

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA ATRAZINA

Daniel Osvaldo Milchiari da Silveira (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: fotodegradação, atrazina, calcinação.

Resumo:

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina), um herbicida do tipo triazina, é altamente tóxica e de difícil degradação natural. Devido ao seu uso extensivo, tem sido frequentemente encontrada no monitoramento de solos, alimentos e mananciais hídricos. O tratamento de águas contendo contaminantes, a partir do uso de fotocatalisadores, se mostra como uma alternativa eficiente devido às suas propriedades oxidativas. Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a influência da temperatura de calcinação na degradação da atrazina, por fotocatalise, utilizando como catalisadores óxidos mistos dopados com ferro, calcinados em diferentes temperaturas e, caracterizados por medidas de adsorção-dessorção de N_2 , microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os resultados mostraram que a degradação da atrazina aumenta com a temperatura de calcinação até $400^\circ C$ e, a partir desta temperatura mantém-se praticamente constante, nas condições estudadas.

Introdução

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) é um herbicida seletivo utilizado no controle de pragas em diversas culturas agrícolas, nomeadamente milho, sorgo e cana de açúcar e é muito popular devido ao seu baixo custo. Entretanto, devido ao seu uso intensivo, tem sido ameaça ao ambiente por contaminar principalmente água e alimentos ^[1,2]. Assim, a busca de métodos eficazes para a degradação de contaminantes, dentre eles a atrazina tem sido constante. Os chamados "Processos Oxidativos Avançados" (POA), dentre eles a fotocatalise heterogênea, vêm atraindo grande interesse da comunidade científica por decompor compostos orgânicos por meio da degradação do poluente, sem deixar resíduos perigosos ao ambiente. O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de semicondutores por luz solar ou artificial, ocasionando a mineralização total ou parcial desses contaminantes ^[2]. O TiO_2 e o ZnO são muito utilizados como fotocatalisadores, por serem de baixo custo, fácil

obtenção e não apresentarem toxicidade [3]. Contudo, é possível melhorar a atividade destes semicondutores por meio da combinação dos mesmos, bem como por meio de adição de metais de transição, como o ferro, por exemplo. Além disso, o tratamento térmico nos quais estes óxidos são submetidos pode alterar as suas propriedades fotocatalíticas, por meio de mudanças texturais, morfológicas e estruturais impostas ao catalisador. Desta forma, o objetivo principal deste trabalho consiste em preparar catalisadores a base de óxidos mistos (ZnO/TiO_2) contendo 8%, em massa, de ferro, calciná-los em diferentes temperaturas (200, 300, 400 e 500°C) e avaliar os seus desempenhos na degradação fotocatalítica da atrazina.

Materiais e métodos

Preparação e Caracterização dos Fotocatalisadores

Na preparação do catalisador 8%Fe/15%ZnO/TiO₂, pelo método da impregnação com excesso de solvente, foram utilizados como precursores o TiO₂ (da Synth), o ZnO (da Dinâmica) e o Fe(NO₃)₃·9H₂O (da Sigma-Aldrich). O método consistiu basicamente em dissolver o TiO₂ em água desionizada e, sob lenta agitação adicionar o ZnO e o nitrato de ferro, também previamente dissolvidos em água desionizada, na quantidade necessária para preparar o catalisador suportado. 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. O catalisador foi calcinado a 200°C, 300°C, 400°C e 500°C por 4 horas e caracterizado por medidas de adsorção/dessorção de N₂, MEV e EDX.

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 (1 hora). A fonte de 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 de tempo (0, 5, 10, 20, 30 e 60 min), filtradas em membrana Millipore 0,22 µm e enviadas para análise. As leituras foram realizadas por cromatografia em fase líquida de alta eficiência, com detector UV a 221nm e coluna C18 [3].

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

As micrografias obtidas por MEV mostraram que os catalisadores são constituídos por partículas esféricas com estrutura irregular bastante porosa. A temperatura de calcinação não teve influência significativa na morfologia

dos catalisadores. Os resultados obtidos com as análises EDS mostraram a presença de TiO_2 , ZnO , O_2 e Fe , distribuídos de forma homogênea na superfície do catalisador, comprovando a eficiência do método de síntese, independente da temperatura de calcinação. A Tabela 1 mostra os valores da área específica (S_g), volume específico (V_p) e diâmetro médio (d_p) de poros obtidos com as medidas de adsorção-dessorção de N_2 . Observa-se pelos resultados que área (ou área B.E.T.), o volume e o diâmetro médio de poros aumentam com o aumento da temperatura de calcinação. Este aumento pode ser atribuído à perda de água e à eliminação de impurezas e de materiais orgânicos adsorvidos no catalisador durante o processo de síntese, favorecendo a reorganização estrutural dos cristais [3]. Os diâmetros médios de poros obtidos para os catalisadores calcinados nas diferentes temperaturas foram da ordem de 3 nm, representando estruturas mesoporosas segundo a IUPAC.

