ÓXIDOS MISTOS A BASE DE TIO_2/ZNO APLICADOS NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA ATRAZINA

Gabriel Maschio de Souza (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Gabriela Nascimento da Silva (Participante), Luiz Mario de Matos Jorge (Co-Orientador), Onélia Aparecida Andreo dos Santos (Orientadora), e-mail: gamaschio@gmail.com

Universidade Estadual de Maringá/Centro de Tecnologia/Maringá, PR.

Engenharias, Engenharia Química, Catálise.

Palavras-chave: fotocatálise, degradação, atrazina.

Resumo

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-*s*-triazina), um agroquímico altamente tóxico e de difícil degradação natural, tem sido frequentemente encontrado no monitoramento de solos, alimentos e águas fluviais ou subterrâneas, devido ao uso excessivo no meio ambiente. Neste sentido, uso de fotocatalisadores para a descontaminação de águas contendo materiais orgânicos se mostra como uma alternativa eficiente devido as suas propriedades oxidativas. O processo envolve a ativação, por luz solar ou artificial, de um material semicondutor, ocasionando a mineralização total ou parcial desses contaminantes. Neste contexto, o presente trabalho visa à degradação da atrazina, por fotocatálise, utilizando óxidos mistos a base de TiO_2 e ZnO como catalisadores.

Introdução

A atrazina, um herbicida tóxico e de difícil degradação natural, é amplamente utilizado no controle de ervas daninhas em diversas culturas anuais e perenes, como milho e cana-de-açúcar. No entanto o seu lançamento para o ecossistema tem causado muitas doenças em seres humanos e intensa poluição ambiental, principalmente em águas e alimentos (MOURÃO et al., 2010). Neste sentido, a fotocatálise heterogênea, um processo oxidativo avançado (POA), vem atraindo grande interesse da comunidade cientifica, como uma forma alternativa para degradar compostos orgânicos. Esse processo visa à degradação do poluente por meio da neutralização do

contaminante, sem deixar resíduos perigosos ao meio ambiente (PARRA et al., 2004). De acordo com a literatura (RICHARD et al, 1997), os semicondutores TiO_2 e o ZnO vem sendo amplamente utilizados, pois ambos se encontram com grande disponibilidade, baixo custo e não apresentam toxicidade. Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho consiste em avaliar o desempenho de catalisadores a base de óxidos mistos TiO_2-ZnO, contendo 10%, em massa, de ZnO em sua composição e catalisadores TiO_2 e ZnO puros, na degradação fotocatalítica da atrazina.

Materiais e métodos

Preparação e Caracterização dos Fotocatalisadores

Na preparação do óxido misto 10%ZnO/TiO_2, pelo método da impregnação com excesso de solvente, foram utilizados TiO_2 e ZnO comerciais puros. O método consiste basicamente em dissolver o TiO_2 em água desionizada, sob lenta agitação e, nesta adicionar 10%, em massa, de ZnO, também previamente dissolvido em água desionizada. A mistura resultante foi mantida sob agitação por 12 horas, seca em rota-evaporador para eliminar o excesso de solvente e, após em estufa por 24 horas para a secagem completa (SANTOS, 1999). Por fim, os catalisadores TiO_2, ZnO e 10%ZnO/TiO_2, foram calcinados em mufla por 4 horas a 400°C; temperatura determinada por análise termogravimétrica (ATG). Após a síntese, tanto os precursores quanto o catalisador suportado foram ainda caracterizados por medidas de adsorção/dessorção de N_2 (área superficial específica, volume específico e diâmetro médio de poros) e difração de raios X (DRX).

Testes Fotocatalíticos

A atividade catalítica dos materiais foi avaliada em reator batelada, na presença de 1 mg/L de atrazina previamente dissolvida em 750 mL de água desionizada. Na solução contendo o herbicida foram adicionados 10mg do catalisador e a mistura resultante foi mantida sob agitação constante durante a reação (período de 1 hora). A fonte de luz UV consistiu em uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W. Para avaliar a degradação da atrazina alíquotas foram retiradas em intervalos regulares (0, 2, 5, 10, 20, 30 e 60min), filtradas com membrana Millipore 0,45 µm para retirada dos catalisadores e enviadas para análise. As leituras foram realizadas por cromatografia em fase líquida de alta eficiência, com detector UV a 221nm, Coluna C18, 5µ, comprimento 250 mm e diâmetro 4,6 mm, vazão de

1mL.min^{-1} e fase móvel composta de uma solução aquosa de acetonitrila com 55% em volume ((PARRA et al., 2004; MOURÃO et al., 2010).

