

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

GIOVANA CAROLINA KRÜGER
YURI BARROS FÁVARO

**DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D (ÁCIDO
DICLOROFENOXIACÉTICO) VIA RADIAÇÃO UV**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2018

GIOVANA CAROLINA KRÜGER

YURI BARROS FÁVARO

**DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D (ÁCIDO
DICLOROFENOXIACÉTICO) VIA RADIAÇÃO UV**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química, do
Departamento de Engenharia
Química, da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Profa. Dra. Giane
Gonçalves Lenzi

PONTA GROSSA

2018



TERMO DE APROVAÇÃO

Degradação do herbicida 2,4-D (Ácido Diclorofenoxiacético) via radiação 2,4-D

por

Giovana Carolina Krüger e Yuri Barros Fávaro

Monografia apresentada no dia 23 de novembro de 2018 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. Os candidatos foram arguidos pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Profa. Dra. Erica Roberta Lovo da Rocha Watanabe
(UTFPR)

Michel Zampieri Fidelis
(UTFPR)

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi
(UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

- O termo de aprovação assinado encontra-se na coordenação do curso.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a nossa orientadora, professora Dr^a Giane Gonçalves Lenzi, por todo seu auxílio e incansável dedicação durante toda a execução deste trabalho, compartilhando seus conhecimentos, tempo e experiência, sem você a conclusão do projeto não seria possível.

Somos eternamente gratos a nossas famílias, que nos acompanharam durante toda a trajetória e foram nosso apoio primordial para que pudéssemos chegar até aqui. Com toda a certeza seu amor incondicional e incentivo foram essenciais em nossa caminhada.

Agradecemos um ao outro por toda a amizade, companheirismo e parceira fundamentais para superar os momentos difíceis que surgiram ao longo da realização deste trabalho de conclusão de curso.

Gostaríamos também de agradecer a todos os nossos amigos por todos os conselhos, palavras de motivação e momentos de descontração, que ajudaram a amenizar o cansaço e estresse.

Além disso, deixamos o nosso muito obrigado a todos que colaboraram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

“O caminho do progresso não é rápido nem fácil.”

(Marie Curie)

RESUMO

KRÜGER, Giovana Carolina; FÁVARO, Yuri Barros. **Degradação do herbicida 2,4-D (Ácido Diclorofenoxiacético) via radiação UV**. 2018. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2018.

As questões ambientais vêm aumentando e ganhando muita visibilidade em todo o mundo, fomentando o desenvolvimento de pesquisas que tenham o propósito de encontrar métodos de tratamento para amenizá-las. A contaminação de corpos hídricos por agrotóxicos é uma preocupação crescente no país. Por esse motivo, na presente pesquisa avaliou-se a eficiência de degradação do herbicida 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético) por fotocatalise heterogênea, adsorção e fotólise, utilizando P25 e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), calcinado a 400, 500 e 600 °C, como catalisadores. Para a caracterização dos fotocatalisadores utilizou-se Difração de Raio X (DRX) e Espectroscopia Fotoacústica. Os experimentos fotocatalíticos em reator batelada foram realizados com variação de parâmetros: pH e concentração de catalisador. Para a condição ótima encontrada, realizou-se também testes de adsorção e em reator de fluxo contínuo. Com análises de varredura no UV/VIS, observou-se que o Nb_2O_5 não obteve eficácia na degradação do composto, assim como o P25 imobilizado em alginato, adsorção e fotólise. O mesmo não pode ser afirmado para o P25 em suspensão, com o qual se conseguiu uma diminuição da concentração do contaminante de aproximadamente 35%, para o reator em batelada, e 21%, para o reator em fluxo contínuo, ao se utilizar uma massa de 40 mg.L^{-1} e pH 4.

Palavras-Chave: Fotocatálise Heterogênea. Poluente Emergente. Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético. P25 Degussa. Pentóxido de Nióbio.

ABSTRACT

KRÜGER, Giovana Carolina; FÁVARO, Yuri Barros. **Degradation of the herbicide 2,4-D (dichlorophenoxyacetic acid) via UV radiation**. 2018. 49 p. Work of Conclusion Course (Bachelor Degree in Chemical Engineering) - Federal Technology University - Paraná. Ponta Grossa, 2018.

