



## FOTODEGRADAÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA EM SISTEMAS UV, UV/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> E UV/TiO<sub>2</sub>

Caio Augusto do Amaral Schio<sup>1</sup> (PIC/UEM), Leonardo Zavilenski Fogaça<sup>1</sup> (PIC/UEM), Noboru Hioka<sup>2</sup>, Wilker Caetano<sup>2</sup>, Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado<sup>3</sup>, Vagner Roberto Batistela<sup>1</sup> (Orientador), e-mail: [vagner.batistela@yahoo.com.br](mailto:vagner.batistela@yahoo.com.br)

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Maringá – Departamento de Tecnologia

<sup>2</sup> Universidade Estadual de Maringá – Departamento de Química

<sup>3</sup> 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 fotocatalise, sistemas contendo um catalisador e radiação ultravioleta. Neste trabalho, avaliou-se o efeito fotocatalítico do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e pentóxido de níbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 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 TiO<sub>2</sub> foi o melhor fotocatalisador em pH 12,0, do ponto de vista cinético e termodinâmico.

### Introdução

A técnica de fotocatalise 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 TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ambos apresentam valores de *band gap* semelhantes, apresentam baixa toxicidade e alta estabilidade





físico-química (NOGUEIRA E JARDIM, 1998; LOPES *et al*, 2015). O objetivo deste trabalho foi o de avaliar a ação fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ , em sua estrutura anatase, e do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  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 fotocatalise (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,  $\text{TiO}_2$  (Anatase, Sigma Aldrich) ou  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (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;  $\text{Abs}_i$  é absorbância inicial;  $\text{Abs}_\infty$  é absorbância final (infinito); k é constante de velocidade e t é o tempo.





## 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 fotocatalise, 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  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  não apresentou atividade significativamente diferente da fotólise e o  $\text{TiO}_2$  apresentou considerável maior ação fotocatalítica. Em pH 12,0, tanto na presença de  $\text{TiO}_2$  quanto  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , os processos fotocatalíticos foram cerca de 6% mais intensos que a fotólise.

**Tabela 1.** Porcentagens de fotodegradação da ATZ por fotólise e fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a 0,33 g/L, com 5 horas de irradiação, e 25°C.

Sistema	pH 2,0	pH 12,0
<b>Fotólise</b>	51,8	79,2
<b><math>\text{Nb}_2\text{O}_5</math></b>	51,5	84,4
<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	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 fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  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)
<b>Fotólise</b>	15,9	11,1
<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	16,2	16,1
<b><math>\text{Nb}_2\text{O}_5</math></b>	9,5	9,7





Nota-se que, apesar do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  proporcionar degradação percentual próxima a do  $\text{TiO}_2$ , 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  $\text{TiO}_2$  são idênticas nos dois pH avaliados e foram as maiores nos sistemas estudados. Uma vez que a degradação da ATZ com o  $\text{TiO}_2$  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  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ocorre aumento da intensidade de fotodegradação, embora a velocidade diminua. Entretanto, na presença de  $\text{TiO}_2$ , 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  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  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.

