

INFLUÊNCIA O TEOR DE PRATA NO TiO_2 N DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO HERBICIDA 2,4-D

Miriam Kalinke da Silva, Marcus Vinicius C. Gandolfi, Nadia Regina Camargo Fernandes Machado, Onélia A. Andreo dos Santos*

Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá

Av. Colombo, 5790, Bloco D-90 - 87020-900 - Maringá - PR - Brazil

Telefone: (0-xx-44)261-4756 - Fax: (0-xx-44)263-3440 - *E-mail: onelia@deq.uem.br

Palavras-Chave: prata, TiO_2 , herbicida 24-D, fotodegradação

Introdução

A utilização de herbicidas vem aumentando progressivamente nas últimas três décadas. O herbicida ácido 2,4-diclorofenoxidoacético (2,4-D) é um dos mais comumente usado no controle de ervas daninhas e outras vegetações, e é classificado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) como um herbicida hormonal de toxicidade II. O Brasil, desde a década de 70, destaca-se como um dos maiores consumidores de herbicidas (1). O uso comum e descontrolado desses compostos e sua persistência no ambiente aquático, aliados às imposições da legislação que exigem tratamentos eficientes têm levado a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias que buscam o melhor e o mais adequado tratamento que destroem ou imobilizam compostos orgânicos tóxicos, considerando custos, tempo, eficiência dos processos existentes na reciclagem, eliminação, destoxificação e reaproveitamento de águas industriais (2). Normalmente os tratamentos mais utilizados são a biodegradação, adsorção, ozonização e tratamentos de polimento tais como filtração, oxidação química e técnicas especiais de floculação além das etapas de pré-tratamento, incluindo digestão aeróbia e anaeróbia, bioreatores com filme fixo, oxidação por reagente de Fenton, eletrólise e flotação com espuma. Contudo, os herbicidas são resistentes ao ataque microbiano e, portanto, dificilmente são removidos por tratamento biológico (degradação aeróbia e anaeróbia). Por outro lado, as operações que envolvem o tratamento de resíduos contendo herbicidas muitas vezes apenas transferem esses resíduos de um ambiente para outro sem destruir o princípio ativo. Desta forma, o tratamento considerado ideal é aquele que consegue mineralizar as moléculas de

contaminantes, convertendo-as em água, gás carbônico e íons inorgânico (3).

Deste modo, novos processos de tratamento de efluentes, que garantam baixo nível de contaminantes, vem despertando grande interesse, dentre eles destacam-se os "Processos Oxidativos Avançados", denominados POAs, que se baseiam na formação de radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$), que são agentes altamente oxidantes e reativos. Estes radicais participam efetivamente da reação e podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como a água e CO_2 (4). Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea é um processo de tratamento que tem despertado grande interesse e um rápido crescimento nos últimos anos, pois vem apresentando grande eficiência na degradação de compostos orgânicos, permitindo a completa mineralização da maioria deles, incluindo os herbicidas (5-7). A fotocatalise é um processo no qual uma espécie semicondutora, um óxido ou sistema metal-óxido, suspensa em efluente aquoso, quando irradiada com luz ultravioleta (UV) gera sítios oxidantes e redutores, elétrons-lacuna na superfície do catalisador, capazes de catalisar reações químicas por meio de reações de oxidação e redução (8). Esse processo é de grande interesse, pois faz uso do oxigênio atmosférico como agente oxidante e pode ser realizada em condições ambientes, além de não utilizar nenhum composto químico tóxico adicional. Este processo, freqüentemente, envolve o uso da irradiação UV, porém a aplicação da luz visível (artificial) e solar (natural) vem sendo também estudada (5-7).

Dentre os semicondutores óxidos, o TiO_2 é o mais utilizado, por ser considerado bastante ativo na degradação fotocatalítica de

substâncias orgânicas, na forma de suspensão ou imobilizado, e por não apresentar toxicidade (9).

Por outro lado, para melhorar a eficiência dos catalisadores (TiO_2) nas reações de fotodegradação, o tempo de vida dos pares elétrons-lacuna, responsáveis pela reação, gerados na superfície do TiO_2 deve ser aumentado, antes de ocorrer à recombinação destes pares. Várias estratégias têm sido aplicadas para melhorar a fotoatividade do semicondutor TiO_2 . Uma alternativa é a deposição de metais nobres sobre sua superfície, tais como, como a prata, o ouro, a platina e o paládio (7). A deposição do metal sobre o TiO_2 , por um lado, pode impedir a recombinação elétron-lacuna, beneficiando a oxidação fotocatalítica de poluentes orgânicos; por outro lado, algumas lacunas positivas fotogeradas são atraídas pela carga negativa das partículas de metal, se as cargas negativas acumuladas não são consumidas ou não transferidas para partículas do metal, tornando-se centros de recombinação (10).