Problems with the environment have been increasing and gaining a lot of visibility throughout the world, fostering the development of researches with the purpose of finding treatment methods to mitigate such questions. The contamination of water resources by agrochemicals is a growing preoccupation in our country. For this reason, the present project evaluated the efficiency of the 2,4-D (dichlorophenoxyacetic acid) herbicide degradation via heterogeneous photocatalysis, adsorption and photolysis, using P25 and Niobium Pentoxide (Nb_2O_5), calcinated at 400, 500 and 600 °C, as catalysts. For the photocatalysts characterization the following techniques were used: X-Ray Diffraction (XRD) and Photoacoustic Spectroscopy. The photocatalytic experiments in a batch reactor were arranged with the variation of the parameters: pH and catalyst concentration. For the optimal condition found, were also conducted adsorption tests and in continuous flow reactor. The UV-VIS scanning observed that the Nb_2O_5 was not effective, as well as the P25 immobilized in alginate, adsorption and photolysis. The same cannot be affirmed for the P25 in suspension, with which a reduction of approximately 35% from the contaminant's concentration was achieved, for the batch reactor, and 21% for the continuous flow reactor, when using a mass of 40 mg.L^{-1} and pH 4.

Keywords: Heterogeneous Photocatalysis. Emerging Pollutant. 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. P25 Degussa. Niobium Pentoxid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético	14
Figura 2 - Representação da partícula de um semiconductor	19
Figura 3 - Esquema Reator Batelada	27
Figura 4 - Esquema Reator de Fluxo Contínuo.....	27
Figura 5 - Difratoograma de Raios-X do Catalisador Nb ₂ O ₅ , não calcinado e calcinado (373-873K).....	30
Figura 6 - Difratoograma de Raios-X do Catalisador P25 Degussa	30
Figura 7 - Curva de calibração 2,4-D	32
Figura 8 - Varreduras para os testes em pH 2	34
Figura 9 - Varreduras para os testes em pH 4	34
Figura 10 - Varreduras para os testes em pH 7	35
Figura 11 - Varreduras teste com catalisador TiO ₂ -P25 em pH 2	36
Figura 12 - Varreduras teste com catalisador TiO ₂ -P25 em pH 4	36
Figura 13 - Varreduras teste com catalisador TiO ₂ -P25 em pH 7	37
Figura 14 - Varreduras teste com Nb ₂ O ₅ em pH 4.....	38
Figura 15 - Comparação da degradação do 2,4-D	39
Figura 16 - Varreduras para teste em fluxo contínuo.....	40
Figura 17 - Varreduras teste de adsorção	41
Figura 18 - Varreduras fotólise.....	42
Figura 19 - Curva cinética de degradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético aplicando catalisador TiO ₂ -P25.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites máximos de Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético permitidos em águas.....	16
Tabela 2 - Limites máximos de Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético residual em alimentos.....	16
Tabela 3 - Arranjo experimental	26
Tabela 4 - Energia de Band Gap obtida para os catalisadores	31
Tabela 5 - Análise da massa de catalisador TiO₂-P25 imobilizado.....	32
Tabela 6 - Resultados da degradação em fluxo contínuo	39

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	12
2.1. OBJETIVO GERAL	12
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1. HERBICIDA.....	13
3.1.1. Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético.....	13
3.2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	17
3.2.1. Processos Oxidativos Avançados Homogêneos	17
3.2.2. Processos Oxidativos Avançados Heterogêneos.....	18
3.3. SEMICONDUTORES	19
3.3.1. Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	19
3.3.2. Pentóxido de Nióbio (Nb ₂ O ₅)	20
3.3.3. Mecanismo de Reação do Semicondutor	20
3.4. FATORES QUE INFLUENCIAM NO PROCESSO FOTOCATALÍTICO	21
3.5. CINÉTICA DAS REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS.....	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1. CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DOS CATALISADORES	23
4.1.1 Difração de Raio X	23
4.1.2 Espectroscopia Fotoacústica	23
4.1.3 Imobilização do Catalisador	24
4.2. REAGENTES E SOLUÇÕES.....	24
4.3. MÉTODO EXPERIMENTAL.....	25
4.3.1. Fotocatálise em Reator Batelada.....	25
4.3.2. Fotocatálise em Reator de Fluxo Contínuo	27
4.3.3. Adsorção e Fotólise	28
4.3.4. Curva de Calibração.....	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	29
5.1.1. Difração Raio X.....	29
5.1.2. Espectroscopia Fotoacústica	31
5.2. CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	31
5.3. CATALISADOR IMOBILIZADO.....	32
5.4. EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS	33

