética por 30 min. Em seguida, filtrou-se com filtro de papel qualitativo e mediu-se o pH das soluções filtradas em um pHmetro microprocessado QUIMIS Q-400MT devidamente calibrado. Calculou-se o PCZ pela Eq. 1, proposta por KENG E UEHARA (1974).

$$\text{PCZ} = 2 \times (\text{pH}_{\text{KCl}}) - (\text{pH}_{\text{água}}) \quad \text{Eq. 1}$$

Adsorção

Preparou-se amostras de 100 mL com a ATZ a 5,0 mg/L, dissolvida em meio aquoso no pH desejado, de acordo com os valores de pcz determinados anteriormente. Retirou-se uma alíquota de 2,0 mL no tempo inicial. Transferiu-se as soluções para erlenmeyers de 250 mL onde se adicionou 100 mg óxido de interesse. Manteve-se o sistema em agitação em um banho dubnoff SL-157 da marca SOLAB por 6 h a 25,0 °C. Ao final, coletou-se 2,0 mL de cada amostra. Efetuou-se cada experimento em triplicata e analisaram-se as alíquotas em um espectrofotômetro UV-Vis Cary 60.





Resultados e Discussão

Ponto de carga zero

Os valores de PCZ estão apresentados na Tabela 1 e comparados com os da literatura.

Tabela 1 - Ponto de carga zero dos óxidos semicondutores

	ZnO	TiO ₂ (anatase)	TiO ₂ (rutilo)	Nb ₂ O ₅
Experimental	8,7	2,4	4,0	3,9
Teórico^a	9,0	4,0	5,4	4,3
Erro percentual (%)	3,3	40,0	25,9	9,3

^a Kosmulski, 2009.

De acordo com a Tabela 1, determinou-se os valores de PCZ do ZnO e Nb₂O₅ com baixo erro percentual, diferentemente dos óxidos de titânio, nas suas duas estruturas cristalinas: anatase e rutilo. Isso se deve provavelmente ao uso de diferentes técnicas analíticas.

Adsorção

A ATZ apresenta duas bandas de absorção molecular características: 265 nm e 223 nm, de maior absorbância. Embora seja de menor intensidade, escolheu-se 265 nm como comprimento de onda analítico pois é uma região de menor interferência espectral e portanto menores erros associados. Realizaram-se os experimentos de adsorção por 6 h, pois neste tempo o sistema encontrava-se em estado de equilíbrio.

Na Tabela 2 estão apresentados os valores médios das porcentagens de adsorção em cada pH estudado. Para efeitos de comparação entre os óxidos, apresentou-se em termos do ponto de carga zero de cada catalisador. A proposta desta forma de análise é a de buscar correlações entre a adsorção e a carga superficial, dependente do PCZ de cada óxido.

Tabela 2 – Valores de porcentagem de adsorção da ATZ (% ads) nos óxidos semicondutores em relação aos seus pontos de carga zero

Óxidos	PCZ - 1		PCZ		PCZ + 1	
	pH	% ads	pH	% ads	pH	% ads
Nb ₂ O ₅	2,9	0,9	3,9	0	4,9	5,6
ZnO	7,7	2,2	8,7	2,9	9,7	4,0
TiO ₂ (rutilo)	3,0	7,7	4,0	2,6	5,0	4,4
TiO (anatase)	1,4	5,8	2,4	2,1	3,4	9,9





De acordo com a Tabela 2, observou-se que no PCZ do catalisador a adsorção ocorreu com baixa intensidade, abaixo de 3%. Os valores de porcentagem de adsorção no PCZ do TiO_2 e ZnO foram bastante semelhantes e não houve adsorção no PCZ do Nb_2O_5 . De forma geral, notou-se que quando a superfície encontra-se carregada eletricamente a adsorção da ATZ aumenta.

Quando as superfícies estão carregadas positivamente (PCZ-1), o TiO_2 (rutila) se destacou por apresentar maior adsorção, com quase 8%. Quando a superfície está carregada negativamente (PCZ+1), todos os óxidos apresentaram maior adsorção em relação ao PCZ. Observou-se que o TiO_2 (anatase) foi o melhor adsorvente em PCZ+1, com quase 10% de adsorção.

Conclusões

Concluiu-se que o PCZ exerce influência na adsorção da ATZ nos óxidos semicondutores estudados. Nos valores de PCZ a adsorção da ATZ tende a ser baixa e aumenta quando a superfície do óxido está carregada. O dióxido de titânio anatase apresentou maior porcentagem de adsorção, em quase 10%.

Agradecimentos

Ao Programa de Iniciação Científica (PIC/UEM).

Referências

- KOSMULSKI, M. **Surface Charging and Points of Zero Charge**. Boca Raton, CRC Press, 2009.
- KENG, J. C. W.; UEHARA, G. Chemistry, mineralogy and taxonomy of Oxisols and Ultisols. **Proceedings of Soil Crop Science Society of Florida**. v. 33, p. 119-126, 1974.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21(1), p. 69-72, 1998.

