

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS OPERACIONAIS DE UM REATOR DE OZONIZAÇÃO FOTOCATALÍTICA PARA A DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA

Maristella Toscano Rossini (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Marco Antônio Suk (Participante), Onélia Aparecida Andreo dos Santos (Co-orientadora), Luiz Mario de Matos Jorge (Orientador),
e-mail: ra94315@uem.br / Immjorge@uem.br

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

Engenharia/ Engenharia Química/Catálise.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados (POA's), Ozonização Fotocatalítica, Atrazina.

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo estudar a influência dos diferentes Processos Oxidativos Avançados (POA's), presentes na ozonização fotocatalítica, por meio da avaliação individual e combinada de cada processo. O estudo foi realizado por meio da avaliação da cinética e da porcentagem de degradação da atrazina. Os resultados permitiram concluir que o melhor processo dentre os estudados, nas condições avaliadas, é o processo de ozonização fotocatalítica com o uso do catalisador ZnO 1,0 g/L. Este resultado apresentou a maior constante de velocidade de reação ($0,0608 \text{ min}^{-1}$) e maior porcentagem de degradação (98,19%). Para esse ensaio, foram utilizadas as condições de referência, cuja concentração do herbicida é de 20 ppm, a carga de catalisador é 1,0 g/L, a vazão de recirculação é de 1,5 L/min, utilizando lâmpada UV-C e pH neutro (7,0), além de uma vazão de 2,0 L/min de Ozônio.

Introdução

Atualmente, preocupa-se muito com a qualidade do meio ambiente devido aos compostos sintéticos, muitas vezes tóxicos, que são introduzidos por meio do uso de herbicidas. A contaminação das águas por esses poluentes vem sendo um dos enfoques da pesquisa científica mundial, devido a sua importância vital e disponibilidade limitada (WWF, 1998).

Os herbicidas triazínicos estão entre os mais utilizados no mundo e o seu principal representante é a atrazina (ATZ), conhecida como 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina. Trata-se de um herbicida seletivo, amplamente utilizado no cultivo de milho, cana-de-açúcar e sorgo, apresentando alta persistência no meio ambiente, além de ser carcinogênica (EPA, 2015). Embora haja estudos envolvendo a fotocatalise heterogênea para a degradação de herbicidas, são poucos os relatos na literatura a respeito da combinação deste processo com a ozonização para o tratamento destes poluentes (Augustina et al., 2005). Além disso, faz-se necessário a avaliação das condições operacionais que mais favorecem essa sinergia dos processos, avaliando os fotocatalisadores comerciais

TiO₂ e ZnO, além da avaliação da influência da concentração do fotocatalisador na reação de ozonização fotocatalítica.

Materiais e métodos

O módulo experimental utilizado está esquematizado na Figura 1 e os reagentes utilizados no estudo foram TiO₂ P.A. 100% anatase, ZnO P.A. e o herbicida atrazina da empresa Syngenta. Para análise das amostras em HPLC, utilizou-se acetronitrila e água ultrapura na proporção de 60/40, respectivamente. Os ensaios foram programados com a duração de 1h30min cada, sendo precedidos por 30min destinados à adsorção da atrazina no catalisador, colhendo-se as amostras em intervalos pré-determinados.

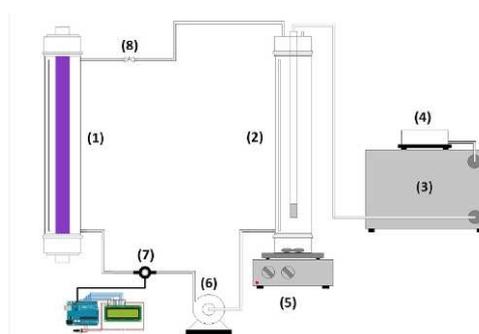


Figura 1 - Representação esquemática do reator de Ozonização Fotocatalítica.

Os parâmetros operacionais de referência adotados foram: concentração inicial de atrazina de 20 ppm, vazão de recirculação de 1,5 L/min, utilizando lâmpada UV-C e pH neutro (7,0), além de uma vazão de 2,0 L/min de Ozônio, efetuando-se ensaios adicionais variando-se individualmente algumas das condições operacionais. Para a obtenção das constantes de velocidade da reação, diversos modelos cinéticos foram ajustados aos dados obtidos, com auxílio do MATLAB, e os valores obtidos para cada um dos ensaios realizados encontram-se a seguir.

Resultados e Discussão

A análise das amostras por espectroscopia, seguindo o método proposto inicialmente, foi imprecisa, uma vez que a sequência reacional proposta gera subprodutos da atrazina os quais também possuem coloração amarela, por isso também são detectados pela espectroscopia, comprometendo, então, a análise feita. Diante do exposto, optou-se pela análise cromatográfica no HPLC pela maior confiabilidade dos resultados obtidos.

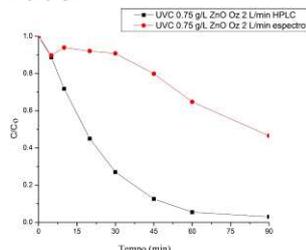


Figura 2 - Análise do ensaio de ozonização fotocatalítica com ZnO por espectrofotômetro e HPLC.