5.4.1. Reator em Batelada.....	33
5.4.2. Reator em Fluxo Contínuo.....	39
5.4.3. Adsorção e Fotólise	40
5.4.4. Determinação da Cinética de Reação	42
6. CONCLUSÃO	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

1. INTRODUÇÃO

Mundialmente, os problemas com o meio ambiente vêm aumentando e ganhando muita visibilidade, fomentando o desenvolvimento de pesquisas que tenham o propósito de encontrar soluções para amenizar essas questões. No Brasil, há uma preocupação crescente com a contaminação de corpos hídricos, em especial, por agrotóxicos, devido ao considerável aumento em sua utilização. O ácido diclorofenoxiacético, ou simplesmente 2,4-D, por exemplo, é um dos herbicidas mais utilizados atualmente, ainda que tenha características tóxicas, tanto para o meio ambiente, quanto para o ser humano.

Os agrotóxicos, bem como a maioria das substâncias tóxicas, não são removidos de forma eficiente pelas estações de tratamento de água convencionais, sendo necessária a utilização de processos mais adequados. Por isso, buscam-se diferentes metodologias para realizar a degradação desses compostos, visando minimizar o tempo de permanência no meio ambiente, evitando que a água contaminada chegue até o consumidor.

Assim, consideram-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs) como uma alternativa, uma vez que são considerados tecnologias limpas e podem ser aplicados na degradação de diversos compostos. Existem sistemas homogêneos, onde a formação do radical hidroxila ocorre pela presença de O_3 ou H_2O_2 , e sistemas heterogêneos, há adição de catalisadores sólidos. A fotocatalise heterogênea funciona com base em reações de oxidação e redução, onde o catalisador é ativado pela radiação UV que nele incide.

Portanto, na presente pesquisa foi avaliada a eficiência de degradação do herbicida 2,4-D por diferentes métodos, utilizando pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e P25 como catalisadores. Para caracterizar o Nb_2O_5 foram utilizados os métodos de Difração de Raio X (DRX), por onde foi realizada a determinação estrutural, identificação de fases e cristalinidade, e *bandgap*. Foram realizados testes de adsorção, fotólise e fotocatalise em reator batelada, com o último encontrou-se a condição ótima, a qual foi aplicada também para reator em fluxo contínuo e catalisador imobilizado em esferas de alginato.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Aplicar o processo fotocatalítico, utilizando pentóxido de nióbio e P25 como catalisadores, para a degradação do herbicida 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o pentóxido de nióbio por técnicas DRX e *band gap*;
- Avaliar a condição ótima para degradação do herbicida 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético) obtida no reator batelada;
- Avaliar a eficiência da fotólise com radiação artificial;
- Obter a cinética de reação no processo;
- Comparar a efetividade do P25 em suspensão e imobilizado;
- Aplicar a condição ótima obtida no reator batelada em um reator de fluxo contínuo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresentam-se conceitos relacionados ao herbicida utilizado no trabalho, tais quais classificação toxicológica, limites em águas e alimentos, e processos oxidativos avançados, focando nos processos heterogêneos, além disso uma breve explanação sobre os catalisadores e os métodos utilizados para caracterizá-los.

3.1. HERBICIDA

Herbicidas são uma das várias classes dos agrotóxicos, são compostos bioativos, muito importantes para a produção de alimentos, cujo desenvolvimento, produção e uso envolvem preocupações desde sua formulação química até a bioquímica, afetando plantas, animais e o meio ambiente como um todo (HOLLAND, 1996). São responsáveis, também, por controlar as populações de ervas daninhas, as quais colaboram para o surgimento de um ambiente propício a pragas e doenças, auxiliando no desenvolvimento saudável das mais diversas culturas (SYNGENTA, 2016).

