

Degradação de agrotóxico por meio de zeólita NaX incorporada com TiO_2 .

Degradation of agrototoxic through NaX zeolite incorporated with TiO_2 .

RESUMO

A produção e o consumo de agrotóxicos têm crescido de maneira expressiva, seguindo o desenvolvimento da sociedade. Por essa razão, nas últimas décadas, os resíduos de agrotóxicos têm se tornando um problema ambiental por estarem adentrando corpos d'água, além de causar muitos problemas de saúde pública. Entre eles, encontra-se a bentazona, empregada durante o cultivo de soja, arroz, feijão, milho e trigo para combater ervas daninhas. Seu uso contamina o ambiente atingindo as águas de superfície e podendo contaminar as águas subterrâneas. Mediante essa situação, este trabalho avaliou o tratamento de efluentes contendo bentazona e azul de metileno por fotocatalise heterogênea, com o emprego do catalisador zeólita do tipo NaX incorporada com dióxido de titânio. Em um fotoreator composto por quatro lâmpadas ultravioleta com potência de 15 W cada, a fotodegradação foi otimizada frente aos parâmetros reacionais como massa de catalisador e pH. Após otimização das condições reacionais, estudou-se a cinética de fotodegradação, que foi ajustada à cinética de pseudo primeira ordem.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatalise Heterogênea. Bentazona. Efluentes.

ABSTRACT

The production and consumption of pesticides has grown significantly, following the development of society. For this reason, in the last few decades, pesticide residues have become an environmental problem because they are entering water bodies, in addition to causing many public health problems. Among them is bentazone, used during the cultivation of soybeans, rice, beans, corn and wheat to combat weeds. Its use contaminates the environment reaching surface waters and can contaminate groundwater. In view of this situation, this work evaluated the treatment of effluents containing bentazone and methylene blue by heterogeneous photocatalysis, using a NaX-type zeolite catalyst incorporated with titanium dioxide. In a photoreactor composed of four ultraviolet lamps with a power of 15 W each, the photodegradation was optimized against the reaction parameters such as catalyst mass and pH. After optimizing the reaction conditions, the photodegradation kinetics was studied, which was adjusted to the pseudo first order kinetics.

KEYWORDS: Heterogeneous Photocatalysis. Bentazone. Effluents.

Miliane Aparecida de Lima
Miliane_lima@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Ana Maria Ferrari
anamferrari@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Fernanda Pereira de Almeida
fernandaalmeida-h@bol.com.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná Apucarana, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

O Brasil está relacionado entre os países que mais consomem agrotóxicos no mundo. No âmbito agrícola, cerca de 12 milhões de trabalhadores rurais são expostos cotidianamente aos agrotóxicos. Na maioria das vezes, este trabalhador ignora as práticas adequadas sobre o manejo e uso destas substâncias químicas tornando-se o principal alvo dos seus efeitos adversos (OLIVEIRA-SILVA et al., 2003).

Diante do cenário ambiental, os Processos Oxidativos Avançados (POA's têm se sobressaído na pesquisa de tecnologias de tratamento de águas residuais contendo agrotóxicos e matéria orgânica, por se tratarem de métodos eficientes e não seletivos. A eficácia dos POA's depende da geração de radicais livres reativos, sendo mais importante o radical hidroxila. Estes processos têm sido aplicados com êxito para a remoção ou a degradação de poluentes recalcitrantes (ARAUJO et al., 2016).

Diante do cenário ambiental. Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) têm se sobressaído na pesquisa de tecnologias de tratamento de águas residuais contendo agrotóxicos e matéria orgânica, por se tratarem de métodos eficientes e não seletivos. A eficácia dos POA's depende da geração de radicais livres reativos, sendo mais importante o radical hidroxila. Estes processos têm sido aplicados com êxito para a remoção ou a degradação de poluentes recalcitrantes (ARAUJO et al., 2016).