Os ensaios de Adsorção, para os dois catalisadores, indicaram que os 30 min destinados à adsorção foram suficientes para que o sistema atingisse o equilíbrio dinâmico. Na fotólise, utilizando-se a lâmpada UV-C, o efeito fotolítico se mostrou bastante significativo, degradando aproximadamente 88,98% do poluente. Utilizando-se apenas a ozonização, observa-se uma taxa de degradação da atrazina baixa à moderada dentro do intervalo de vazões de ozônio estudadas, não demonstrando grandes contribuições à deterioração do herbicida.

Os experimentos de ozonização fotolítica apresentaram uma taxa de degradação de 93,76%, o que indica uma contribuição positiva da ação do ozônio em conjunto com a radiação UV-C.

Para os ensaios de fotocatalise e ozonização fotocatalítica foram variados a carga catalítica e os catalisadores implementados, analisando-se as respectivas taxas de degradação da atrazina e as constantes cinéticas.

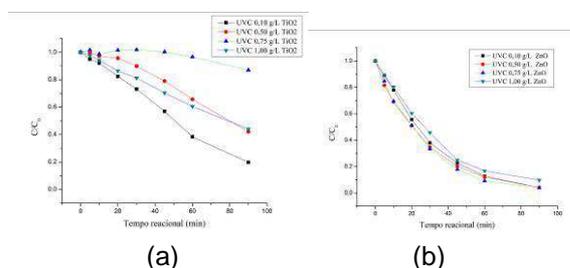


Figura 3 – Fotocatalise com variação de carga de TiO_2 (a) e ZnO (b).

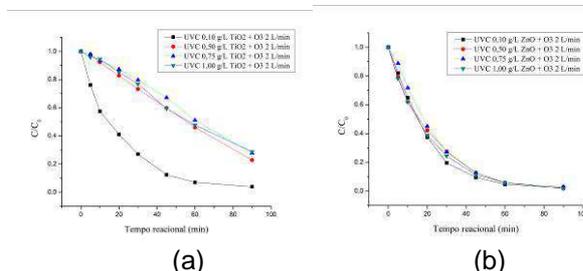


Figura 4 – Ozonização Fotocatalítica com variação de carga de TiO_2 (a) e ZnO (b).

Realizou-se, então, uma análise comparativa entre todos os processos oxidativos estudados.

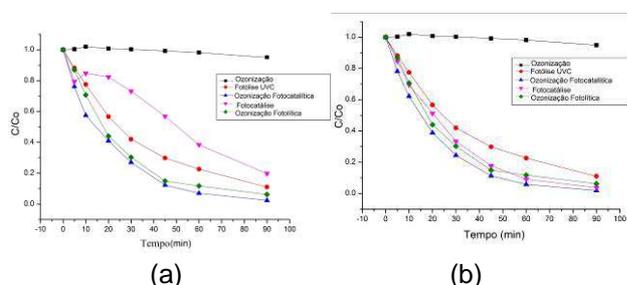


Figura 5 – Gráfico comparando todas as combinações estudadas usando o TiO_2 (a) e ZnO (b).

Tabela 1- Constantes cinéticas obtidas para os ensaios utilizando os parâmetros operacionais de referência.

Catalisador	Ensaio	k	α (-)	R ²
TiO ₂	Fotólise	0,0268 (min ⁻¹)	1	0,9969
	Fotocatálise	0,1670 (mg/L.min)	0	0,9912
	Ozonização Fotolítica	0,0385 (min ⁻¹)	1	0,9939
	Ozonização Fotocatalítica	0,0470 (min ⁻¹)	1	0,9944
ZnO	Fotólise	0,0268 (min ⁻¹)	1	0,9969
	Fotocatálise	0,0363 (min ⁻¹)	1	0,9979
	Ozonização Fotolítica	0,0385 (min ⁻¹)	1	0,9939
	Ozonização Fotocatalítica	0,0608 (min ⁻¹)	1	0,9862

Conclusões

Foi possível observar que o melhor processo dentre os estudados, nas condições avaliadas, é o processo de ozonização em combinação com a fotocatalise, mostrando-se um promissor e eficiente método para a degradação da atrazina. Além disso, a utilização de ZnO 1,0 g/L na ozonização fotocatalítica apresentou os melhores resultados para este sistema, com constante cinética de reação de primeira ordem ($k=0,0608 \text{ min}^{-1}$). Para uma conclusão mais precisa, ainda são necessários estudos de toxicidade, além de testes de degradação da atrazina, que podem ser realizados por meio da avaliação do COT (carbono orgânico total).

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao CNPQ e à Fundação Araucária por todo o suporte e apoio. Gostaria de agradecer também o Mestrando Marco Antônio Suk e ao Professor Dr. Luiz Mario de Matos Jorge por todo o conhecimento transmitido e dedicação ao projeto.

Referências

Agustina, T. E, Ang H. M., Vareek,V.K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry**, Reviews 6 (2005), 264–273.

Environmental Protection Agency (EPA).About pesticides.2015. Disponível em: <http://www.epa.gov/pesticides/about>. Acesso em: 19 mar. 2018.

Pelizzetti E., Maurino V., Minero C., Carlin V., Pramauro E., Zerbinati O., Tosato M.L., **Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides**, Environ. Sci. Technol. 24 (1990) 1559–1565.

WWF, 1998, **Fundo Mundial para a Natureza**, In SARDI, M. FENAE., Edição 8, Ano 1 n. 8, p. 12-19.