

DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA: FOTOCATÁLISE SOB RADIAÇÃO UVA EM ÓXIDO DE ZINCO COMERCIAL E SOL-GEL

Juliana da Silva Braz (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Rafael Belo Duarte, João Lourenço Castagnari Willimann Pimenta (coorientador), Luiz Mario de Matos Jorge (Orientador), e-mail: juliana_braz@outlook.com.br

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

Área: Engenharia Química. Subárea: Operações industriais e equipamentos para Engenharia Química.

Palavras-chave: atrazina, fotocatalise, fotólise.

Resumo: A atrazina é um herbicida que atua inibindo o mecanismo de fotossíntese. Este composto acomete rios e águas subterrâneas quando as plantas não a absorvem integralmente. O objetivo deste trabalho é comparar o desempenho do ZnO preparado pelo método sol-gel com um catalisador comercial na catálise da degradação de atrazina. Os ensaios foram realizados em reator batelada com análise das amostras por espectrofotometria. Por fim os catalisadores tiveram sua estrutura cristalina comparada por difração de raios X (DRX) e a acidez determinada por dessorção de amônia a temperatura programada. O ZnO sol-gel não apresentou atividade fotocatalítica mas mostrou boa capacidade adsorvente e cristais com a metade do tamanho comparados ao catalisador comercial, que manifestou a degradação fotocatalítica com reação de ordem zero.

Introdução

A atrazina, de nome IUPAC 6-cloro-n-etil-n-(1-metiletil)-triazina-2,4-diamina é um herbicida utilizado no controle de ervas daninhas e gramíneas em diversos tipos de culturas, como milho, cana-de-açúcar e sorgo. Age nas plantas suscetíveis inibindo o mecanismo de fotossíntese, sendo os exemplos citados imunes a seu efeito tóxico. Quantidades não absorvidas pelas plantas são eventualmente carregadas a rios e águas subterrâneas, permanecendo por longos períodos; a meia vida da molécula em corpos d'água de superfície é superior a 200 dias (Cheremisinoff e Rosenfeld, 2011).

O objetivo deste trabalho é comparar o desempenho de um catalisador de ZnO preparado pelo método sol-gel com um catalisador comercial.

Materiais e métodos

Preparação do óxido de zinco pela rota sol-gel

A 77,15 g de hexileno glicol adicionaram-se 73,40 g de acetil acetato de zinco em um balão de três bocas acoplado a um condensador;

a solução foi mantida sob agitação a 100 °C por 30 minutos. Para a hidrólise preparou-se solução de 18,1 g de água em hexileno glicol na proporção 1:1 (massa/massa). A solução hidrolisante foi adicionada lentamente durante um período de 30 minutos; terminada sua adição manteve-se agitação e temperatura a 100 °C por 4 horas, com período de maturação a temperatura ambiente por 24 horas, sem agitação. O catalisador foi seco por 24 h a 110°C, com posterior calcinação por 6 h a 500 °C.

Ensaio

Os ensaios foram realizados em reator batelada de diâmetro 5 cm e volume útil 200 cm³, com 0,5 g.L⁻¹ de óxido de zinco nos experimentos de adsorção e fotocatalise; e fonte de radiação UVA (27 W), posicionada a 3 cm da superfície para a fotocatalise e fotólise. Outro experimento de fotocatalise com aeração, para o catalisador comercial, foi realizado para verificar o impacto do O₂ dissolvido na taxa de degradação. Para investigar o efeito de penetração da radiação, foi realizado ensaio, com catalisador comercial, em 100 cm³. A solução de atrazina foi preparada a partir da Atrazina Proof® da empresa Syngenta, na concentração 10 mg.L⁻¹. As suspensões de ZnO foram previamente agitadas por 30 minutos no escuro, para atingir o equilíbrio adsorção/dessorção. O óxido de zinco comercial é do fornecedor Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

Análise Espectrofotométrica

As amostras foram retiradas, em triplicata, com uma seringa e analisadas por espectrofotometria a 450 nm. À 1 mL de amostra, adicionam-se 190 µL de piridina e 100 µL de ácido clorídrico 18% (m/m), seguido de aquecimento por 30 minutos. Após resfriamento, adicionam-se 2 cm³ de NaOH 2 mol.L⁻¹ e 3 cm³ de solução de ácido sulfanílico (1% m/m) em HCl 2 mol.L⁻¹.

Caracterização dos Catalisadores

Para comparar a estrutura cristalina realizou-se difração de raios X (DRX). O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X, D8 Advance da Bruker, sob radiação CuKα (40 kV, 30 mA), ângulo 2θ entre 5° e 80° a 2°/min. A acidez foi determinada por dessorção de amônia a temperatura programada em módulo de quimissorção QuantaChrome Chembet-3000 acoplado a um espectrômetro de massas Pfeiffer ThermoStar.

Resultados e Discussão

Ensaio Reacionais

Comparando o catalisador comercial com o sol-gel, na Figura 1, o ZnO sol-gel não apresentou atividade fotocatalítica mas mostrou boa

capacidade adsorvente. Para o ZnO comercial, observou-se degradação fotocatalítica com reação de ordem zero e velocidade específica aparente de $0,018 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$, destruindo 17% da atrazina em 90 minutos.