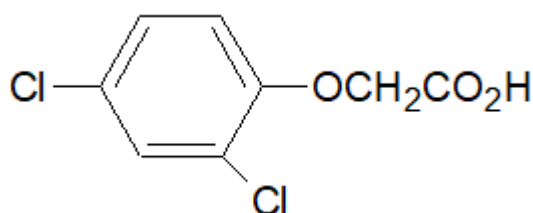
Segundo Machado (2004), os herbicidas podem ser subdivididos em duas categorias, de acordo com seu modo de atuação. A primeira afeta a fotossíntese, fazendo com que a planta morra por falta de energia, exemplificada por herbicidas como a simazina. E a segunda são herbicidas do tipo fenoxiacético, representada principalmente pelo ácido 2,4-diclorofenoxiacético, para plantas herbáceas de folhas largas, e pelo ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético, para plantas lenhosas.

3.1.1. Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético

O 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético) foi sintetizado pela primeira vez em 1941 e descobriu-se suas propriedades herbicidas. Posteriormente, ainda durante a Segunda Guerra Mundial, iniciaram-se estudos para investigar um possível uso militar, juntamente com o 2,4,5-T (ácido triclorofenoxiacético), para formar o chamado Agente Laranja, utilizado pelo exército norte-americano, na Guerra do Vietnã, como desfolhante (MARTH e MITCHELL, 1944; BUTLER, 2005).

Pertencente à família dos herbicidas fenoxiacéticos, o 2,4-D é usado em todo mundo, principalmente, para cultivos agrícolas, silvicultura, turfa e ervas daninhas aquáticas (BUS e HAMMOND, 2005). Já no Brasil, de acordo com relatório do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), seu uso foi registrado para controlar as ervas daninhas apenas em culturas de arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, milho, pastagens, soja, sorgo e trigo. O 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético) é um composto orgânico sintético, de massa molar 224,01 g/mol, com fórmula estrutural conforme representado na Figura 1. Pode ser encontrado no estado sólido como flocos, pó cristalino ou não, ou ainda como material maciço. É de coloração branca, pode ser inodoro ou possuir um odor fenólico, e tem seu ponto de fusão entre 135 e 142°C e ponto de ebulição em 160°C. Apresenta solubilidade em diversos compostos, como cetonas, álcalis aquosos, álcoois e éteres (MACHADO, 2004; EPA, 1988).

Figura 1 - Fórmula estrutural do Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético



Fonte: Autoria própria (2017)

Ferreira, Silva e Ferreira (2005) descrevem o funcionamento do 2,4-D como um herbicida auxínico, ou seja, leva a planta à morte por meio de mudanças metabólicas e bioquímicas. Ele interfere na síntese de proteínas, ácidos nucleicos e prejudica a fotossíntese, uma vez que interrompe o floema, tecido que transporta as substâncias orgânicas pelo corpo vegetal. Provoca também um crescimento anormal das células nos tecidos, causando epinastia nas folhas e caules, fazendo com que a parte superior do pecíolo cresça mais rapidamente do que a inferior.

O herbicida que tem o 2,4-D como ingrediente ativo é considerado de classe III, ou seja, é tóxico ao meio ambiente, especialmente para organismos aquáticos, porém para organismos do solo, aves e abelhas é considerado pouco tóxico (IBAMA, 2010). Possui um tempo de meia-vida moderado, em torno de 10 dias, variando de acordo com o tipo de solo ao qual é aplicado (JERVAIS et al, 2008). Amarante Jr. et al. (2002) apontaram que a solubilidade em água varia de 45 a 600 mg/L, sendo os

valores mais baixos resultantes da formação de espécie não dissociada em pHs extremamente ácidos.

De acordo com a classificação toxicológica da ANVISA (2017), o 2,4-D é um herbicida de classe I, ou seja, é um produto extremamente tóxico. Já a EPA (2005), diz que, de maneira geral, para exposições por via oral, dérmica e respiratória, tem baixa toxicidade aguda, sendo de classe III ou IV, dependendo da composição, porém sua forma ácida e seu sal são categorizados como classe I, por serem altamente irritantes para os olhos, conforme indicado no Quadro 1.

