



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

VII-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

21, 22 E 23 DE OUTUBRO DE 2008



DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO FUNGICIDA TEBUCONAZOLE EM SOLUÇÃO AQUOSA

**THIAGO DE HERMANN PRESTES; DANIELLE DE OLIVEIRA GIBBON; MARLA AZÁRIO
LANSARIN; CELSO CAMILO MORO.**

Laboratório de Reatores (LARET)

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,

E-MAIL: t@enq.ufrgs.br; marla@enq.ufrgs.br

Palavras Chaves: fotocatalise, óxido de titânio, tebuconazole, cinética

Resumo: Neste trabalho foi realizado o estudo da cinética da degradação fotocatalítica do fungicida tebuconazole em solução aquosa. Empregou-se um reator Slurry em bateladas, tendo como fonte de irradiação uma lâmpada de vapor de mercúrio. O catalisador utilizado foi TiO_2 (P25, Degussa). Foram avaliadas as influências dos processos de adsorção, irradiação e fotólise na taxa da reação de fotodegradação desta substância a $30^\circ C$. Na seqüência foram determinados a concentração de catalisador na suspensão e o pH inicial da mistura reacional para os quais a taxa da reação é máxima. A degradação fotocatalítica de tebuconazole sobre TiO_2 é de pseudoprimeira ordem. A concentração de catalisador e o pH de máxima taxa de reação encontrados foram, respectivamente, $258,6 \text{ mgL}^{-1}$ e 7,7. Finalmente, avaliou-se o efeito da temperatura na taxa de reação e conclui-se que a energia de ativação da reação é baixa.

1. Introdução

A contaminação dos mananciais de água por moléculas orgânicas potencialmente tóxicas é um problema ambiental que tem se agravado nos últimos anos. Dentre estes contaminantes encontra-se o tebuconazole, um fungicida amplamente usado na agricultura, principalmente em cereais (CALZA *et al*, 2002). Este fungicida pode causar danos à saúde humana, podendo provocar irritação cutânea, ocular e respiratória; além de ser tóxico a microrganismos aquáticos, algas e peixes (MILENIA, 2004).

Foram encontrados na literatura alguns trabalhos sobre a degradação fotocatalítica de fungicidas (LHOME *et al*, 2007; ISHIKI *et al*, 2005), mas, especificamente sobre a degradação fotocatalítica do tebuconazole, as referências são escassas.

CALZA *et al* (2002) realizaram um estudo visando identificar os produtos e os intermediários formados durante degradação fotocatalítica do tebuconazole em presença de dióxido de titânio. Concluíram que o tebuconazole é degradado por meio de três rotas diferentes,

levando a formação de diversos intermediários, todos eles mais hidrofílicos que o composto original. Não foi realizado um estudo cinético ou um levantamento da influência das variáveis de operação na reação.

O presente trabalho é parte de um projeto cujo objetivo é verificar a viabilidade técnica e econômica da degradação fotocatalítica do tebuconazole presente em efluentes aquosos. Neste documento estuda-se a cinética da degradação fotocatalítica deste fungicida em solução aquosa, usando-se um reator do tipo *slurry* e TiO_2 como catalisador.

2. Experimental

2.1. Materiais e Reagentes

Os ensaios foram realizados em um reator *slurry*, cilíndrico, de vidro, com capacidade de 1000 mL, encamisado, recoberto por folha de alumínio e acondicionado em uma caixa fechada provida de



VII-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

21, 22 E 23 DE OUTUBRO DE 2008

ventilador. A água da camisa foi mantida a temperatura constante 30 °C por meio de um banho termostático de 40 L (HAAKE DC 30). O monitoramento da temperatura foi feito usando-se um termopar do tipo K imerso na solução. O reator foi agitado por meio de um agitador magnético e um borbulhador de ar foi colocado no fundo para garantir que houvesse oxigênio no meio. A fonte de irradiação foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão PHILIPS, com 125W de potência, cujo bulbo foi modificado de modo a permitir a passagem de radiação acima de 350 nm. Como catalisador foi utilizado TiO₂ (Degussa P-25, 80% anatase – 20% rutilo, área superficial de 50 m²g⁻¹) sem tratamento prévio.

O tebuconazol foi o fornecido pela empresa Milenia Agrociências S.A e as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada.

