



FOTODEGRADAÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA EM SISTEMAS UV, UV/Nb₂O₅ E UV/TiO₂

Caio Augusto do Amaral Schio¹ (PIC/UEM), Leonardo Zavilenski Fogaça¹ (PIC/UEM), Noboru Hioka², Wilker Caetano², Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado³, Wagner 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: Fotocatálise; atrazina; catalisadores.

Resumo

A degradação de poluentes orgânicos, dentre os quais herbicidas, pode ocorrer por fotólise ou fotocatálise, sistemas contendo um catalisador e radiação ultravioleta. Neste trabalho, avaliou-se o efeito fotocatalítico do dióxido de titânio (TiO₂) e pentóxido de dinióbio (Nb₂O₅) para a degradação do segundo herbicida mais usado no mundo, a atrazina (ATZ). Nestes estudos efetuou-se as foto-reações em pH 2,0 e pH 12,0 por 5 h mediante a irradiação com uma lâmpada de mercúrio de 250 W, sem o bulbo. Verificou-se que a fotólise da ATZ foi bastante intensa nos dois pH avaliados e que o TiO₂ foi o melhor fotocatalisador em pH 12,0, do ponto de vista cinético e termodinâmico.

Introdução

A técnica de fotocatálise heterogênea é bastante útil para o tratamento de poluentes orgânicos recalcitrantes (NOGUEIRA E JARDIM, 1998). Nesta técnica, irradia-se fotocatalisadores com radiação ultravioleta para a geração de espécies oxidantes, tais com o radical hidroxilo, que oxidam o substrato orgânico adsorvido em sua superfície (GLIGOROVSKI *et al*, 2015). Diversos fotocatalisadores vem sendo estudados, especialmente semicondutores, dentre os quais se destacam o TiO₂ e Nb₂O₅. Ambos apresentam valores de *band gap* semelhantes, apresentam baixa toxicidade e alta estabilidade.



**FUNDAÇÃO
ARAUCÁRIA**

CNPq
Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico

PARANÁ
GOVERNO DO ESTADO
Secretaria da Ciência, Tecnologia
e Ensino Superior



físico-química (NOGUEIRA E JARDIM, 1998; LOPES *et al*, 2015). O objetivo deste trabalho foi o de avaliar a ação fotocatalítica do TiO₂, em sua estrutura anatase, e do Nb₂O₅ para a degradação do herbicida atrazina (ATZ), muito usado em lavouras do estado do Paraná.

Materiais e métodos

Estudou-se os processos de fotólise (sem catalisador) e fotocatálise (com catalisador) em 300 mL de solução de ATZ (5,0 mg/L) em dois pH diferentes: pH 2,0 e 12,0. Ajustou-se o pH pela adição de pequena quantidade de solução concentrada de HCl ou NaOH, com o auxílio do pHmetro microprocessado QUIMIS Q-400MT previamente calibrado.

Nos experimentos de fotólise, irradiou-se as amostras com uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 250 W, em um sistema fotoreator construído por nosso grupo, sob agitação contínua, por 5h. Retiraram-se alíquotas de 3,0 mL em tempos regulares e armazenaram-se em frascos âmbar no congelador até o momento da leitura.

Nos sistemas fotocatalíticos, misturou-se 10 mg do catalisador desejado, TiO₂ (Anatase, Sigma Aldrich) ou Nb₂O₅ (CBMM), às amostras de ATZ previamente preparadas. Aguardou-se 30 min no escuro para a adsorção do substrato no catalisador se completar antes de se efetuar a irradiação. Centrifugaram-se todas as amostras antes de armazená-las.

Monitorou-se a cinética da fotodegradação com o espectrofotômetro UV-Vis Agilent Cary 60, em cubetas de quartzo de 1,00 cm de caminho óptico. Escolheu-se 265 nm como comprimento de onda analítico para a determinação das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e das porcentagens de degradação da ATZ. As curvas cinéticas foram aplicadas no modelo de pseudo primeira-ordem descrito pela Eq. 1.

$$\ln(\text{Abs}-\text{Abs}_{\infty} / \text{Abs}_i - \text{Abs}_{\infty}) = - k t \quad \text{Eq. 1}$$

Em que Abs é absorbância em cada tempo; Abs_i é absorbância inicial; Abs_∞ é absorbância final (infinito); k é constante de velocidade e t é o tempo.