Desta forma, o presente trabalho teve por objetivo preparar catalisadores de $2\%\text{Ag}/\text{TiO}_2$, $1\%\text{Ag}/\text{TiO}_2$ e TiO_2 , pelo método tradicional da impregnação com excesso de solvente, calcinados a 200°C por 5 horas e avaliar o seu desempenho considerando a influência da adição e do teor de prata na superfície da titânia quando aplicados na degradação fotocatalítica do herbicida 2,4-D sob irradiação no visível e ultravioleta. Os catalisadores foram caracterizados por adsorção de nitrogênio (medidas da área superficial específica, volume específico de poros e diâmetro de poros), difração raios X (DRX), análise termogravimétrica (ATG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Metodologia

Preparação dos catalisadores

Os catalisadores $1\%\text{Ag}/\text{TiO}_2$ e $2\%\text{Ag}/\text{TiO}_2$, foram preparados segundo o método de impregnação com excesso de solvente. Na preparação dos catalisadores metálicos o dióxido de titânio (Aldrich) foi utilizado como suporte, sem nenhum tratamento prévio. O precursor metálico empregado para preparar os catalisadores foi o nitrato de prata (AgNO_3 , P.A. da Synth). Para preparar os catalisadores na composição desejada, a prata foi dissolvida em água desionizada, na

temperatura ambiente, e adicionada a um balão de 500mL contendo o dióxido de titânio. A solução foi misturada e o balão foi conectado ao rotaevaporador sob agitação por aproximadamente 20 horas, tempo considerado suficiente para impregnar o suporte. Em seguida o catalisador foi seco em estufa por 24 horas a 100°C e calcinado em mufla por 5 horas a 200°C .

Caracterização dos catalisadores

Área superficial específica (área B.E.T.), volume específico e diâmetro médio de poros: As medidas da área superficial específica (método B.E.T.), volume específico e diâmetro médio de poros foram realizadas em um equipamento modelo Nova 1000 serie da QUANTA CHROME tanto para as amostras calcinadas quanto para as não calcinadas. Na determinação da área superficial específica as amostras foram previamente tratadas a 150°C por 2 horas para eliminar a água adsorvida durante a sua manipulação e possíveis condensados existentes nos poros dos sólidos.

Análise termogravimétrica (ATG): Para determinar as melhores condições de calcinação e estabilidade térmica dos catalisadores, amostras foram enviadas para análise de ATG. As análises ATG foram realizadas em um equipamento TGA-50 da Shimadzu-Thermogravimetric Analyser. Nestas análises, aproximadamente 10mg de amostras não calcinadas foram submetidas a um aumento programado de temperatura, enquanto que uma mistura de gás inerte (N_2) passou sobre elas a uma vazão de 20 mL/min com uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde a temperatura ambiente até 1000°C .

Difração de raios X: A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Com isso pode se analisar a cristalinidade do material, os compostos presentes na amostra, e tamanho de partículas. Os difratogramas de raios X das amostras calcinadas foram obtidos em um equipamento X-Ray Diffractometer, SHIMADZU, XRD-6000; utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, ($V=40\text{ KV}$, $I=30\text{ mA}$) do Departamento de Agronomia da Universidade Estadual de Maringá.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV):

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um equipamento da marca SHIMADZU Modelo IC-50 e Microscópio SS-550 Superscan do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá. As micrografias permitiram visualizar a superfície e a textura do sólido analisado.

Reações fotocatalíticas

Para realização dos testes fotocatalíticos utilizou-se o herbicida 2,4-D. A preparação do efluente foi realizada dissolvendo 100mg de herbicida em água desionizada num balão volumétrico de 1000mL. Os testes de degradação foram realizados em um reator batelada na temperatura de 25°C, controlado por um banho termostatizado, na presença de 500mg de catalisador suspensos em uma 1000mL de solução aquosa contendo o herbicida. O sistema foi irradiado por luz visível ou ultravioleta, fornecida por lâmpadas de vapor de mercúrio de 125W ou de 250W, durante 6 horas, com agitação magnética e na presença de oxigênio. Para quantificar a variação da concentração do herbicida com o tempo de reação, amostras foram coletadas em intervalos regulares de tempo durante a reação, centrifugadas e filtradas com filtros Millipore de 0,45 µm para retirada dos catalisadores e, em seguida, enviadas para análise por cromatografia líquida (HPLC). Antes dos ensaios fotocatalíticos propriamente ditos, foram realizados testes de adsorção do herbicida 2,4-D na ausência de luz e testes de degradação do herbicida 2,4-D na ausência dos catalisadores e na presença de luz (fotólise) fornecida lâmpadas de vapor de mercúrio de 125 W e de 250W.