2.2. Metodologia

Após o reator ser carregado, era mantido sob agitação na ausência de irradiação por 60 minutos de modo a se atingir o equilíbrio de adsorção do tebuconazole na superfície do catalisador. Antes de começar a reação, era medida a irradiação incidente na superfície do líquido. Para isso se utilizou um radiômetro Cole Parmer modelo 9811-50 equipado com um sensor de que mede a irradiação no comprimento de onda de 365 nm. A lâmpada era mantida acesa por 3 minutos de modo a atingir o máximo de irradiação antes de iniciar a reação. O pH da mistura reacional era monitorado em três etapas distintas: na solução de tebuconazole antes de adicionar o catalisador, na mistura reacional após a adição de catalisador e ao final da reação.

Durante os experimentos, amostras de 10 ou 7 mL (para amostras em triplicata ou duplicata, respectivamente) eram coletadas em intervalos de 10 ou 20 minutos, através de um sistema de seringa-catéter. As amostras eram diluídas na proporção 1:3, centrifugadas em uma centrífuga CENTRIBIO por 20 min e a fase sobrenadante era centrifugada por mais 20 min, para garantir a máxima remoção possível do dióxido de titânio. Em todos os ensaios, a variação máxima do volume reacional foi de 90 mL, podendo ser ignorada.

Após as centrifugações, a amostra era analisada no espectrofotômetro Carry 100 no comprimento de onda de 197 nm, por ser o de máxima absorvância para o tebuconazole. Foi construída uma curva de calibração que relaciona a absorvância com a concentração de reagente (coeficiente de correlação (R²) de 0,9997). Todos os experimentos apresentados neste trabalho foram realizados, no mínimo, em duplicata.

2.3. Ensaios Preliminares

Fotólise: A influência da fotólise foi analisada somente na presença da radiação UV (sem catalisador), no mesmo

aparato experimental descrito anteriormente. Foram retiradas amostras do reator durante 2 horas.

Adsorção: Foi investigado o tempo que o poluente leva para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção na superfície do catalisador. Os ensaios foram realizados no reator *slurry*, já descrito, com borbulhamento de ar e 600 mg/L de concentração de catalisador, na ausência de irradiação. As amostras foram coletadas nos tempos 0, 20, 40, 70 e 100 min, centrifugadas imediatamente e analisadas.

3. Resultados

Partiu-se da hipótese que a reação obedeceria uma cinética de pseudo-primeira ordem, podendo ser escrita conforme as Equações 1 e 2. Nestas equações, C representa a concentração do poluente, C₀ a concentração inicial do poluente, k a constante cinética aparente e t o tempo de reação

$$dC/dt = -kC \quad (1)$$

$$\ln(C/C_0) = -kt \quad (2)$$

Para verificar a veracidade desta hipótese, construiu-se a Figura 1. A boa linearização (representado por um alto R²) e o fato dela cruzar a origem indicam que a reação realmente segue uma cinética de pseudo-primeira ordem.

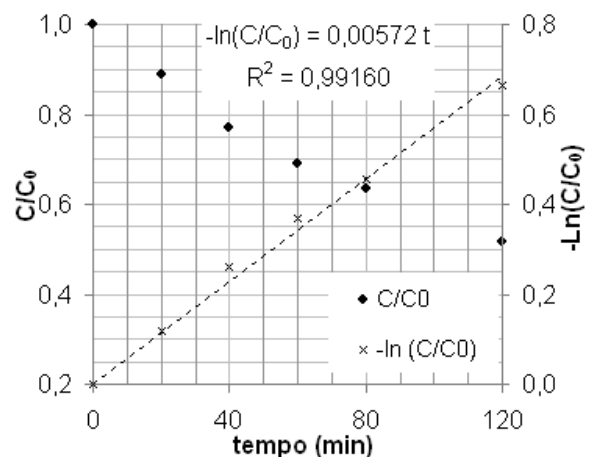


Figura 1: Reação de degradação de tebuconazole. No eixo principal (à esquerda), C/C₀. No eixo secundário (à direita), -ln(C/C₀). Irradiação 3,0 mW/cm², pH inicial 5,5, concentração de catalisador 200 mg L⁻¹.

Assim sendo, a constante cinética aparente passou a ser usada para comparar os diferentes experimentos entre si.



3.1. Testes Preliminares

Efeito da Fotólise: A contribuição da fotólise para a degradação total do poluente foi investigada. Para tanto, a Figura 2 foi construída, permitindo comparar a variação da concentração do poluente ao longo do tempo em uma reação fotocatalítica e uma reação puramente fotolítica. Nesta Figura pode-se observar que a fotólise é desprezível frente à reação fotocatalítica, por ser muito mais lenta.

