

## DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA NA PRESENÇA DE CATALISADORES A BASE DE ÓXIDOS MISTOS DOPADOS COM PRATA

Fernanda Miyuki Iwasaki Ishizu (PIC/Uem), Onélia Aparecida Andreo dos Santos (Orientadora), Luiz 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.

**Engenharias / Engenharia Química.**

**Palavras-chave:** fotocatalise, degradação, atrazina.

### Resumo:

A atrazina é um herbicida muito utilizado nas culturas de soja, milho e cana-de-açúcar. Desta forma, o uso excessivo deste herbicida tem acarretado na contaminação das águas superficiais e subterrâneas, devido à sua capacidade de sorção e adsorção em diferentes tipos de solo. A atrazina possui grande potencial de desenvolver o câncer, entre eles o de próstata, ovário, útero, mama. Neste sentido, a degradação fotocatalítica deste composto tem despertado grande interesse devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes. Desta forma, esse trabalho teve por objetivo avaliar o desempenho de catalisadores à base de óxidos mistos ( $ZnO/TiO_2$ ) dopados com prata, 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  $N_2$ , microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os testes fotocatalíticos foram realizados em reator batelada e os produtos da reação foram analisados por espectrofotometria UV-Vis. Os resultados mostraram que a adição de prata na superfície dos óxidos mistos aumenta a eficiência do processo.

### Introdução

Há alguns anos atrás, fatores como crescimento populacional alterou o ciclo biogeoquímico do planeta já que um avanço tecnológico foi necessário. Assim, com os problemas gerados frente à população e a falta de conhecimento fizeram com que ocorresse um desequilíbrio no ambiente<sup>[1]</sup>. A atrazina é um dos pesticidas mais comuns encontrados em fontes de águas subterrâneas e fontes de água potável por ser amplamente utilizada no controle de pragas. 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 no ambiente.

Os POAs se baseiam na geração de radicais oxidantes altamente reativos, como o  $\text{OH}^-$ , os quais podem reagir com o poluente orgânico oxidando-os a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , ou a compostos menos poluentes <sup>[2]</sup>. O  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{ZnO}$  são apresentados como excelentes catalisadores na fotodegradação de poluentes orgânicos. Contudo, é possível melhorar a atividade destes óxidos por meio da combinação dos mesmos ou por meio da dopagem com metais de transição, como a adição de prata, por exemplo <sup>[3]</sup>. Desta forma, o objetivo principal deste trabalho consiste em avaliar o desempenho de catalisadores a base de óxidos mistos ( $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ ) contendo 15%, em massa, de  $\text{ZnO}$  dopados com prata, bem como dos óxidos puros na degradação fotocatalítica da atrazina.

## **Materiais e métodos**

### *Preparação e Caracterização dos Fotocatalisadores*

Na preparação do catalisador 3%Ag/15%ZnO/TiO<sub>2</sub> pelo método da impregnação com excesso de solvente foram utilizados o TiO<sub>2</sub> (da Synth) e o ZnO (fornecido pela Dinâmica). O método consistiu basicamente em dissolver o TiO<sub>2</sub> em água desionizada, sob lenta agitação e, neste adicionar 15%, em massa, de ZnO dopado com 3% de prata também previamente dissolvido em água desionizada. A mistura resultante foi mantida sob agitação por 12 horas, seca em rota-evaporador e, após em estufa por 24 horas para a secagem completa. Por fim, os óxidos comerciais puros (TiO<sub>2</sub> e ZnO), bem como o catalisador suportado (3%Ag/15%ZnO/TiO<sub>2</sub>), foram submetidos à calcinação em mufla, em atmosfera oxidante (ar), por 4 horas a 300°C. Após a síntese, os catalisadores foram caracterizados por medidas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (determinação da área específica ou área B.E.T., volume específico e diâmetro médio de poros), MEV e EDS.

### *Testes Fotocatalíticos*

A atividade catalítica dos materiais foi avaliada em reator batelada, na presença de 5 mg/L de atrazina previamente dissolvida em 750 mL de água desionizada. Na solução contendo o herbicida foram adicionados 35,7mg do catalisador e a mistura resultante foi mantida sob agitação constante durante a reação (período de 1 hora). A radiação UV foi fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W. Para avaliar a degradação da atrazina alíquotas foram retiradas em intervalos regulares (0, 5, 10, 20, 30 e 60 min), filtradas com membrana Millipore 0,22 µm para retirada dos catalisadores e enviadas para análise. As leituras foram realizadas por espectroscopia UV-Vis.

## **Resultados e Discussão**

### *Caracterização dos catalisadores*

A Figura 1 mostra as micrografias obtidas por MEV para o  $\text{TiO}_2$  (Figura 1.a), para o  $\text{ZnO}$  (Figura 1.b) e para  $3\%\text{Ag}/15\%\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  (Figura 1.c), calcinados. As micrografias mostraram a presença de partículas esféricas com estrutura irregular bastante porosa. Além disso, a Figura 1.c indica que houve um aumento da porosidade das partículas e as marcações em vermelho na figura sinalizam a presença de prata que está representada por filetes. O resultado da análise de EDS realizada para o catalisador  $3\%\text{Ag}/15\%\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  mostrou a presença dos elementos titânia, zinco e prata distribuídos de forma homogênea, na superfície do catalisador, comprovando a eficiência do método de síntese.