Os POA's são distinguidos em dois sistemas: heterogêneo e homogêneo. Em ambos pode haver a formação dos radicais com emprego ou não de radiação. No processo heterogêneo podem ser utilizados semicondutores devido seu alto potencial para a degradação por meio da fotocatalise. Dentre esses semicondutores se destaca o TiO_2 (SANTANA; BONANCEA; TAKASHIMA, 2003). A fotocatalise heterogênea consiste na ativação de um semicondutor pela incidência de radiação, na maioria das vezes ultravioleta, promovendo a formação de radicais oxidantes a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície. Moléculas orgânicas adsorvidas no catalisador podem ser oxidadas até sua inteira mineralização (NOGUEIRA et al., 1998). A fotocatalise homogênea com reagente de Fenton é um POA que tem sido aplicado nos tratamentos corantes dos mais diversos efluentes industriais (MARTINS et al., 2011) pois tem a capacidade de mineralizar a matéria orgânica em subprodutos simples como H_2O e CO_2 , que minimiza a preocupação dos subprodutos formados pelos corantes, além de apresentar vantagens em relação a outros tratamentos, como alta eficiência, baixo custo de reagentes, a baixa produção de resíduos. A reação de Fenton causa a dissociação do oxidante e a formação dos reativos radicais hidroxila que oxidam poluentes orgânicos levando-os a mineralização (SANTOS, 2009).

Dentre os óxidos metálicos semicondutores mais conhecidos está o TiO_2 é o mais utilizado por ser bastante ativo na fotocatalise de degradação de substâncias orgânicas, na forma de suspensões aquosas (TIBURTIUS et al., 2004) e por apresentar baixo custo.

Nesse contexto, o estudo dos Processos Oxidativos Avançados, como tecnologias eficientes na degradação de poluentes presentes em efluentes e águas residuais, tem se tornado uma área de ampla investigação, de tal modo, torna-se interessante contrapor os fundamentos obtidos no âmbito laboratorial com a

eficaz aplicação desses processos na indústria química. O custo atrelado à necessidade de radiação ultravioleta para ativação do catalisador dificulta a utilização do método atualmente (ARAUJO et al., 2016).

As zeólitas são empregadas como suportes de catalisadores diversos, agregados na isomerização e síntese de hidrocarbonetos, e na indústria petroquímica, mais especificamente no refino de petróleo como adsorventes e catalisadores. As reações ocorrem dentro dos poros da zeólita, que permite um maior grau de controle do produto (CERUTTI et al., 2007). Esse suporte é acessível, de baixo custo e notável trocador iônico, motivo pelo qual é empregado para a adsorção de contaminantes devido à sua elevada superfície e da carga líquida negativa nos canais de sua estrutura, que atraem cátions (MERG et al., 2010). Segundo Merg et al. (2010), o processo de fotocatalise heterogênea pode ter sua performance acrescida se for utilizada a incorporação de TiO_2 em zeólitas, pois é possível obter catalisadores com alta atividade na fotodegradação e adsorção dos poluentes sob radiação de luz UV-Vis. Deste modo, este processo pode ser uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes industriais que contenham poluentes recalcitrantes, cooperando para conservar ou aprimorar a qualidade dos recursos hídricos existentes.

Neste sentido, o presente trabalho avaliou a fotoatividade da zeólita do tipo NaX com dióxido de titânio na degradação do agrotóxico Basagran[®] 600 que tem como ingrediente ativo a bentazona e do corante sintético azul de metileno.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram empregadas soluções do agrotóxico Basagran[®] 600 e do corante azul de metileno como efluente sintético, ambos nas concentrações de 1 e 10 mg L⁻¹. A quantificação do Basagran[®] 600 foi realizada retirando alíquotas em intervalos pré-determinados durante os ensaios de degradação, sendo analisadas em espectrofotômetro UV-Vis (Bel-photonics) com uma cubeta de quartzo no comprimento de onda de 334 nm, que corresponde ao comprimento de onda de maior absorção do Basagran[®] 600. O mesmo procedimento foi realizado para o azul de metileno, porém, o comprimento de onda de leitura foi 665 nm, onde ocorre o comprimento de onda com maior absorção do azul de metileno.