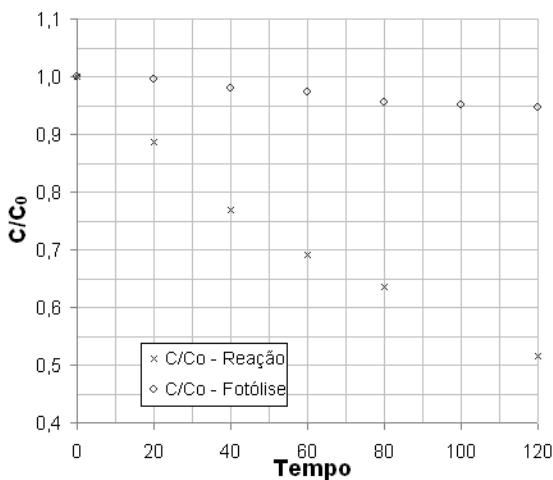


Figura 2: Reação de degradação de tebuconazole. Irradiação 3,0 mW/cm², pH inicial 5,5, concentração de catalisador 200 mgL⁻¹.

Teste de Adsorção: O tempo necessário para que ocorra o equilíbrio de adsorção-dessorção na superfície do catalisador deve ser conhecido, pois a variação da concentração devido à adsorção pode ser confundida com degradação. O ensaio realizado para verificar este tempo pode ser observado na Figura 3.

Concluiu-se que o equilíbrio seja atingido em menos de 40 min; mesmo assim, adotou-se o tempo de 1 h para o contato entre o catalisador e o poluente, no escuro, em todos os experimentos. A concentração de equilíbrio da solução de tebuconazole foi determinada e tomada como a concentração inicial da substância para a análise cinética.

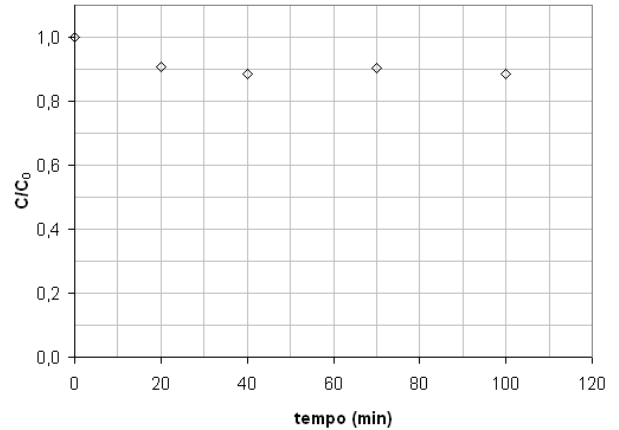


Figura 3: Tempo necessário para atingir o equilíbrio adsorção-dessorção. pH 5,5, concentração de catalisador 600 mgL⁻¹.

3.2. Influência da irradiação

Para determinar a influência da fonte de irradiação, foram feitas reações fotocatalíticas no mesmo aparato experimental, mantendo-se a concentração de catalisador fixa em 200 mg L⁻¹ e o pH natural da solução (5,5) pelo período de 2 h (precedidas por uma hora de escuro). Foram coletadas amostras nos tempos 0, 20, 40, 80 e 120 minutos. Para os pontos 0 e 20 eram feitas triplicatas; para os demais pontos, duplicatas. Foram realizados experimentos com 0,7, 1,1, 1,4, 1,8, 2,3 e 3,0 mW cm⁻².

O parâmetro k, para cada experimento, foi calculado usando o software *STATÍSTICA 7* e os resultados obtidos estão reunidos na Figura 4. Este mesmo software foi usado para calcular a área com 95% de confiança para o parâmetro.

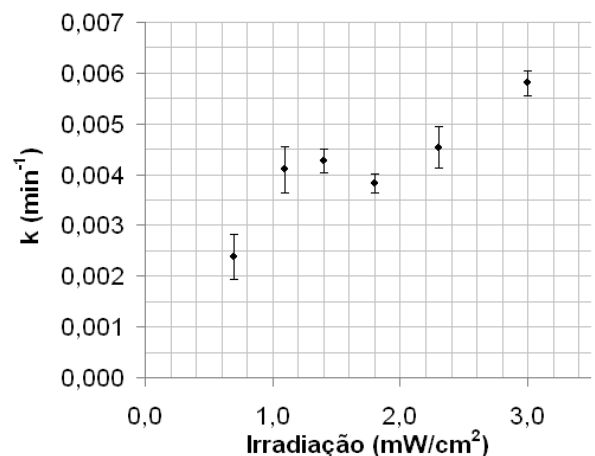


Figura 4: Efeito da irradiação na constante cinética aparente (k). pH inicial 5,5, concentração de catalisador 200 mg L⁻¹.