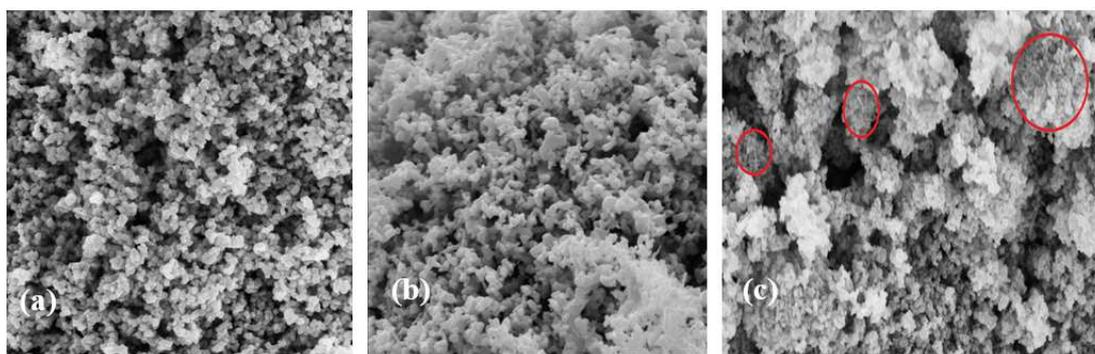


Figura 1 - Micrografias obtidas por MEV: (a)  $\text{TiO}_2$  (b)  $\text{ZnO}$  (c)  $3\%/15\%\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ .

A análise textural, por sua vez, determinada por medidas de adsorção-desadsorção de  $\text{N}_2$ , mostra que o catalisador  $3\%\text{Ag}/15\%\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  calcinado apresenta uma estrutura mesoporosa, com área específica da ordem de  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ , volume específico de poros de  $0,029 \text{ cm}^3/\text{g}$  e diâmetro médio de poros de aproximadamente  $3,993 \text{ nm}$ . Para o  $\text{TiO}_2$  calcinado, a área superficial foi de  $11 \text{ m}^2/\text{g}$  e o volume específico de  $0,0129 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Enquanto que para o  $\text{ZnO}$  calcinado, a área superficial foi de  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  e o volume foi de  $0,0087 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Os diâmetros médios de poros obtidos para os óxidos puros, também foram superiores a  $3 \text{ nm}$ , que segundo a IUPAC representam estruturas mesoporosas.

### Testes reacionais

A Figura 2.a mostra a variação da absorbância com o tempo de reação para o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $3\%\text{Ag}/15\%\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  (denominado de TZ15Ag3). De acordo com os resultados obtidos é possível observar que a mistura dos óxidos e a adição de prata aumentou a eficiência do processo, uma vez que a absorbância diminuiu com o tempo de forma mais acentuada do que a observada com os óxidos puros. Por outro lado, a Figura 2.b mostra as curvas da degradação do catalisador  $3\%\text{Ag}/15\%\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  em diferentes tempos de reação. Após 05 minutos de irradiação pode-se notar que a intensidade do pico observado em  $221 \text{ nm}$ , referente à atrazina, diminuiu bruscamente, indicando a rápida degradação da atrazina. Contudo, a partir dos 10 minutos, o comportamento da curva muda, indicando a formação de

subprodutos, no comprimento de onda de 240 nm, que de acordo com a literatura indica ser a hidroxiatrazina [3].

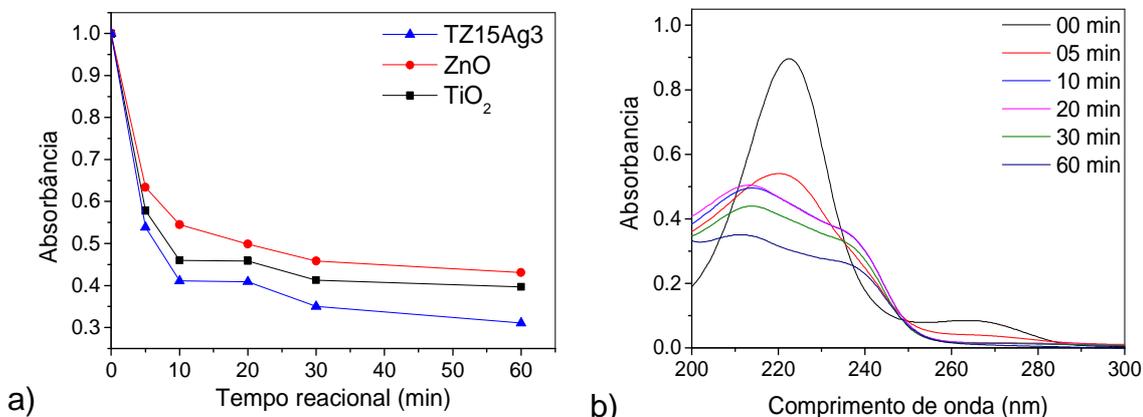


Figura 2 – Absorbância dos catalisadores: a) em função do tempo reacional b) em função do comprimento de onda.

## Conclusões

A adição de prata 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 programa PIC/UEM, ao DEQ e a COMCAP, pelo suporte oferecido na realização deste projeto.

## Referências

- [1] TEIXEIRA, C.P.A.B., JARDIM, W.F.; **Processos oxidativos avançados. Conceitos teóricos**, Caderno temático volume 3, Campinas, 2004.
- [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.