

CATALISADORES A BASE DE ÓXIDOS MISTOS PROMOVIDOS COM FERRO APLICADOS NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA

Valeria Ferris Marchi (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Onélia Aparecida Andreo dos Santos (Orientadora), Luis Mario de Matos Jorge (Co-Orientador), Gabriela Nascimento da Silva (Participante), e-mail: oneliaandreo@hotmail.com.

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

Engenharia/ Engenharia Química.

Palavras-chave: fotocatalise, atrazina, dopagem.

Resumo:

Muito utilizada em culturas de milho, soja e cana-de-açúcar, a atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina) é um herbicida do tipo triazina, com elevada toxicidade, de difícil degradação natural e que cada vez mais vem sendo detectado em análises de águas superficiais e subterrâneas. A fotocatalise heterogênea se apresenta como uma alternativa para degradação de compostos orgânicos, dentre eles a atrazina, devido a seu poder de oxidação. Desta forma, esse trabalho teve por objetivo avaliar o desempenho de catalisadores a base de óxidos mistos (ZnO/TiO_2) dopados com ferro, bem como dos óxidos puros, na degradação fotocatalítica da atrazina em fase aquosa sob radiação UV. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação com excesso de solvente e caracterizados por medidas de adsorção-dessorção de N_2 , termogravimetria (ATG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os testes fotocatalíticos foram realizados em reator batelada isolado do ambiente por uma câmara escura, mantido sob agitação constante. Os produtos da reação foram analisados por espectrofotometria UV-Vis e por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para avaliar o comportamento da atrazina ao longo da reação. Os resultados mostraram que a fotólise exerce pouca influência na degradação da atrazina e que a dopagem dos óxidos mistos com ferro tornou o processo mais eficiente.

Introdução

A atrazina é um herbicida popular, devido ao seu baixo custo e porque atua em sinergia quando utilizado com outros herbicidas. Possui tempo de meia-vida no solo que varia de 4 a 57 anos e em água superficiais de até 1 ano. Um dos grandes problemas associados à atrazina é o fato de apresentar baixa adsorção e ser bastante estável, em baixas temperaturas, o que lhe fornece mobilidade e alta capacidade de lixiviação, podendo assim atingir diversas fontes de água ^[1]. A fotocatalise heterogênea, um Processo

Oxidativo Avançado (POA) vem sendo utilizado como meio para decompor compostos orgânicos. Esse processo visa à degradação do poluente por meio da neutralização do contaminante, sem deixar resíduos perigosos ao ambiente a partir da ativação térmica dos catalisadores por meio da luz solar ou artificial. Os POAs se baseiam na geração de radicais oxidantes altamente reativos, como o OH^\cdot , os quais podem reagir com o poluente orgânico oxidando-os a CO_2 e H_2O , ou a compostos menos poluentes [2]. O TiO_2 e o ZnO são muito utilizados como fotocatalisadores, uma vez que se encontram com grande disponibilidade, baixo custo e não apresentam toxicidade [3]. O ferro, por sua vez, age como sequestrador de elétrons tornando o processo mais eficiente. Desta forma, o objetivo principal deste trabalho consiste em avaliar o desempenho de catalisadores a base de óxidos mistos (ZnO/TiO_2) contendo 15%, em massa, de ZnO dopados com ferro, bem como dos óxidos puros na degradação fotocatalítica da atrazina.

Materiais e métodos

Preparação e caracterização dos catalisadores

Os catalisadores 1%Fe/15%ZnO/ TiO_2 foram preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente [3]. Basicamente a metodologia consistiu na mistura dos precursores (ZnO , TiO_2 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, fornecidos pela Dinâmica, Synth e Sigma Aldrich, respectivamente.) usados na preparação dos catalisadores, previamente dissolvidos em água ultrapura. A mistura resultante foi mantida em agitação por 16 horas e, após o material foi submetido à secagem previa em rotaevaporador seguida pela secagem em estufa a 80°C por 24 horas. Os catalisadores foram calcinados a 400°C , de acordo com resultados obtidos pela análise termogravimétrica (ATG) e, caracterizados por medidas de adsorção-dessorção de N_2 , MEV e EDS.

Testes fotocatalíticos

O efluente sintético contendo a atrazina na concentração inicial de 5 ppm foi mantido sob agitação por alguns minutos para a completa homogeneização e, após uma amostra (3 mL) foi retirada para análise do branco. Após esse processo, 0,0375g do catalisador foram adicionados à solução e, o reator batelada foi inserido em um banho ultrassônico, para dispersar o catalisador no meio. Esta mistura permaneceu no banho por um período de 5 a 10 minutos, e em seguida o reator contendo a mistura reacional foi inserido em um câmara isolada, mantido sob agitação e irradiado por luz UV fornecida por uma lâmpada de 250W. As amostras foram coletadas nos tempos de 00, 05, 10, 20, 30 e 60 minutos, e filtradas em membrana Milipore 0,45 μm para retirada do catalisador. As leituras das amostras foram realizadas por espectrometria de varredura em um equipamento 330 UV – Vis 1800 e por cromatografia líquida, ambos da Shimadzu. Antes dos ensaios fotocatalíticos propriamente ditos, foram realizados ensaios de fotólise para verificar a degradação da atrazina somente na presença de luz. As demais condições se mantiveram constantes.