A Figura 4 apresenta uma tendência aproximadamente linear para a constante aparente de taxa quando se varia a irradiação entre 0,7 e 3,0 mWcm⁻². Este resultado vai ao



encontro de Herrmann (1999, 2005), segundo a qual a taxa da reação varia linearmente com a irradiação (I) até 25 mWcm^{-2} e, a partir deste ponto, varia proporcionalmente à raiz quadrada da irradiação ($k \propto I^{0,5}$). Gogate e Pandit (2004) acrescentam que a variação deixa de ser linear para um determinado valor de radiação, o qual depende das condições do reator e da natureza do efluente.

3.3. Influência da concentração de catalisador

Para determinar a influência da concentração de catalisador na mistura reacional sobre a velocidade da reação, foram realizados ensaios, no mesmo aparato experimental, mantendo-se o fluxo de irradiação em $3,0 \text{ mWcm}^{-2}$ e o pH natural da solução (5,5) pelo período de 1 h (precedidas por uma hora de escuro). As amostras foram coletadas em triplicata, nos tempos 0, 10, 20, 40 e 60 minutos. Foram realizados experimentos entre 0,0 (fotólise) e $450,0 \text{ mgL}^{-1}$ de fotocatalisador. Os resultados são apresentados na Figura 5, onde se observa um máximo para a concentração de $258,6 \text{ mgL}^{-1}$.

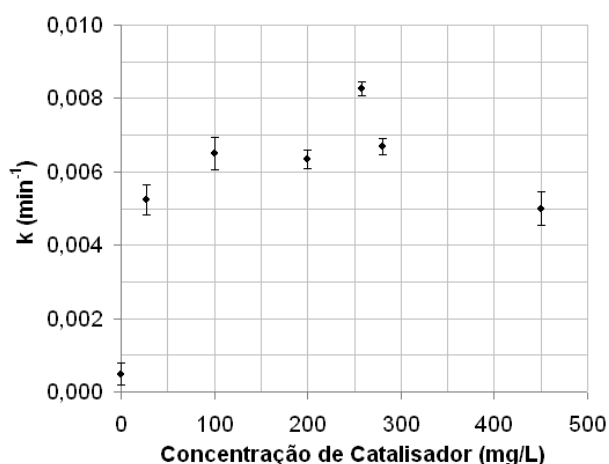


Figura 5: Efeito da concentração de catalisador na constante cinética aparente (k). Irradiação $3,0 \text{ mWcm}^{-2}$, pH inicial 5,5.

De acordo com Gogate e Pandit (2004), o aumento da concentração de catalisador gera um aumento da quantidade de partículas irradiadas e, conseqüentemente, da taxa de geração de elétrons livres, até que se alcance uma concentração crítica, onde todas as partículas estão iluminadas. O incremento da concentração de catalisador a partir deste ponto aumenta a opacidade do sistema reacional responsável por um maior espalhamento e diminuição da penetração da luz na solução, causando uma queda na eficiência do processo. Ainda segundo os mesmos autores, o ponto de máxima taxa de reação irá depender de fatores como condições operacionais, natureza e concentração do poluente.

Outros autores (SILVA, 2007; SOARES, 2004; TAFFAREL, 2007) usaram o mesmo aparato experimental para determinar a concentração de catalisador para a qual a taxa da reação de fotodegradação é máxima (C_{max}). Silva, trabalhando com fenol a concentrações iniciais de 50 mgL^{-1} ,

¹, verificou que 300 mgL^{-1} , de catalisador na suspensão propiciam um valor máximo para a constante aparente de taxa. Um valor, portanto, muito próximo do encontrado no presente trabalho ($258,6 \text{ mgL}^{-1}$), onde a concentração inicial de poluente foi de, aproximadamente, 30 mgL^{-1} . No entanto, Soares (trabalhando com rodamina B) e Taffarel (trabalhando com estireno), encontraram valores de 650 e 550 mgL^{-1} para este mesmo valor. Taffarel usou concentrações iniciais de estireno entre 24 e 34 mgL^{-1} e Soares usou concentrações em torno de 20 mgL^{-1} . Em todos estes trabalhos, empregaram-se condições operacionais semelhantes e concentrações iniciais de poluente próximas, tendo-se obtido resultados discrepantes para C_{max} . Portanto, como mencionado na literatura, a natureza do poluente exerce forte influência em C_{max} .