Análise cromatográfica

Para acompanhar qualitativamente a evolução da degradação do herbicida, presente no efluente sintético, visualmente pela redução do pico característico do herbicida no cromatograma e para identificar a possível formação de compostos intermediários, amostras iniciais e finais, efluentes do reator, previamente filtradas em filtro Millipore (0,45 µm) para retirada do catalisador utilizado na reação, foram analisadas por cromatografia em fase líquida (HPLC), usando um aparelho Varian-*Pro Star*, equipado com detector UV e com uma

coluna C18 MCH da VARIAN (4mmx30cm), com tamanho de partículas igual a 10 µm. As melhores condições de análise foram ajustadas experimentalmente, considerando-se os sistemas isocrático e de gradiente e diferentes eluentes em diferentes proporções. O melhor sistema de análise selecionado foi uma fase móvel constituída de uma mistura de acetonitrila e água na proporção de 20:80, em volume, na vazão de 0,9 mL/min, valor ideal para a eficiência da mesma, em sistema isocrático. O detector utilizado foi 330 UV-Vis no comprimento de onda característico (230nm).

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

Área superficial específica, volume específico e diâmetro médio de poros: Os valores de área superficial específica (área B.E.T.), volume de poros e diâmetro médio de poros para os catalisadores preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, não calcinados e calcinados a 200°C por 5 horas, encontram-se nas Tabelas 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 1. Área B.E.T. do TiO₂ e dos catalisadores metálicos suportados.

Área Superficial Específica (B.E.T.) (m²/g)		
Catalisadores	Não-calcinado ^b	Calcinado ^c
TiO ₂	9	11
1%Ag/TiO ₂	8	10
2%Ag/TiO ₂	12	7

^aCatalisadores secos em estufa a 100°C por 24horas;

^bCatalisadores calcinados a 200°C por 5 horas.

De acordo com os resultados apresentados na tabela 1, a adição do metal na titânia não apresentou variações significativas nos valores das áreas superficiais específicas, independente do tratamento térmico de calcinação.

Em geral, o valor obtido para área superficial específica dos catalisadores metálicos foi próximo daquele obtido para o suporte, evidenciando que o método da impregnação produz catalisadores com áreas superficiais específicas da mesma ordem de magnitude do sólido usado como suporte.

Tabela 2. Volume específico de poros do TiO₂ e dos catalisadores metálicos suportados..

Volume de Poros (cm ³ /g)x10 ³		
Catalisadores	Não-calcinado ^b	Calcinado ^c
TiO ₂	3,4	8,7
1%Ag/TiO ₂	3,5	5,5
2%Ag/TiO ₂	9,5	1,0

^aCatalisadores secos em estufa a 100°C por 24horas;

^bCatalisadores calcinados a 200°C por 5 horas.

Tabela 3. Diâmetro médio de poros do TiO₂ e dos catalisadores metálicos suportados.

Diâmetro Médio de Poros (Å)		
Catalisadores	Não-calcinado ^b	Calcinado ^c
TiO ₂	35	36
1%Ag/TiO ₂	36	35
2%Ag/TiO ₂	36	35

^aCatalisadores secos em estufa a 100°C por 24horas;

^bCatalisadores calcinados a 200°C por 5 horas.

Com relação ao volume específico de poros dos catalisadores, os valores obtidos mostram que a adição de 1%, em massa, de prata não provoca variações significativas volume específico de poros. Contudo, quando o teor de prata aumenta de 1% para 2%, o volume específico de poros aumenta de $3,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ para $9,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$. Por outro lado, o tratamento térmico de calcinação, nas condições estudadas, aumenta o volume específico de poros, com exceção do catalisador 2%Ag/TiO₂, em que se observa uma acentuada redução no volume específico de poros. Contudo, muito, provavelmente, pode ter ocorrido erros experimentais nos valores obtidos para o volume específico de poros do catalisador de 2%Ag/TiO₂.

Os valores obtidos para o diâmetro médio de poros dos catalisadores foram da ordem de aproximadamente 35Å, independente da adição e teor de prata e do tratamento térmico de calcinação.

Análise termogravimétrica (ATG)

Os perfis ATG/DATG de calcinação do TiO₂ e dos catalisadores 1%Ag/TiO₂ e 2%Ag/TiO₂, não calcinados, preparados pelo método da

impregnação com excesso de solvente apresentados na **Figura 1** mostram que quase não ocorreu perda de massa com o aquecimento da amostra. A pequena perda percentual de massa observada, com o aquecimento da amostra, pode ser atribuída à eliminação de água adsorvida durante a preparação dos catalisadores e durante a manipulação das amostras.

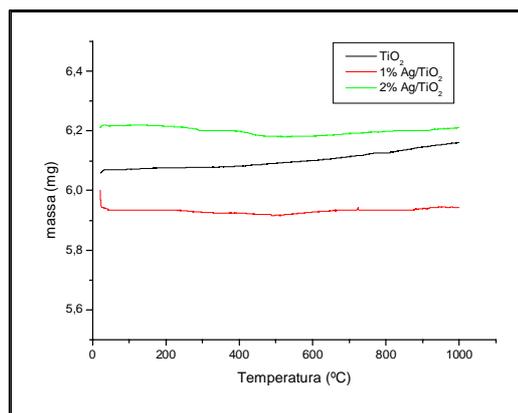


Figura 1. Análise termogravimétrica dos catalisadores TiO₂, 1%Ag/TiO₂ e 2%Ag/TiO₂, preparados pelo método de impregnação com excesso de solvente.