Os testes fotocatalíticos de degradação da bentazona e do azul de metileno foram realizados em um reator fotocatalítico composto por quatro lâmpadas ultravioleta com potência de 15 W cada, sobre uma mesa com agitação magnética constituída por quinze pontos de agitação.

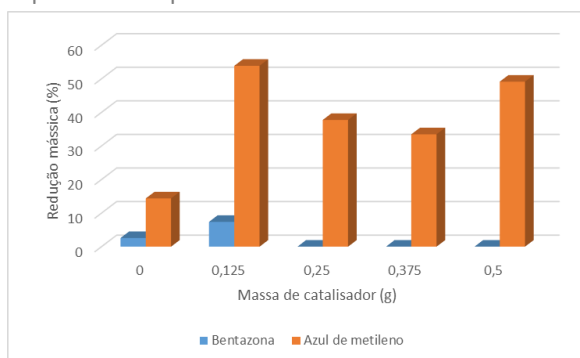
Os ensaios fotocatalíticos foram realizados com a adição de 0,125; 0,25; 0,375 e 0,5 g de catalisador em 150 mL de efluente sintético. Antes do início da reação, a suspensão foi mantida em agitação no escuro durante 30 min para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção. Após otimização da concentração de catalisador, a influência do pH foi avaliada nas seguintes condições: 3, *in natura* (5,4) e 8.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os parâmetros estabelecidos para análise e otimização foram a dosagem do catalisador e o pH. Analisar a dosagem do catalisador é essencial, já que a velocidade da reação fotocatalítica é proporcional à sua quantidade, quando usado em baixas concentrações (BATISTELA, 2016). Contudo, quando há excesso do mesmo no meio reacional a absorção da luz tem maior espalhamento e pode ocorrer formação de *clusters* de partículas, causando a redução da área superficial, diminuindo a eficácia do processo (BATISTELA, 2016).

Os ensaios de fotodegradação realizados para a bentazona e corante azul de metileno com e sem catalisador em pH *in natura* (5,41), são apresentados na Figura 1. Observa-se que a massa de catalisador de 0,125 g apresentou a melhor eficiência, degradando aproximadamente 10% da bentazona e acima de 50% do azul de metileno em 120 min.

Figura 1 – Fotodegradação da bentazona e azul de metileno (1 ppm) sob radiação UV após 120 min para diferentes massas de catalisador.



Fonte: A própria autora (2019).

A degradação do azul de metileno foi maior que a da bentazona, pois são moléculas diferentes em estrutura, e provavelmente isto ocorreu devido uma alta quantidade de moléculas adsorvidas na superfície do TiO_2 impedindo assim a passagem de luz UV e geração dos pares elétron/lacuna, impedindo a formação de radicais hidroxila. De acordo com Pourata et al. (2009), se a concentração do herbicida é muito alta, as moléculas do herbicida absorvem fótons de luz, e estes não atingem a superfície do catalisador.

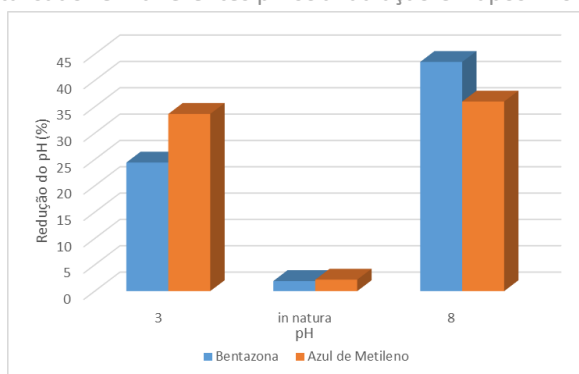
Os resultados de degradação para a bentazona e o azul de metileno em diferentes valores de pH e concentração de 1 ppm para a massa de 0,125g de TiO_2 estão apresentados na Figura 2.

