

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA ATRAZINA NA PRESENÇA DE CATALISADORES ZnO/TiO₂ SINTETIZADOS PELO MÉTODO SOL-GEL

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

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

Engenharias / Engenharia Química.

Palavras-chave: fotocatalise, atrazina, método sol-gel.

Resumo

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina), um herbicida do tipo triazina, com elevada toxicidade e de difícil degradação é muito utilizada em culturas como milho, soja e cana-de-açúcar e, assim, cada vez mais vem sendo detectada em análises de águas superficiais e subterrâneas. A fotocatalise heterogênea se apresenta como uma alternativa para degradação de compostos orgânicos e os catalisadores a base de óxidos mistos são centro de boa parte destes estudos. Assim, este trabalho teve por objetivo avaliar o desempenho de catalisadores sol-gel na degradação da atrazina, em fase aquosa, na presença de radiação UV.

Introdução

Muito utilizada devido ao baixo custo e capacidade de atuar em sinergia com outros herbicidas, a atrazina possui tempo de meia-vida no solo que varia de 4 a 57 anos e em águas superficiais de até 1 ano. Um grande problema associado 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 CAMPOS, *et al.* 2017) o que a torna um problema ambiental e de saúde pública. A atrazina pode causar mudanças de comportamento sexual em anfíbios e até influências na má formação de fetos. A fotocatalise heterogênea, vem sendo utilizada na degradação de poluentes orgânicos a partir da ativação de catalisadores com luz solar ou artificial, oxidando-os a CO₂ e H₂O, ou a compostos menos poluentes (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989). O TiO₂ e o ZnO são muito utilizados como fotocatalisadores, uma vez que se encontram com grande disponibilidade, baixo custo e não apresentam toxicidade (SILVA, 2017). Em consonância a isso, a síntese de catalisadores pelo processo sol-gel é cada vez mais comum quando se deseja obter materiais de alta pureza, homogeneidade, porosidade controlada, além de partículas bem modeladas compatíveis a uma provável

utilização tecnológica (COLPINI *et al.*, 2008). Assim, este trabalho teve por objetivo avaliar a degradação da atrazina na presença de TiO₂ comercial e de TiO₂ preparado pelo método sol-gel promovido ou não com ZnO.

Materiais e métodos

Síntese dos catalisadores pelo método sol-gel

Os catalisadores sol-gel foram sintetizados de acordo com a metodologia apresentada em Colpini *et al.* (2008). Para preparar o TiO₂ sol-gel, basicamente o método consiste no preparo de duas soluções. A primeira consistiu na mistura do precursor alcóxido, o isopropóxido de titânio IV (Aldrich pureza 97%), em etanol (Anidrol 99,5%), em atmosfera de nitrogênio e a segunda, na mistura de água mili-Q (Millipore), etanol e de ácido nítrico (Synth 65%). Em atmosfera inerte (N₂), as duas soluções foram agitadas por 5 minutos e, em seguida, a segunda solução foi adicionada lentamente à primeira, por meio de um funil de adição. Rapidamente, (aproximadamente 20 s) um gel de coloração amarelada foi formado e, então removido da atmosfera inerte. O gel foi envelhecido por uma noite, e posteriormente lavado 3 vezes ao dia, por 4 dias, com uma solução de água mili-Q e acetona (Synth 100%) 1:1 a fim de remover resíduos de materiais não reagidos. A síntese do catalisador 6%ZnO/TiO₂ segue praticamente as mesmas etapas do preparo do TiO₂, com a diferença que na primeira solução é adicionado o cloreto de zinco (ZnCl₂ da Reatec, pureza 97%) na quantidade necessária para preparar o catalisador na composição desejada e, a etapa de lavagem com água e acetona não é realizada para que não ocorra a lixiviação do zinco. Após, o gel formado passou por duas etapas de secagem; a primeira em rotaevaporador (Fisatom modelo 450-5) a 80°C para eliminação dos solventes mais voláteis e, a segunda em linha de alto vácuo a 80 °C por 8 horas para a eliminação dos solventes não retirados no evaporador rotativo. Os catalisadores foram calcinados a 400 °C por 4 horas e enviados para caracterização e ensaios experimentais.

Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX) em um Difrátômetro de Raios X, D8 Advance da Bruker, utilizando radiação CuK α , (V= 40KV, I= 35 mA). Os parâmetros utilizados foram: ângulo (2 θ) entre 29 e 70°; passo de 0,01°; velocidade de 0,28°/min. Os dados foram analisados com o programa X 'Pert HighScore. O resultado obtido foi então comparado com o banco de dados JCPDS (1995).

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,

uma amostra (2 mL) foi retirada para análise do branco. Após esse processo, o catalisador foi adicionado à solução, e a mistura foi mantida em agitação por mais alguns minutos para a completa dispersão e, outra amostra (“-30min”) foi retirada. Em seguida, o reator em batelada contendo a mistura reacional foi inserido em uma câmara isolada e escura, sob agitação, por um período de 30 minutos, para se avaliar a capacidade de remoção da atrazina por adsorção na superfície do catalisador. Para avaliar a degradação fotocatalítica da atrazina, propriamente dita, após os 30 min no escuro, a lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W foi ligada e, amostras foram retiradas em intervalos de tempo regulares (00, 05, 15, 30 e 60 minutos), filtradas em membrana Milipore 0,45 μm , para retirada do catalisador, e enviadas para análise por espectrometria de varredura em um equipamento 330 UV – Vis 1800 e por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), ambos da Shimadzu.