As perdas percentuais de massas, observadas com o aquecimento das amostras desde a temperatura ambiente até 1000°C, foram as seguintes: 1,3% para a 1%Ag/TiO₂ e 0,5% para o 2%Ag/TiO₂. O TiO₂, comercial, quase não apresentou perda de massa durante o aquecimento da amostra até 1000°C.

Difração de raios X

A Figura 2 apresenta os difratogramas obtidos com a difração de raios x para os catalisadores TiO₂, 1%Ag/TiO₂ e 2Ag/TiO₂, preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, calcinados a 200°C por 5horas. Os picos observados para os catalisadores TiO₂, 1%Ag/TiO₂ e 2%Ag/TiO₂ foram comparados com dados padrões publicados pela JCPDS (1995).

Os resultados da análise com difração de raios X (DRX) (Figura 2) mostram que o TiO₂, comercial e os catalisadores metálicos suportados, após o tratamento térmico de calcinação, apresentaram uma definição das regiões cristalinas da TiO₂ na forma anatase. A adição do metal na titânia reduziu a temperatura de transformação da fase

anatase em rutilo, sendo que pequenas quantidades de cristais n fora cristalina rutilo puderam ser observados nos catalisadores contendo prata. Contudo, para todos os catalisadores metálicos não se observou o pico característico da prata e nem sua interação com o suporte, devido à pequena quantidade do metal utilizada na preparação dos catalisadores e, às limitações do equipamento.

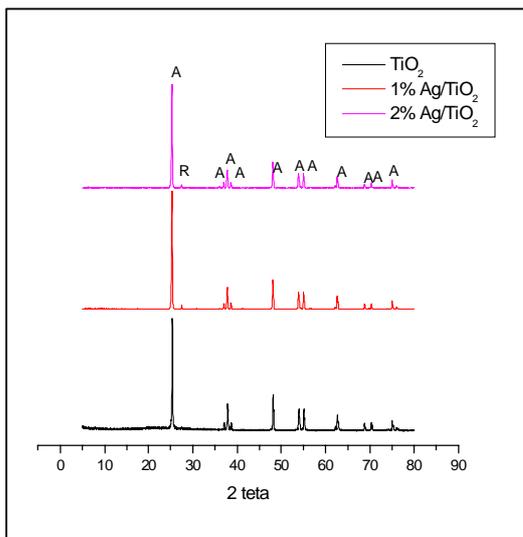


Figura 2. Difratomogramas de raios x do TiO₂ e dos catalisadores 1%Ag/TiO₂ e 2%Ag/TiO₂, calcinados a 200°C por 5 horas.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 3 e 4 apresentam, respectivamente, as micrografias obtidas para o TiO₂, ampliada 7000 vezes, e para o catalisador suportado 1%Ag/TiO₂, ampliada 6000 vezes, calcinados a 200°C por 5 horas. Observa-se por meio das micrografias que a titânia apresenta uma estrutura superficial irregular composta por cristais com tamanho de partículas variado, formando pequenos aglomerados de partículas. Devido à baixa concentração do metal e às limitações do equipamento não foi possível identificar a presença da prata na superfície dos catalisadores. A análise permitiu apenas visualizar a morfologia dos óxidos que se encontram em maiores quantidades.

Figura 3. Micrografia do TiO₂, calcinado a 200°C por 5 horas, aumento de 7000 vezes.

Figura 4. Micrografia do catalisador suportado 1%Ag/TiO₂, calcinado a 200°C por 5 horas, aumento de 6000 vezes.

Testes de adsorção

Os resultados obtidos com os testes de adsorção do herbicida 2,4-D na superfície dos catalisadores TiO₂, 1%Ag/TiO₂ e 2%Ag/TiO₂, preparados pelo método de impregnação, calcinados a 200°C por 5 horas, na ausência de luz indicam que os catalisadores TiO₂ e 1%g/TiO₂ apresentaram um índice de adsorção de aproximadamente 7% enquanto que para o catalisador de 2%Ag/TiO₂, o índice de adsorção foi cerca de 4%, para 6 horas de reação.

Testes de degradação do herbicida na ausência dos fotocatalisadores

Os resultados obtidos com os testes de degradação do herbicida 2,4-D na ausência dos catalisadores e na presença de luz, fornecida por lâmpadas de vapor de mercúrio de 125W e de 250W mostram que, nas condições do teste, e na presença da irradiação visível a porcentagem de degradação após 6 horas de reação foi de apenas 7%, independente da intensidade de irradiação. Por outro lado, a aplicação da irradiação ultravioleta, na ausência de fotocatalisador conduziu a uma porcentagem de degradação do herbicida de aproximadamente 76% e de 99%, após 4 horas de reação e, de aproximadamente 91% e 99%, após 6 horas de reação, para as lâmpadas de 125W e de 250W, respectivamente.