**FUNDAÇÃO
ARAUCÁRIA**

CNPq
Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico

PARANÁ
GOVERNO DO ESTADO
Secretaria da Ciência, Tecnologia
e Ensino Superior



Resultados e Discussão

A ATZ apresenta uma banda de absorção molecular em 265 nm, na região do ultravioleta. Com a exposição à irradiação UV, sem ou com catalisador, a absorbância em 265 nm diminui, indicando que houve fotodegradação. Além disso, esse comportamento é acompanhado pelo surgimento de uma banda em 240 nm, indicativa da formação dos produtos. Escolheu-se o comprimento de onda de 265 nm como analítico, monitorando-se, portanto o comportamento da ATZ (reagente). A análise das curvas cinéticas indicou que o equilíbrio foi atingido entre 180 a 240 min (3 a 4h) de irradiação, sem a degradação total da ATZ nas condições testadas.

Na Tabela 1 estão apresentadas as porcentagens de fotodegradação da ATZ por fotólise e fotocatálise, com 5 horas de irradiação. De forma geral nota-se que os processos de fotólise são bastante intensos atingindo 51,8% em pH 2,0 e 79,2% em pH 12,0. Em pH 2,0, o Nb_2O_5 não apresentou atividade significativamente diferente da fotólise e o TiO_2 apresentou considerável maior ação fotocatalítica. Em pH 12,0, tanto na presença de TiO_2 quanto Nb_2O_5 , os processos fotocatalíticos foram cerca de 6% mais intensos que a fotólise.

Tabela 1. Porcentagens de fotodegradação da ATZ por fotólise e fotocatálise com TiO_2 e Nb_2O_5 a 0,33 g/L, com 5 horas de irradiação, e 25°C.

Sistema	pH 2,0	pH 12,0
Fotólise	51,8	79,2
Nb_2O_5	51,5	84,4
TiO_2	67,7	85,2

Na Tabela 2 estão apresentadas as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem dos sistemas descritos acima.

Tabela 2. Constantes de velocidade de cinéticas de pseudo-primeira ordem (k) para a degradação da ATZ por fotólise e fotocatálise com TiO_2 e Nb_2O_5 a 0,33 g/L e 25°C.

Sistema	$k \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (pH 2,0)	$k \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (pH 12,0)
Fotólise	15,9	11,1
TiO_2	16,2	16,1
Nb_2O_5	9,5	9,7



**FUNDAÇÃO
ARAUCÁRIA**

CNPq
Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico

PARANÁ
GOVERNO DO ESTADO
Secretaria da Ciência, Tecnologia
e Ensino Superior



Nota-se que, apesar do Nb_2O_5 proporcionar degradação percentual próxima a do TiO_2 , as constantes de velocidade são as menores dentre os três sistemas avaliados, o que implica em menores velocidades de reação.

As constantes de velocidade com o TiO_2 são idênticas nos dois pH avaliados e foram as maiores nos sistemas estudados. Uma vez que a degradação da ATZ com o TiO_2 em pH 12,0 proporcionou também a maior porcentagem de redução da absorbância em 265 nm, elegeu-se esse sistema como o mais eficiente para a degradação da ATZ.

Conclusões

A degradação da ATZ ocorre por fotólise com alta intensidade e considerável rapidez. Na presença de Nb_2O_5 , ocorre aumento da intensidade de fotodegradação, embora a velocidade diminua. Entretanto, na presença de TiO_2 , a fotodegradação se mostrou mais intensa e rápida em relação a fotólise, nos dois pH estudados.

Agradecimentos

Programa de Iniciação Científica (PIC/UEM)

Referências

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**. v. 21(1), 1998, p. 69-72.

LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F; PARIS, E. C; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatálise heterogênea. **Química Nova**. v. 38(1), 2015, p. 106-117.

GLIGOROVSKI, S.; STREKOWSKI, R.; BARBATI, S.; VIONE, D. Environmental implications of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$). **Chem. Rev.** v. 115, 2015, p. 13051–13092.



**FUNDAÇÃO
ARAUCÁRIA**

CNPq
Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico

PARANÁ
GOVERNO DO ESTADO
Secretaria da Ciência, Tecnologia
e Ensino Superior