O pH pode afetar as propriedades superficiais do catalisador. Alterações nos valores de pH podem causar forte influência nas taxas de degradações dos compostos, sendo até em alguns casos, o fator mais importante na reação. Isso se dá devido a modificações da interface semiconductor/líquido, nas propriedades, tanto de adsorção quanto dessorção do catalisador, nas cargas de partículas e posições das bandas de condução e valência (FERREIRA, 2005; TEIXEIRA, JARDIM, 2004).

A reação fotocatalítica sem correção do pH (*in natura*) da solução do efluente sintético foi a que menos degradou a bentazona e o azul de metileno no meio. O pH=8 foi o que promoveu a melhor atividade fotocatalítica, com mais de 35% de redução na concentração de ambos os compostos, no pH=3 os resultados não

foram tão satisfatórios. Quando o pH foi ajustado para 8, houve o favorecimento da adsorção de cátions na superfície do catalisador, visto que o ponto de carga zero (pH_{pzc}) determinado para o catalisador empregado foi de 7,0, e que a adsorção de cátions é favorecida quando o pH do meio é maior que o pH_{pzc} conforme Silva et al (2010). Tal resultado pode ser atribuído ao caráter catiônico do azul de metileno, enquanto a bentazona pode sofrer baixa solubilidade em determinados valores de pH (DA SILVA et al., 2016). Assim, conclui-se que o pH influencia a eficiência da reação fotocatalítica devido a possíveis interações eletrostáticas entre a superfície do TiO₂ e o poluente orgânico na solução.

Figura 2 – Fotodegradação da bentazona e azul de metileno (1 ppm) com 0,125 g de catalisador em diferentes pH sob radiação UV após 120 min.



Fonte: A própria autora (2019).

Após realizar a otimização, foram selecionados parâmetros para análise cinética. O ajuste cinético da reação de fotodegradação da bentazona (Figura 3) e do azul de metileno (Figura 4), foram realizados utilizando o método de Langmuir-Hinshelwood no qual as reações fotocatalíticas são usualmente ajustadas à cinética de primeira ordem (ARAUJO; OLIVEIRA; LISBOA, 2014). Os valores de R² e k aparente estão apresentados na tabela abaixo para 0,125g de catalisador e pH=8, utilizados para a bentazona e o azul de metileno.

Tabela 1 – Ajustes cinéticos para a fotodegradação da bentazona e do azul de metileno sob radiação UV em pH 8,0 com 0,125g de catalisador.

Ensaio	K _{app} (min ⁻¹)	R ²
Azul de metileno 1 ppm	0,0650	0,4736
Azul de metileno 10 ppm	0,2203	0,9583
Bentazona 1 ppm	0,0018	0,9635
Bentazona 10 ppm	0,023	0,9432

Fonte: A própria autora (2019).

Observa-se pelos valores de R² que as reações conduzidas com basagran nas concentrações de 1 e 10 mg L⁻¹ e a reação conduzida com o corante azul de metileno na concentração de 10 mg L⁻¹ se ajustaram à cinética de pseudo-primeira ordem, enquanto a reação conduzida com o corante azul de metileno na concentração de 1 mg L⁻¹ não apresentou bom ajuste devido sua concentração.

CONCLUSÕES

A degradação fotocatalítica da bentazona e do azul de metileno foi avaliada por meio de ensaios fotocatalíticos e estudo cinético. Foram avaliados os parâmetros concentração de catalisador, concentração da bentazona, concentração de azul de metileno e pH da solução, que foi significativo no processo fotocatalítico.

As reações de fotodegradação do efluente sintético azul de metileno e bentazona sob radiação UV foram ajustadas ao modelo de pseudo primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood, com velocidade específica de reação igual a $0,0018 \text{ min}^{-1}$ para a bentazona 1 ppm e velocidade específica de reação igual a $0,2203 \text{ min}^{-1}$ para o azul de metileno 10 ppm. Desse modo, é notório que em altas concentrações a bentazona não apresenta rápida degradação.