Embora a degradação do herbicida tenha sido elevada, na presença de irradiação ultravioleta e na ausência dos fotocatalisadores, o tratamento do efluente contendo o herbicida 2,4-D somente com a presença de luz (fotólise) conduz a formação de compostos intermediários, conforme pode ser observado na Figura 5, que não se degradam mesmo após 6 horas de reação e, que podem ser mais tóxicos do que o material de partida, herbicida 2,4-D. Desta forma, o efeito combinado da fotólise e a presença de catalisadores é essencial para melhorar o desempenho dos processos de tratamento de efluente contendo herbicidas, sem formação de intermediários da reação, para a preservação do meio ambiente.

Reações fotocatalíticas

A Figura 6 apresenta a variação da concentração do herbicida 2,4-D com o tempo de reação obtida com os ensaios fotocatalíticos realizados na presença do catalisador TiO_2 e do catalisador suportado de 1%Ag/ TiO_2 , previamente calcinados a 200°C por 5 horas, sob irradiação visível fornecida por lâmpadas de vapor de mercúrio de 125W e de 250W.

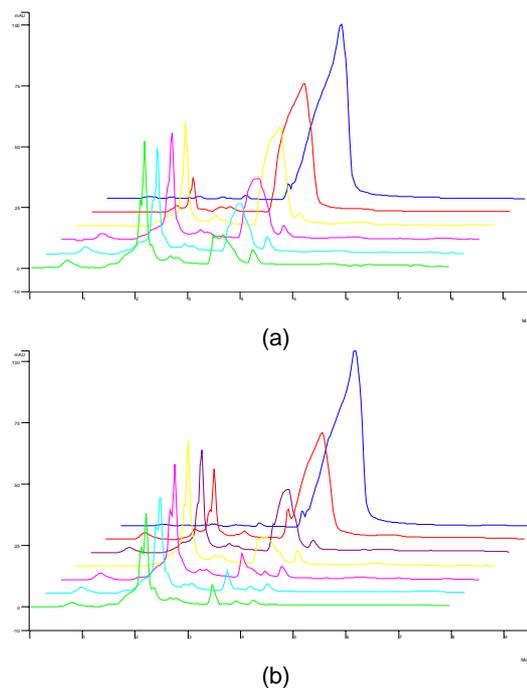


Figura 5. Produtos da fotólise do herbicida 2,4-D, na ausência do catalisador e, na presença de luz (a) 125W-UV e (b) 250W-UV.

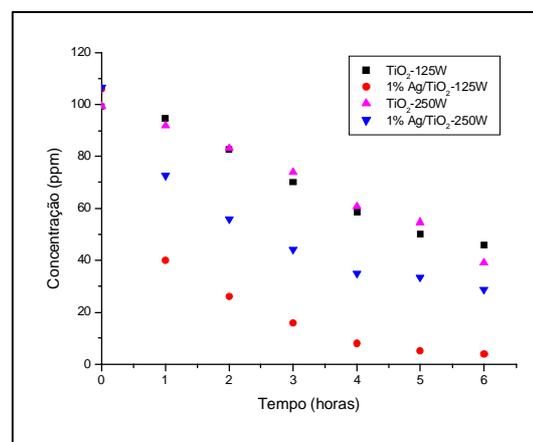


Figura 6. Variação da concentração do herbicida 2,4-D com o tempo de reação na presença do TiO_2 e do 1%Ag/ TiO_2 sob irradiação 125W-VIS e 250W-VIS

Observa-se pela figura 6 que a adição do metal na titânia, para as reações realizadas na presença de irradiação visível, ocasionou um aumento na velocidade de degradação do herbicida 2,4-D, aumentando conseqüentemente o seu percentual de degradação ao longo da reação. Os resultados obtidos podem ser explicados

devido a melhor separação do par elétron-lacuna com a adição da prata favorecendo assim a fotodegradação do herbicida (10, 11).

Para o catalisador TiO_2 , calcinado, a percentagem de degradação do herbicida foi de aproximadamente 54%, enquanto que na presença do catalisador $1\% \text{Ag}/\text{TiO}_2$ a percentagem de degradação foi de aproximadamente 96%, para os experimentos realizados na presença de irradiação visível fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de 125W, após 6 horas de reação. Na presença da lâmpada de 250W-VIS, as percentagens de degradação do herbicida na presença dos catalisadores de TiO_2 e $1\% \text{Ag}/\text{TiO}_2$ foram de aproximadamente 61% e 73%, respectivamente, também para 6 horas de reação. Desta forma, o aumento da intensidade de irradiação de 125W para 250W não favoreceu a degradação do herbicida 2,4-D, nas condições do teste. De fato, para altas intensidades de irradiação a velocidade da reação torna-se independente da intensidade de luz, uma vez que um aumento na intensidade gera uma competição entre a separação e a recombinação dos pares elétrons-lacuna, causando desta forma, um baixo efeito na velocidade da reação (7,12).