Quadro 1 - Classificação toxicológica do Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético

	Toxicidade
Oral LD₅₀*	Moderada (50 a 500 mg/kg) ou baixa (500 a 5000 mg/kg)
Inalação LC₅₀*	Baixa (0,5 a 2 mg/L) ou muito baixa (>2 mg/L)
Dérmica LD₅₀*	Moderada (200 a 2000 mg/kg) ou baixa (2000 a 5000 mg/kg)
Irritação primária – olhos	Alta (na forma de ácido ou sal, causa irritação persistente por mais de 21 dias, podendo danificar irreversivelmente os tecidos oculares), baixa (na forma de éster, se a irritação persistir até 7 dias) ou muito baixa (na forma de éster, se a irritação persistir menos de 24h)
Irritação primária – pele	Muito baixa (na forma de éster ou sal, podendo ou não causar uma irritação leve de até 72h)
*LD ₅₀ /LC ₅₀ : medidas comuns de toxicidade aguda, sendo dose letal e concentração letal, respectivamente, as quais causam morte em 50% dos animais testados	

Fonte: Adaptado de Jervais et al. (2008)

Sabe-se que a ingestão de produtos líquidos contendo 2,4-D, em sua forma ácida ou iônica, pode causar reações como vômito, diarreia, dores de cabeça e gerar agressividade ou confusão mental. Em casos mais graves reportou-se falha dos rins e danos aos músculos esqueléticos. Além disso, inalar seus vapores pode causar tosse, queimação nas vias respiratórias e tontura (JERVAIS et al, 2008).

Garabrant e Philbert (2002) realizaram um levantamento de diversas pesquisas, do período entre 1986 e 1997, que buscavam confirmar ou não a relação entre o 2,4-D e casos de linfoma não-Hodgkin e sarcoma de tecidos moles. Pode-se observar que os resultados foram insuficientes para comprovar ou descartar completamente essa relação, tanto em humanos quanto em animais. Em 2015, a WHO (World Health Organization), por meio da Agência Internacional de Pesquisa em Câncer, categorizou o 2,4-D como parte do Grupo 2B, ou seja, um provável

carcinogênico para humanos, uma vez que os estudos relacionando a exposição ao herbicida com alguns tipos de câncer foram considerados inconclusivos.

A CONAMA estabelece na Resolução nº 327/2005 limites aceitáveis de 2,4-D, enquanto parâmetro orgânico, para cada classificação de águas doce, salina e salobra, estando estes dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 - Limites máximos de Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético permitidos em águas

Água Doce (salinidade ≤ 0,5%)	Valor Máximo (µg/L)
Classe 1 – destinada ao consumo humano após tratamento simples	4,0
Classe 3 – destinada ao consumo humano após tratamento convencional ou avançado	30,0
Água Salina (salinidade ≥ 30%)	
Classe 1 – destinada à recreação de contato primário e pesca	30,0
Água Salobra (salinidade entre 0,5 e 30%)	
Classe 1 – destinada ao consumo humano após tratamento convencional ou avançado	10,0

Fonte: Adaptado de CONAMA (2005)

Além disso, a ANVISA, na monografia do 2,4-D, estipula os limites máximos de resíduos (LMR) do herbicida aceito nos alimentos, devido a sua aplicação em uma fase específica do plantio, os quais estão demonstrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Limites máximos de Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético residual em alimentos

Cultura	LMR (mg/kg)
Arroz	0,2
Aveia	0,2
Café	0,1
Cana-de-açúcar	0,1
Centeio	0,2
Cevada	0,2
Milho	0,2
Pastagem	300,0
Soja	0,1
Sorgo	0,2
Trigo	0,2

Fonte: Adaptado de ANVISA (2017)

A maior parte das conclusões acerca da carcinogenicidade e dos malefícios do 2,4-D são provenientes de pesquisas financiadas por forças-tarefa compostas por empresas que o fabricam. Por isso pode-se considerar válido o investimento em pesquisas independentes, que não apresentem interesse econômico em resultados favoráveis à utilização do herbicida.