A degradação da bentazona e do azul de metileno também pode ser observada avaliando o pH, pois quando se varia o pH, a degradação ocorre de maneira mais efetiva.

Verificaram-se ainda nos ensaios fotocatalíticos realizados que a quantidade de catalisador influencia na velocidade da reação. Esta influência ocorre devido à quantidade de catalisador, pois quanto maior o número de partículas de TiO_2 no meio reacional, aumenta o número de moléculas adsorvidas como a quantidade de fótons absorvidos, aumentando a degradação. Contudo, quando a quantidade do catalisador é muito alta, pode ocorrer a reflexão de luz incidente, ocasionando menor incidência de luz na solução, tendo uma redução na eficiência da fotodegradação.

Pode-se concluir que a zeólita com TiO_2 apresenta atividade fotocatalítica satisfatória para o corante azul de metileno em altas concentrações, porém, para a bentazona a degradação é mais lenta.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro, a UTFPR-Apucarana pelo espaço cedido à pesquisa e a minha orientadora Dr^a. Ana Maria pelo conhecimento transmitido, paciência e dedicação neste trabalho.

REFERÊNCIAS

ARAUJO, E. M.; OLIVEIRA, V. V.; LISBOA, H. de M. Aplicação do modelo de Langmuir-Hinshelwood na avaliação da degradação fotocatalítica de poluentes gasosos. *In: Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, IX., 2014, Anais[...]* Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. p.1-10.

ARAUJO, K. S. et al. Processos Oxidativos Avançados: Uma Revisão de Fundamentos e Aplicações no Tratamento de Aguas Residuais Urbanas e Efluentes Industriais. **Revista Ambiente & Água**, v. 11 n. 2, p.387-401, 2016.

BATISTELA, V. R. **Síntese, caracterização e atividade de fotocatalisadores suportados de óxido de zinco em zeólitas**. 2016. 130 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

CERUTTI, M. L. M. N. **Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas “γ” trocadas com cobre.** Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2007.

HOFSTADLER, K. et al. New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO₂ immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol. **Environmental science & technology**, v. 28, n. 4, p. 670-674, 1994.

MARTINS, Leonardo Madeira et al. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 261-270, 2011.

MERG, J. C. et al. Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1525–1528, 2010.

MEZENNER, N. Y.; HAMADI, A. Antidiabetic degradation by photocatalysis in aqueous systems on TiO₂ powders. **Trade Science Ind**, v. 6, n. 12, p.378-384, 2012.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e Sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 21, n.1, p.69-72, 1998.

OLIVEIRA-SILVA J.J; MEYER A. O Sistema de notificação das intoxicações: o fluxograma da joeira. **É veneno ou remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente [online]**. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, p. 317-326, 2003.

POURATA, R. et al. Removal of the herbicide Bentazon from contaminated water in the presence of synthesized nanocrystalline TiO₂ powders under irradiation of UV-C light. **Desalination**, v. 249, n. 1, p. 301-307, 2009.

SANTANA, H. de; BONANCEA, C. E.; TAKASHIMA, K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: Efeito de diferentes parâmetros experimentais. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 807-811, 2003.

SANTOS, F. P. A. **Estudo da degradação fotoquímica do pesticida clorimurrom etílico a partir de processos Fenton, Foto-fenton e TiO₂**, CNPq – PIBIC 2008/09, Departamento de Química, UFMS Cidade Univercitaria – MS, 2009.

SILVA, F. M da. et al. Adsorção do corante têxtil azul de remazol R por pseudocaule da bananeira (Musa sp). **Cadernos de Pesquisa UFMA**, São Luís, v. 17, n. 3, p. 71-77, 2010.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Caderno temático**, v. 3. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química - IQ, Laboratório de Química Ambiental - LQA. Campinas, 2004. Disponível em: <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>. Acesso em 05 de agosto de 2020

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química nova**, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.