3.4. Influência do pH inicial da mistura reacional

Observou-se que o pH da mistura reacional varia ao longo do experimento, tornando-se cada vez mais ácido (sempre menor do que 5 em todas as reações). Como não havia interesse em controlar (manter constante) esta variável ao longo dos ensaios, optou-se por determinar a influência do pH inicial da mistura reacional, o que permitiria que se realizasse um único ajuste desta variável, após a adição do catalisador, antes de ligar a lâmpada. Assim, foram feitas reações fotocatalíticas no mesmo aparato experimental, mantendo-se o fluxo de irradiação em $3,0 \text{ mWcm}^{-2}$ e a massa de catalisador em 200 mgL^{-1} pelo período de 1 h (precedidas por uma hora de escuro). As amostras foram coletadas em triplicata, nos tempos 0, 10, 20, 40 e 60 minutos. Foram realizados experimentos com pH inicial entre 5,2 e 7,7. Os resultados são apresentados na Figura 6, onde se observa um máximo para pH 7,7.

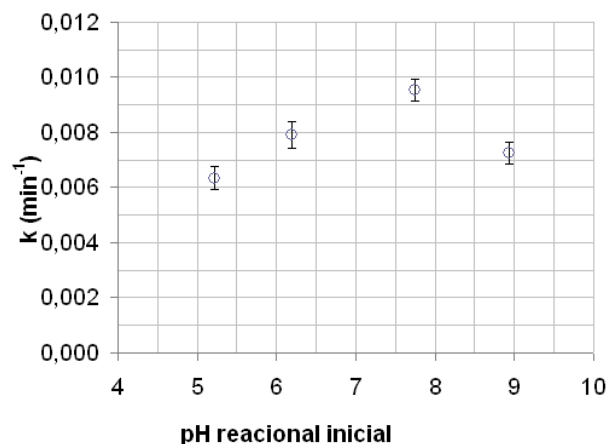


Figura 6: Efeito do pH inicial da mistura reacional na constante cinética aparente (k). Irradiação $3,0 \text{ mWcm}^{-2}$, massa de catalisador 200 mgL^{-1} .

Gogate e Pandit (2004) afirmam que o efeito do pH médio na taxa da oxidação fotocatalítica é complexo e depende do poluente e do potencial de carga zero do catalisador;



mais especificamente, da interação eletrostática entre a superfície do catalisador e o poluente. Segundo os mesmos autores, a adsorção e a taxa da reação serão máximas próximas ao ponto de carga zero, 6,8 para dióxido de titânio (KONSTATINOU e ALBANIS, 2004; GUILLARD *et al.*, 2003).

O pH de máxima taxa de reação obtido para o tebuconazole é próxima à encontrada por outros autores que usaram o mesmo aparato experimental usando outros poluentes (TAFFAREL, 2007; SOARES, 2004).

3.4. Influência da temperatura

Para se determinar a influência da temperatura, foram realizados ensaios no aparato experimental já descrito, mantendo-se o fluxo de irradiação em $3,0 \text{ mWcm}^{-2}$ e o pH no qual foi encontrada a máxima taxa de degradação (7,75), pelo período de 1 h (precedidas por uma hora de escuro). As amostras foram coletadas em triplicata, nos tempos 0, 10, 20, 40 e 60 minutos. Foram realizados experimentos na faixa de 23 a 40 °C. Os resultados estão apresentados na Figura 7 e pode-se observar uma pequena diferença na curva de decaimento da concentração de tebuconazol para diferentes temperaturas.