Para degradar o 2,4-D, bem como outros agrotóxicos, vêm crescendo estudos acerca da aplicabilidade dos Processos Oxidativos Avançados, por serem métodos que conseguem resultados consideráveis em um tempo curto, ao contrário das técnicas tradicionais. Além disso os POA's não são afetados pela toxicidade do composto, permitindo que sejam degradados até níveis considerados seguros para descarte (MACHADO, 2004).

3.2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm contribuindo cada vez mais para a evolução de estudos contra compostos que possam ser prejudiciais ao meio ambiente e seres vivos. Considerados como tecnologias limpas, utilizam a hidroxila (OH^\bullet), um radical altamente oxidante ($E^\circ=2,8\text{V}$) como base, pois podem reagir com diversos compostos sendo capaz de obter sua total degradação resultando em substâncias inócuas, tais como H_2O e CO_2 (NOGUEIRA & JARDIM, 1998; SOUZA, 2010; ANDREOZZI et al., 1999).

Nos POA's a formação do radical hidroxila pode ser realizada empregando ozônio (O_3) e/ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2), para sistemas homogêneos e adição de catalisadores na forma sólida, normalmente semicondutores, como titânia, para heterogêneos, utilizando ou não o auxílio da irradiação ultravioleta (UV). Estes métodos são explanados de maneira mais detalhada no Quadro 2. (NOGUEIRA & JARDIM, 1998; MANSILLA et al., 1997; TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

3.2.1. Processos Oxidativos Avançados Homogêneos

Em sistemas homogêneos existem dois métodos capazes de mineralizar o composto, são eles: fotólise direta com UV e por geração de radicais hidroxila. No primeiro caso, não há a formação de OH^\bullet e a oxidação do poluente é dada somente na presença da radiação. Entretanto sua eficiência, na maioria dos casos, é menor se comparada ao segundo caso, no qual a formação dos radicais via radiação UV com presença de oxidantes como H_2O_2 e O_3 , é de extrema importância para a degradação da substância (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Quadro 2 - Sistemas típicos de POA

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	COM RADIAÇÃO
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	FEIXE DE ELÉTRONS
	ULTRASSOM (US)
	UV/US
	SEM RADIAÇÃO
	O ₃ / H ₂ O ₂
	O ₃ /OH ⁻
	H ₂ O ₂ /FE ²⁺ (FENTON)
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	COM RADIAÇÃO
	SEMICONDUTOR/ O ₂ /UV
	SEMICONDUTOR/ H ₂ O ₂ /UV
	SEM RADIAÇÃO
FOTO-FENTON	

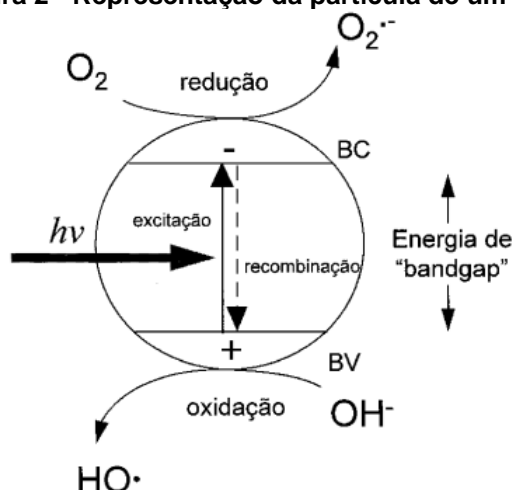
Fonte: Autoria própria (2017)

3.2.2. Processos Oxidativos Avançados Heterogêneos

Além de ocorrer em mais de uma fase, a fotocatalise heterogênea tem por característica a ativação, por meio de radiação UV, seja ela artificial ou não, de um semicondutor que é caracterizado por bandas de valência (BV), que representam o maior nível de energia ocupado, e de condução (BC), também conhecidas como “gap” fundamental, onde possuem um menor estado de energia não ocupado, sendo a distância entre elas a “*band gap*”. A absorção de fótons, com energia maior que esta região, faz o elétron passar a coexistir em lacunas (h⁺), com grande potencial positivo que auxilia na geração de radicais hidroxila, da BV para a BC como é mostrado na Figura 2 (NOGUEIRA et al., 1998; LAURETO et al., 2005).