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

Os resultados obtidos por EDS mostraram a presença de ZnO, TiO₂, O₂ e Fe na superfície dos catalisadores, na quantidade esperada. As micrografias obtidas por MEV mostraram partículas esféricas com estrutura irregular bastante porosa e granular. Os valores obtidos para a área e volume específico de poros para 1%Fe/15%ZnO/TiO₂, foram de 28,12 m²/g e 0,045 cm³/g, respectivamente; enquanto para os óxidos puros foram de 11 m²/g e 0,0165 cm³/g para o TiO₂ e 8 m²/g e 0,0105 cm³/g, para o ZnO, evidenciando o aumento da área e do volume específico de poros com a mistura dos óxidos e com adição de ferro. Os diâmetros médios de poros obtidos para os óxidos, bem como para 1%Fe/15%ZnO/TiO₂ foram maiores que 2 nm, classificados como mesoporos, segundo a IUPAC.

Testes reacionais

A degradação da atrazina na presença do ZnO e do TiO₂ foi de aproximadamente 39% e 49%, respectivamente, enquanto que na presença de 1%Fe/15%ZnO/TiO₂ foi de aproximadamente 77%, após 5 min de reação, evidenciando que a mistura de óxidos e a adição de ferro aumentou a eficiência do processo. A fotólise, por sua vez, apresentou uma remoção de aproximadamente 11%, tendo pouca influência na degradação (Figura 1).

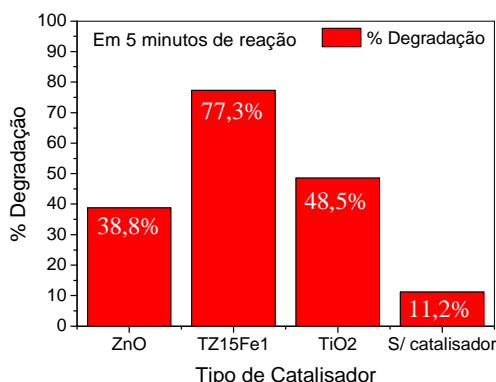


Figura 1: Fotólise e degradação fotocatalítica da atrazina na presença dos catalisadores.

A Figura 2 mostra a evolução da degradação da atrazina com o tempo de reação. Já nos primeiros minutos de reação observa-se o consumo da atrazina (tempo de retenção de 6 min) e o aparecimento de dois novos picos, produtos da degradação, um no tempo de retenção de aproximadamente 1,4 min e outro em 4,1 min. Em 20 min de reação a atrazina já havia sido praticamente consumida e simultaneamente se observa o consumo dos produtos de degradação (Figura 2b). Da mesma forma, na Figura 2a, observa-se o decréscimo do pico da atrazina (221 nm) e a formação do subproduto da reação com pico em 240 nm, que após,

degrada continuamente. Em 60 min de reação a atrazina é totalmente consumido e apenas traços dos subprodutos são ainda observados.

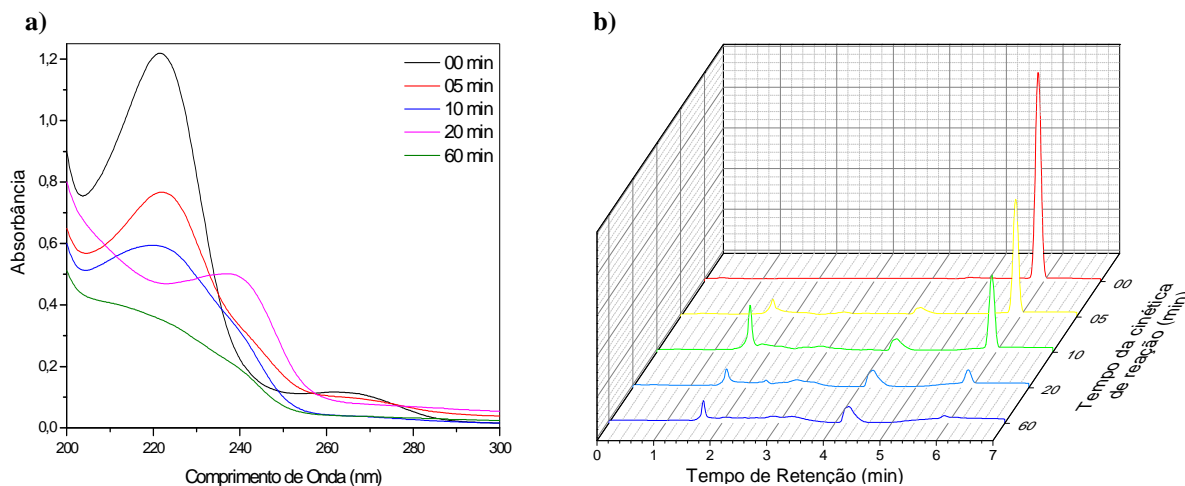


Figura 2: a) Varredura espectral para reação na presença de 1%Fe/15%ZnO/TiO₂ calcinado, b) Degradação da atrazina para 60 min de reação.

Conclusões

A adição de ferro na superfície dos óxidos mistos contendo 15%, em massa, de ZnO melhorou a atividade fotocatalítica do catalisador quando aplicado no tratamento de águas contendo atrazina.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PIBIC/CNPQ-Fundação Araucária UEM, ao DEQ e a COMCAP, pelo suporte oferecido na realização deste projeto.

Referências

- [1] CAMPOS, F.; AGUIAR, A.C.; MEDEIROS, V.S; BRANQUINHO, A. C.; SILVA, F.C.; ANDRADE, R.A.; CHAVES, A.R.; Degradação fotocatalítica de atrazina na presença de catalisadores nanoparticulados; **Quim. Nova**, Vol. 40, No. 1, 36-41, 2017;
- [2] FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1989;
- [3] SILVA, G. N. **Estudo da fotodegradação da atrazina na presença de nanopartículas de óxidos mistos aplicando diferentes formas de energias**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá. 2017.