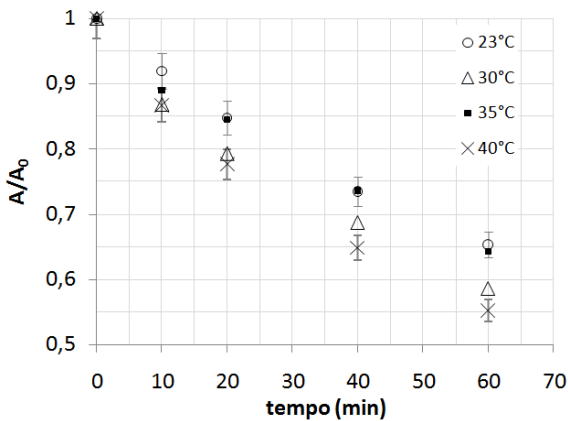


Figura 7: Efeito da temperatura de reação na degradação. Irradiação $3,0 \text{ mWcm}^{-2}$, massa de catalisador $258,6 \text{ mgL}^{-1}$, pH inicial de 7,75.

Com base nesses dados pode-se calcular a energia de ativação utilizando-se a equação de Arrhenius. O valor obtido é baixo, em torno de 4 kcal/mol. Esse resultado está de acordo com Herrmann (2005), que afirma que para temperatura amenas (20 a 80 °C), a energia de ativação é baixa, sendo apenas algumas kcal mol^{-1} .

4. Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que:

- a reação de degradação fotocatalítica do tebuconazole é de pseudoprimeira ordem;
- a degradação do tebuconazole por fotólise pode ser negligenciada quando comparada à degradação fotocatalítica, por ser muito mais lenta;
- o equilíbrio entre a adsorção e a dessorção da molécula de tebuconazole em solução aquosa na superfície do TiO_2 é alcançado em, aproximadamente, 40min (com 600 mgL^{-1} de catalisador, 30 mgL^{-1} de tebuconazole a 30 °C);
- a velocidade da reação é diretamente proporcional à irradiação, quando esta varia entre 0,7 e 3 mWcm^{-2} ;
- existe uma concentração ótima de catalisador, para a qual a reação de fotodegradação apresenta velocidade máxima. Para o aparato experimental usado no presente trabalho, esta concentração é de $258,6 \text{ mgL}^{-1}$;
- existe um pH inicial da mistura reacional para o qual a velocidade da reação é máxima. Para o par tebuconazole – TiO_2 este pH é 7,7;
- a temperatura influencia pouco na taxa de reação e a energia de ativação da reação é muito baixa ($\approx 4 \text{ kcal/mol}$).

5. Referências

- CALZA, P.; BAUDINO, S.; AIGOTTI, R.; BAIOCCHI, C.; BRANCA, P.; PELIZZETTI, E. High-performance liquid chromatographic/tandem mass spectrometric identification of the phototransformation products of tebuconazole on titanium dioxide. *J. Mass Spectrom.*, v. 37, p. 566-576, 2002.
- GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv.in Env. Res.*, v. 8, p. 501-555, 2004.
- GUILLARD, C; LACHHEB, H.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; HERRMANN, J. Influence of chemical structure of dyes, of pH and inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO_2 comparison of the efficiency of powder and supported TiO_2 . *J. Photochem.*, v. 158, p. 27-36, 2003.
- HERMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v. 53, p. 115-129, 1999.
- HERMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and the present applications. *Topics in Catalysis*, v. 34, p. 49-65, 2005.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

VII-OKTOBER FÓRUM – PPGEQ

21, 22 E 23 DE OUTUBRO DE 2008



- ISHIKI, R. R.; ISHIKI, H. M.; TAKASHIMA, K.. Photocatalytic degradation of imazethapyr herbicide at TiO₂/H₂O interface. *Chemosphere.*, v. 58, p. 1461-1469, 2005.
- KONSTANTINO, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-Assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetics and mechanistic investigation A review. *A. Catalysis B: Environ.*, v. 49, p. 1-14, 2004.
- LHOME, L.; BROSILLON, S; WOLBERT, D. Photocatalytic degradation of triazole pesticide, cyproconazole, in water. *J. Photochem.*, v. 188, p. 34-42, 2007.
- MILENIA. Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico: Orius 250 EC. www.milenia.com.br, 2004. Acessado em Outubro de 2007.
- SILVA, F. V. Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para Degradação de Benzeno e Fenol em um Reator Contínuo do Tipo Labirinto. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química), PPGEQ/UFRGS, Porto Alegre, 2007.
- SOARES, E. T. Remoção de Cor de Efluente de uma Indústria Textil por Fotocatálise. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química), PPGEQ/UFRGS, Porto Alegre, 2004.
- TAFFAREL, S. R. Degradação Fotocatalítica do Estireno em Solução Aquosa. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química), PPGEQ/UFRGS, Porto Alegre, 2007.