Por outro lado, na presença de irradiação ultravioleta e lâmpada de 125W, a adição do metal provocou um decréscimo na percentagem de degradação do herbicida 2,4-D, nas primeiras horas de reação (Figura 7). Após 1 hora de reação a percentagem de degradação do herbicida foi de aproximadamente 65%, 32%, com relação à concentração inicial, na presença dos catalisadores TiO_2 e $1\% \text{Ag}/\text{TiO}_2$, respectivamente. Contudo, após 3 horas, as reações apresentaram comportamentos semelhantes, com 88% de degradação do herbicida. Após 6 horas de reação, 98% do herbicida foi degradado na presença de ambos os catalisadores utilizados (Figura 7). Na presença da lâmpada de 250W, a adição do metal conduziu a um melhor desempenho nas primeiras horas de reação. Para 2 horas de reação a percentagem de degradação do herbicida, na presença dos catalisadores TiO_2 e $1\% \text{Ag}/\text{TiO}_2$ foram de aproximadamente 88% e 97%, respectivamente. Contudo, para 6 horas de reação, 98% do herbicida 2,4-D foi

degradado na presença de ambos os catalisadores avaliados, nas condições do teste.

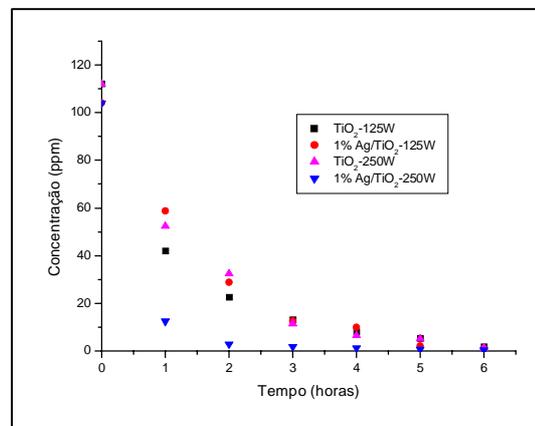


Figura 7. Variação da concentração do herbicida 2,4-D com o tempo de reação na presença do TiO_2 e do $1\% \text{Ag}/\text{TiO}_2$ sob irradiação 125W-UV e 250W-UV

Na presença de irradiação na faixa do visível, por sua vez, o aumento do teor de 1% para 2%, em massa, conduz a um decréscimo na degradação do herbicida 2,4-D, independente da intensidade de irradiação (125 ou 250W) (Figura 8). Contudo, este decréscimo é mais acentuado na presença da lâmpada de 125W, em que para os catalisadores de $1\% \text{Ag}/\text{TiO}_2$ e de $2\% \text{Ag}/\text{TiO}_2$ a percentagem de degradação do herbicida 2,4-D foi de aproximadamente 96% e 37%, respectivamente, ao final de 6 horas de reação. Para a lâmpada de 250W-VIS a percentagem de degradação do herbicida 2,4-D foi de 73% e 68% para os catalisadores de $1\% \text{Ag}/\text{TiO}_2$ e $2\% \text{Ag}/\text{TiO}_2$, respectivamente, evidenciando o decréscimo na velocidade de degradação do herbicida com o aumento do teor da carga metálica de prata sob irradiação visível. De fato, a transferência de elétrons da banda de condução da TiO_2 para a partícula metálica de prata na interface é termodinamicamente possível uma vez que o nível Fermi da TiO_2 é mais alto do que o da prata. Isto resulta na formação da barreira de Schottky na região de contato metal-semicondutor, que melhora a separação das cargas e assim aumenta a atividade fotocatalítica da TiO_2 . Contudo, para elevados teores de prata o efeito contrário pode ocorrer. Neste caso, a prata pode também atuar como centros

recombinantes diminuindo assim atividade fotocatalítica do semiconductor TiO_2 . Desta forma, para altos teores de prata, a probabilidade da captura de lacuna é aumentada em função do excesso de carga negativa devido à presença das partículas de prata na superfície do TiO_2 , as quais reduzem a eficiência da separação de cargas (13).