Resultados e Discussão

O difratograma obtido para o TiO_2 comercial mostra a predominância da fase rutilo com estrutura tetragonal pertencente ao grupo espacial P42/mnm. Este resultado está de acordo com a literatura (SILVA, 2017). Para o TiO_2 sol-gel a análise DRX mostra a predominância da fase anatase com estrutura cristalina tetragonal e grupamento espacial I41/ amd. De acordo com esses resultados é possível observar que o método de síntese dos catalisadores pode fornecer materiais com diferentes arranjos cristalinos que podem ter influência na fotoatividade catalítica quando aplicados na degradação da atrazina. O difratograma obtido para o catalisador sol-gel 6%ZnO/ TiO_2 , por sua vez, foi similar ao obtido para o TiO_2 sol-gel, com predominância da fase cristalina anatase, não evidenciando a presença de outros tipos de óxidos. Possivelmente pela baixa carga de zinco (6%, em massa) e pelo mesmo estar altamente disperso na superfície do catalisador, característica do método de preparação.

A Figura 1, por sua vez, apresenta um resultado típico obtido com as varreduras espectrais para as reações realizadas na presença dos catalisadores TiO_2 comercial e TiO_2 sol-gel, respectivamente. De acordo com esses resultados é possível observar que ambos os catalisadores formaram subprodutos e, de acordo com a posição dos picos, pode-se concluir que, provavelmente, se trata do mesmo composto químico. Deve-se salientar que na curva da varredura espectral obtida para o TiO_2 (Figura 1-a), há um desvio do pico característico da atrazina (221nm), para amostras tiradas nos dois primeiros tempos de reação, possivelmente por erro de leitura ou por contaminação da amostra. De acordo com as análises cromatográficas na presença do catalisador TiO_2 comercial a degradação da atrazina foi de aproximadamente 90 % enquanto que na presença do TiO_2 sol-gel foi de 93 %. Para o catalisador sol-gel a base de óxido misto (6%ZnO/ TiO_2) a degradação da atrazina foi de aproximadamente 68 %. Desta forma, observa-se que a titânia sol-gel apresentou um desempenho melhor na degradação da atrazina, nas condições estudadas, do que a titânia comercial. Contudo, a presença do óxido de zinco na superfície da

titânia teve uma influência negativa na atividade do catalisador, diminuindo assim, a quantidade degradada. Provavelmente, a calcinação dos catalisadores sol-gel a 400° C não foi suficiente para melhorar a sua cristalinidade (DRX), uma vez que catalisadores preparados pelo método sol-gel tem características de catalisadores mássicos (amorfos). Sendo assim, o efeito sinérgico entre o óxido de zinco e a titânia não foi observado.

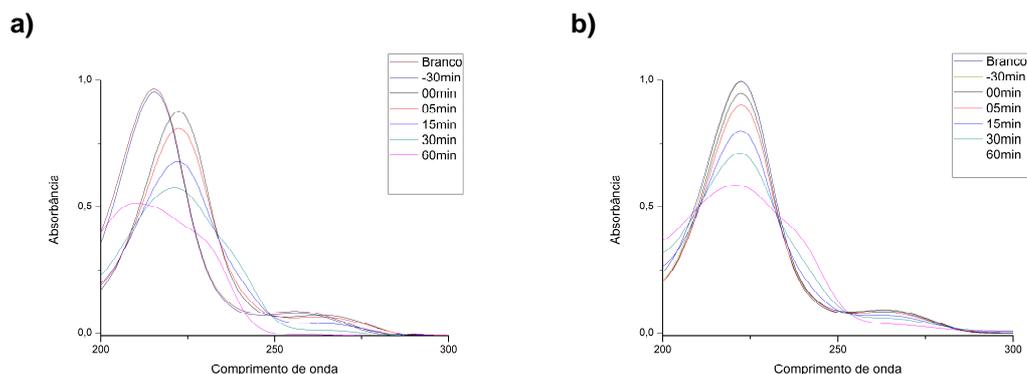


Figura 1: Varreduras espectrais para as reações com os catalisadores: a) TiO_2 comercial a 40 ppm e b) TiO_2 sol-gel a 40 ppm.

Conclusões

A titânia preparada pelo método sol-gel apresentou um desempenho melhor na degradação da atrazina do que a titânia comercial. A presença de ZnO no catalisador sol-gel diminuiu atividade fotocatalítica da titânia.

Agradecimentos

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

Referências

- CAMPOS, F.; AGUIAR, A. N. R.; MEDEIROS, V. S.; BRANQUINHO, A. C.; SILVA, C. B.; ANDRADE, R. A.; CHAVES, A. R. Degradação fotocatalítica de atrazina na presença de catalisadores nanoparticulados; **Química Nova**, v. 40, n. 1, p. 36-41, 2017;
- Colpini, L. M. S.; Alves, H. J.; Santos, O. A. A. dos; Costa, C. M. M. **Dye Pigment**, v. 76, p. 525, 2008.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1989;
- 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;