Como as reações foram realizadas em uma suspensão de ZnO, foi necessário avaliar como a turbidez afeta a taxa de degradação; para isto, reduziu-se o volume de suspensão pela metade. Percebemos, na Figura 1 à direita, que quando diminui-se o nível do reator, a taxa de degradação cresce de $0,018 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ para $0,063 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ nos primeiros 15 minutos, após esse período as taxas tornam-se semelhantes e o reator de 100 cm^3 (metade do volume) passa a degradar $0,016 \text{ mg de atrazina.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$. A explicação mais plausível é a saturação de sítios reacionais devida à alta concentração de atrazina.

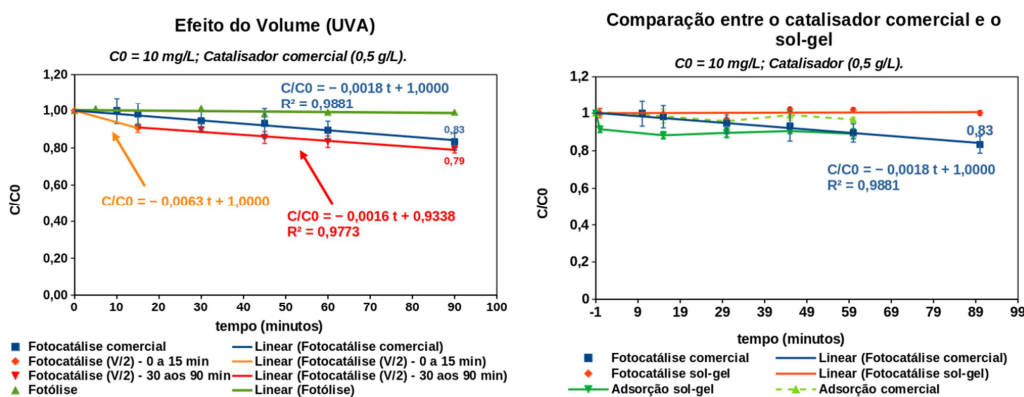


Figura 1 – Perfis de concentração para ensaios de fotocatalise com e sem aeração, fotólise e adsorção.

Caracterização dos catalisadores

Na DRX (Figura 2), os picos aparecem nos mesmos ângulos, mostrando que possuem estruturas cristalinas idênticas. As diferenças nas intensidades dos picos confirmam que o método sol-gel foi capaz de produzir cristais de morfologia diferente do ZnO comercial. Usando a equação de Scherrer com $K=0,9$ e $\lambda=0,15406 \text{ nm}$ para fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, calcula-se um diâmetro médio de $45,61 \text{ nm}$ para o catalisador comercial e $25,36 \text{ nm}$ para o sol-gel.

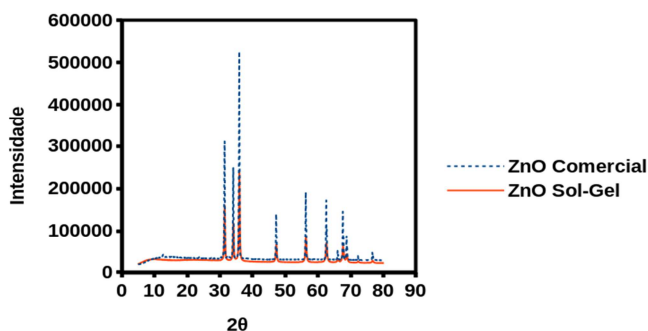


Figura 2 - Difratograma de raios X para os catalisadores, comercial e sol-gel.

A Figura 3 apresenta as curvas de dessorção para os dois materiais, que têm acidez semelhantes, de 0,9783 mmol de NH_3/g para o sol-gel e 0,8565 mmol de NH_3/g para o comercial. A ausência de picos e a pequena quantidade adsorvida mostra que os catalisadores têm acidez baixa.

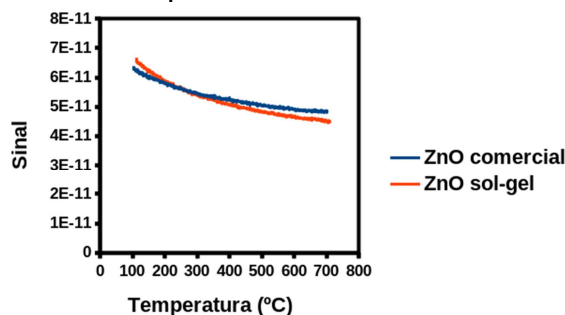


Figura 3 – TPD dos catalisadores.

Conclusões

A caracterização dos catalisadores revelou que os dois possuem a mesma fase cristalina, com tamanhos de cristais 45,61 nm para o óxido de zinco comercial e 25,36 nm para o sol-gel. Da análise TPD conclui-se que os materiais não possuem sítios ácidos.

Em concentração muito maior que as encontradas em águas de superfície poluídas, foi possível observar a degradação fotocatalítica da atrazina sob radiação UVA, com reação de ordem zero e velocidade específica aparente $0,018 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$, mostrando a viabilidade da fotocatalise como tratamento oxidativo avançado. O óxido de zinco sol-gel não apresentou atividade fotocatalítica, provavelmente devido à sua estrutura cristalina, pois a única diferença significativa nas caracterizações foi nos tamanhos dos cristais, indicando que o método sol-gel precisa ser melhorado para aumentá-los.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq e Fundação Araucária pelo apoio financeiro ao desenvolvimento da pesquisa e ao COMCAP UEM pelo suporte técnico nas análises.

Referências

Cheremisinoff, N. P. and Rosenfeld, P. E. (2011). 4 - Atrazine, **Handbook of Pollution Prevention and Cleaner Production: Best Practices in the Agrochemical Industry**, William Andrew Publishing.