Resultados e Discussão

Caracterização dos Catalisadores

Os resultados obtidos com a análise de difração de raios X, mostra que no catalisador suportado 10%ZnO/TiO_2 foram encontrados picos referentes ao TiO_2, na fase anatase em 25.4°, 38.6° e 48.1° e, picos referentes ao ZnO em 31.8°, 36.3° e 47.5°, mesmos picos encontrados para os óxidos puros, indicando que a síntese por impregnação com excesso de solvente foi eficiente e manteve as características dos óxidos puros. A análise textural, por sua vez, determinada por medidas de adsorção-dessorção de N_2, mostra que o óxido misto (10%ZnO/TiO_2) apresenta uma estrutura mesoporosa, com área superficial específica de 7.17 m^2/g, volume específico de poros de 7.887x10^{-3} cm^3/g e diâmetro médio de poros de aproximadamente 22Å.

Testes Fotocatalíticos

A Figura 1 apresenta os resultados obtidos com a degradação fotocatalítica da atrazina na presença de TiO_2, ZnO e 10%ZnO/TiO_2.

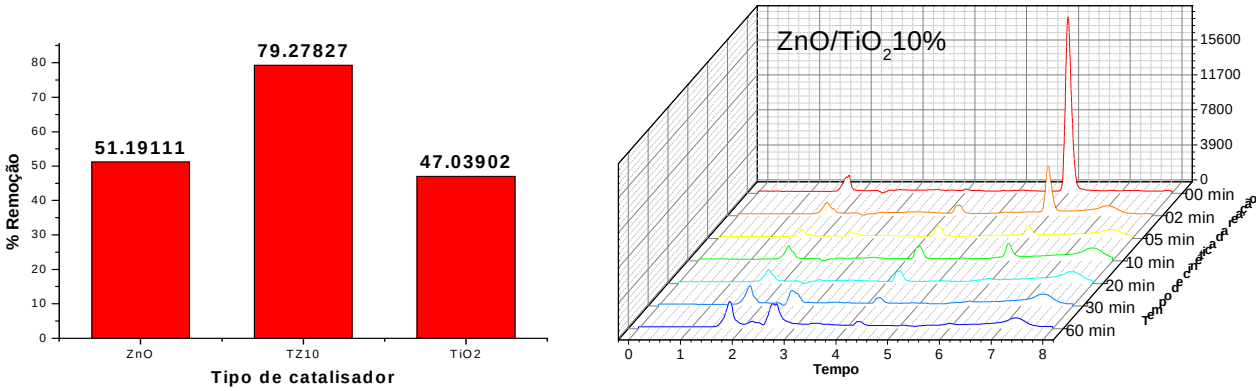

Figura 1 – Degradação da atrazina na presença de 10%ZnO/TiO_2: a) % de remoção, 2 min de reação; e b) degradação, 60 min de reação

Observa-se que o ZnO e o TiO_2, puros, degradam praticamente a mesma porcentagem de atrazina (aproximadamente 50%), com relação a sua concentração inicial, para 2 min de reação (Figura 1a). Na presença de 10%ZnO/TiO_2, por sua vez, aproximadamente 79,28% da atrazina presente no meio degradou em 2 min de reação (Figura 1a). Desta forma, pode-se

observar um efeito sinérgico com a impregnação dos dois óxidos. Observa-se também que a atrazina apresenta um tempo de retenção dentro da coluna cromatográfica de aproximadamente 6 min (Figura 1 b) e, que neste tempo torna-se visível a diminuição da quantidade de herbicida presente no meio reacional com o desenvolvimento da reação com completa degradação em 30 minutos de reação. Contudo, observa-se ainda o surgimento de pequenos picos em outros tempos de retenção, o que pode indicar possível formação de intermediários como subprodutos da reação.

Conclusões

A degradação fotocatalítica da atrazina foi eficiente, utilizando apenas uma pequena quantidade de catalisador. No catalisador suportado, 10%ZnO/TiO_2, ocorreu um efeito sinérgico entre o TiO_2 e o ZnO.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao programa PIBIC/CNPQ-Fundação Araucária-UEM, ao DEQ e ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP), pelo suporte oferecido para a realização deste projeto.

Referências

MOURÃO, H. A. J. L.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Synthesis of TiO_2-coated $CoFe_2O_4$ photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water. **Applied Catalysis A: General**, v. 382, n. 2, p. 284 - 292, 2010.

PARRA, S.; STANCA, S. E.; GUASAQUILL, I.; THAMPI, K. R. Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO_2. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 51, n. 2, p.107 - 116, 2004.

RICHARD, C.; BOSQUET, F.; PILICHOWSKI, J. Photocatalytic transformation of aromatic compounds in aqueous zinc oxide suspensions: effect of substrate concentration on the distribution of products. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, v. 108, n. 1, p.45-49, 1997.

SANTOS, O. A. A. **Hidrogenação seletiva do ácido oléico em catalisadores de rutênio**. 1999. 229f. Tese (Doutorado)-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.