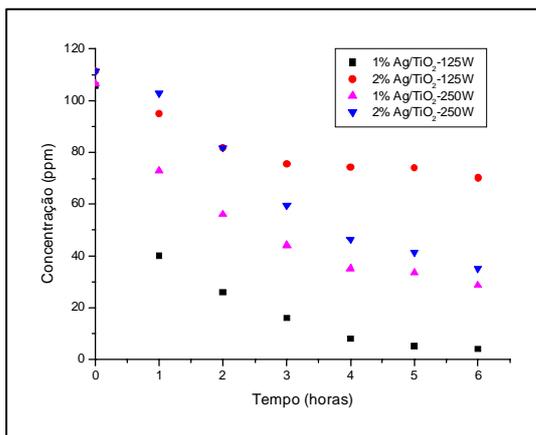


Figura 8. Influência do teor de prata na fotodegradação do herbicida 2,4-D na presença dos catalisadores 1%Ag/TiO₂ e do 2%Ag/TiO₂ sob irradiação 125W-VIS e 250W-VIS

Por outro lado, na presença de irradiação ultravioleta e lâmpada de 125W (Figura 9), o aumento do teor de prata proporcionou um aumento significativo na velocidade de degradação do herbicida 2,4-D. Neste caso, a percentagem de degradação do herbicida foi de aproximadamente 44% e 96% para os catalisadores de 1%Ag/TiO₂ e de 2% Ag/TiO₂, respectivamente, após uma hora de reação. Contudo, para a irradiação ultravioleta e lâmpada de 250W, o aumento da carga metálica de 1% para 2% não ocasionou alterações significativas na velocidade de degradação do herbicida. Para 2 horas de reação a percentagem de degradação do herbicida 2,4-D foi de aproximadamente 96% para ambos os catalisadores avaliados.

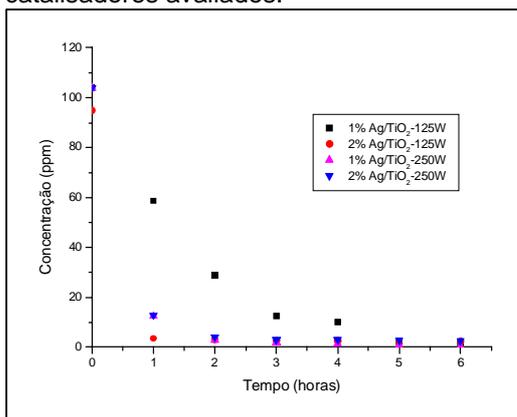


Figura 9. Influência do teor de prata na fotodegradação do herbicida 2,4-D na presença dos catalisadores 1%Ag/TiO₂ e do 2%Ag/TiO₂ sob irradiação 125W-UV e 250W-UV

Nas reações sob irradiação UV, o aumento da carga metálica de 1% para 2% pode favorecer a atração dos elétrons (e^-) formados na banda de condução para o metal, deixando as lacunas (h^+) mais livres para oxidar o herbicida adsorvido na superfície do TiO_2 ou formar os radicais OH^\cdot que atacam a molécula de herbicida na solução, iniciando a reação de degradação (13).

Por outro lado, como visto anteriormente, a aplicação da irradiação ultravioleta na ausência dos fotocatalisadores conduziu a uma significativa percentagem de degradação tanto na presença da lâmpada de 125W quanto na presença da lâmpada de 250W. Contudo, observou-se por meio de cromatografia em fase líquida que ocorreu uma acentuada formação de compostos intermediários que não foram degradados após 6 horas de reação. Desta forma, para acompanhar a evolução da degradação do herbicida 2,4-D na presença dos fotocatalisadores e na presença de luz, e a possível formação e subsequente degradação de compostos intermediários realizaram-se análises qualitativas por meio de cromatografia em fase líquida (HPLC). A Figura 10 apresenta os cromatogramas obtidos com os testes de degradação do herbicida 2,4-D realizados na presença do TiO_2 comercial, calcinados à 200°C por 5 horas em atmosfera de ar sintético na presença de irradiação visível fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (Figura 10a) e na presença de irradiação ultravioleta fornecida por uma lâmpada de 250 W (Figura 10b), para 6 horas de reação.

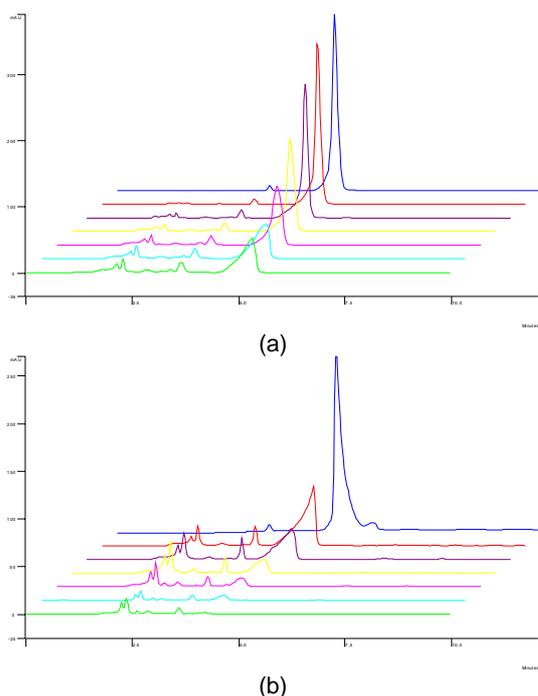


Figura 10. Formação/degradação de intermediários da reação de degradação do herbicida 2,4-D, na presença de TiO_2 , calcinado, sob irradiação (a) 125W-VIS e (b) 250W-UV.