Tabela 1 - Medidas de adsorção-dessorção de N_2 para 8%Fe/15%ZnO/TiO₂ calcinado em diferentes temperaturas

Temperatura de calcinação (°C)	S_g m^2/g	V_p cm^3/g	d_p (nm)
200	14	0,0277	2,67
300	21	0,0312	2,91
400	23	0,0337	3,24
500	25	0,0397	3,96

Testes reacionais

A Figura 1 apresenta os resultados obtidos com a degradação fotocatalítica da atrazina na presença de 8%Fe/15%ZnO/TiO₂. Observa-se por meio da figura que o aumento da temperatura de calcinação proporcionou um aumento na fotoatividade do catalisador, passando por um máximo em temperaturas próximas de 400°C, alcançando 95% de degradação em 10 min de reação (Figura 1a). Contudo, a partir desta temperatura a porcentagem de degradação mantém-se praticamente constante, evidenciando que 400°C pode ser considerada a temperatura ótima de calcinação, nas condições estudadas. Na Figura 1b observa-se o decréscimo do pico da atrazina (tempo de retenção 6 min) e simultaneamente o aparecimento de dois novos picos de baixa intensidade, um em aproximadamente 1,64 min e outro em aproximadamente 4,2 min, já nos primeiros minutos, evidenciando a formação de intermediários como subprodutos da reação. De acordo com os cromatogramas obtidos fica evidente a alta atividade do fotocatalisador conduzindo à degradação total da atrazina em apenas 10 minutos de reação. Com o consumo da atrazina

os subprodutos de degradação são também continuamente consumidos, observando-se apenas traços ao final de 60 minutos de reação.

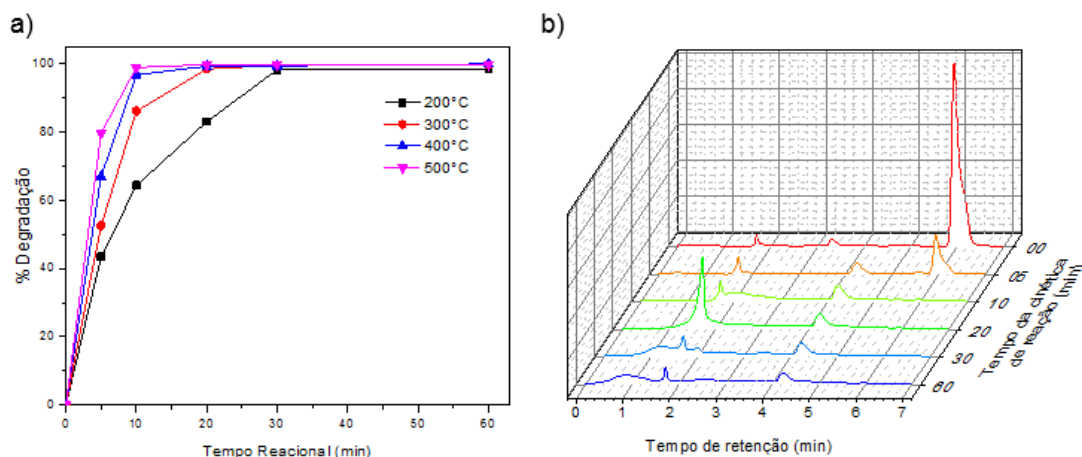


Figura 1 - a) Degradação da atrazina na presença de 8%Fe/15%ZnO/TiO₂ calcinado em diferentes temperaturas, b) Cromatograma típico: catalisador calcinado a 500°C.

Conclusões

O aumento da temperatura de calcinação aumenta a fotoatividade do catalisador, passando por um máximo em temperaturas próximas de 400°C. Para temperaturas superiores a 400°C, no intervalo avaliado (200 a 500°C) a degradação da atrazina mantém-se praticamente constante.

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; **Química Nova**, v. 40, n^o 1, p. 36-41, 2017.
- [2] MOURÃO, H. A. J. L.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Synthesis of TiO₂-coated CoFe₂O₄ photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water. **Applied Catalysis A: General**, v. 382, n^o 2, p. 284 - 292, 2010.
- [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.