Observa-se pela figura que a presença do fotocatalisador foi essencial na degradação dos intermediários formados durante a reação de degradação do herbicida 2,4-D conduzindo a baixa concentração dos intermediários após 6 horas de reação. Resultados similares foram obtidos com todos os outros catalisadores. Desta forma, a presença do catalisador no meio reacional é extremamente importante tanto para a degradação do herbicida 2,4-D como para a degradação dos intermediários formados durante a reação, quando comparados com os resultados obtidos com as reações realizadas somente na presença de luz (fotólise).

Conclusões

Os valores obtidos para a área superficial específica dos catalisadores preparados pelo método de impregnação foram próximos dos obtidos para o óxido usado como suporte, indicando que o método da impregnação permite produzir catalisadores com áreas superficiais específicas da mesma ordem de grandeza do respectivo suporte.

Os catalisadores, calcinados a 200°C , apresentaram estrutura com elevada cristalinidade, principalmente na fase anatase. A adição do metal na superfície da TiO_2 , reduziu a temperatura de transformação da fase anatase em rutila, favorecendo assim, a formação da fase rutila mesmo em baixas temperaturas de calcinação (200°C).

Os testes de adsorção indicam que os catalisadores TiO_2 promovidos ou não prata, apresentaram um baixo índice de adsorção da ordem de 4 a 7% para 6 horas de reação. Os testes de degradação do herbicida 2,4-D na ausência dos catalisadores (fotólise), nas condições do teste, indicam que a aplicação da irradiação visível conduziu à baixa percentagem (7%) de degradação do herbicida, independente da intensidade de irradiação. Contudo, a aplicação da irradiação ultravioleta conduziu, aparentemente, a uma elevada percentagem e degradação do herbicida 2,4-D. Contudo, com uma acentuada formação de compostos intermediários de reação que não degradam mesmo após 6 horas de reação. Desta forma, o efeito combinado da fotólise e a presença de catalisadores é essencial para melhorar o desempenho dos processos de tratamento de efluente contendo herbicidas, sem formação de intermediários da reação, para a preservação do meio ambiente.

A adição de 1%, em massa, de prata na superfície da TiO_2 , resultou em um aumento significativo na atividade do catalisador aumentando a velocidade de degradação do herbicida 2,4-D para as reações realizadas na presença de irradiação visível. Por outro lado, na presença de irradiação UV e lâmpada de 125W a adição de prata na titânia provocou um decréscimo na velocidade de degradação do herbicida. Contudo, para a lâmpada de 250W, o efeito foi o inverso. A adição do metal melhorou o desempenho do catalisador na fotodegradação do herbicida. O aumento do teor de prata de 1% para 2%, resultou em um decréscimo da atividade fotocatalítica da TiO_2 , diminuindo a velocidade de degradação do herbicida, na presença de luz visível. Contudo para as reações realizadas sob irradiação UV, o aumento da carga metálica acarretou em um aumento no percentual de degradação do herbicida, para a lâmpada de 125W, enquanto que para a lâmpada de

250W, não apresentou influência significativa.

Agradecimentos

À Capes pelo apoio financeiro concedido e ao DEQ-PEQ/UEM pelo suporte técnico.

Bibliografia

1. Pinto, G. M. F., 1999, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual e Campinas.
2. Cordeiro, A. C. S.; Leite, S. G. F.; Dezotti, M., 2004, *Química Nova*, 27-5, 689-694.
3. Higarashi, M. M., 1999, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual e Campinas.
4. Ledakowicz, S.; Solecka, M.; Zylla, R., 2001, *Journal of Biotechnology*, 89, 175–184.
5. Stylidi, M.; Kondarides, D. L.; Verykios, X. E., 2003, *Applied Catalysis B: Environmental*, 40, 271-286.
6. Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J.M., 2002, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 75–90.
7. Konstantinou, I. K., Albanis, T. A., 2004, *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 1–14.
8. Cabrera, M. I., Negro, A. C., Alfano, O. M., 1997, *Journal of Catalysis*, 172, 380-390.
9. Santana, H.; Bonancêa, C. E.; Takashima, K., 2003, *Química Nova*, 26-6, 807-811.
10. He, C.; Yu, Y.; Hu, X; Larbot, A., 2002, *Applied Surface Science*, 200, 239-247.
11. Vamathevan, V.; Amal, R.; Beydoun, D.; Low, G.; McEvoy, S., 2002, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 148, 233-245.
12. Ollis, D. F., 2000, *Surface Chemistry and Catalysis*, 3, 405-411.
13. Suh-Sung, H. M.; Choi, J. R.; Hah, H. J.; Koo, S. M.; Bae, Y. C., 2004, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 163, 37-44.