Segundo Teixeira e Jardim (2004), é possível que, para a produção dos radicais hidroxila, as reações de oxidação possam dar-se entre a banda de valência e da água. De forma análoga, há também a reação de redução, onde o elétron de condução e o oxigênio produzem o íon O₂⁻, gerando o peróxido de hidrogênio e assim, mais radicais hidroxila.

Figura 2 - Representação da partícula de um semiconductor



Fonte: Adaptado de Nogueira et al. (1998)

3.3. SEMICONDUTORES

Compostos que apresentem boa fotoatividade e fotoestabilidade no meio onde serão aplicados, fácil obtenção e uso, são semicondutores considerados ideais para a aplicação em degradação de substâncias. A maioria dos fotocatalisadores são óxidos dos metais de transição, como exemplo, o óxido de titânio (TiO_2). Entretanto, o óxido de nióbio (Nb_2O_5) vem sendo empregado nos estudos fotocatalíticos, pois seu valor de *band gap* é próximo ao do dióxido de titânio, sendo 3,4 eV versus 3,2 eV, respectivamente. Pela Figura 2, pode-se analisar o comportamento dos semicondutores em mecanismos fotocatalíticos (NOGUEIRA et al., 1998; NOGUEIRA, 2011; BOLZON, 2007; SANTOS, 2012).

3.3.1. Dióxido de Titânio (TiO_2)

Possuindo três tipos alotrópicos, o TiO_2 pode ser encontrado em formas cristalinas de brookite, anatase e rutilo, sendo esses últimos os mais empregados. Fabricado pela Degussa, o P-25 é uma mistura com cerca de 75% de anatase e 25% de rutilo possuindo uma alta fotoatividade, essa característica se dá pela sua microestrutura cristalina e a grande área superficial que possui, cerca de $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Além disso, apresenta outras propriedades, tais como a ativação por radiação solar, insolubilidade em água, estabilidade em vasta faixa de pH, não toxicidade e baixo custo. Por tais qualidades é um dos semicondutores mais utilizados nos ramos de fotocatalise, fotoeletroquímica, além de sensores e células solares. Apesar de tais

aptidões, sua recomposição elétron/lacuna é apontada como seu limitante (NOGUEIRA & JARDIM, 1998; GONZÁLES et al., 2004).

3.3.2. Pentóxido de Nióbio (Nb₂O₅)

Sendo de grande interesse à catálise heterogênea, devido a sua utilização como promotor, suporte ou puro, o pentóxido de nióbio, é um semicondutor estável e insolúvel em água, que pode ser atacado somente por ácido fluorídrico concentrado. Se comparado ao óxido de vanádio, é mais estável e de difícil redução, se contraposto com o óxido de titânio, apresenta vantagem em alguns tipos de fotodegradação. Devido às características do óxido, ele vem sendo empregado em reações catalíticas como desidrogenação, alquilação, hidrólise e degradação fotocatalítica. O estudo do Nb₂O₅ mostra que ele possui uma absorção de energia quando em contato com radiação ultravioleta e também, quando em conjunto com outro semicondutor, pode aumentar consideravelmente a atividade catalítica e a vida de um catalisador (QI et al., 2008; BOLZON, 2007).

3.3.3. Mecanismo de Reação do Semicondutor

Segundo Ziolli e Jardim (1998) as etapas do mecanismo para a fotocatalise heterogênea é dada pelas Equações 1 a 5, onde o princípio é a ativação do semicondutor pela irradiação UV, seja ela artificial ou não, para a formação de radicais hidroxila. Para o desenvolvimento do equacionamento, será adotado o óxido de titânio.



Pela Equação 1, tem-se uma adsorção dos fótons com um potencial maior à da *bandgap*, que culmina na geração de uma lacuna (h⁺), ou seja, o elétron sai da banda de valência para a banda de condução. Com essa energia adquirida e a

molécula de água adsorvendo na superfície do semicondutor, há uma formação de radicais hidroxila, como descrito na Equação 2, dos quais oxidam a matéria orgânica desejada, segundo a Equação 3, sendo essa a etapa mais importante. O processo em que o oxigênio captura o elétron da superfície do semicondutor, evitando que haja a recombinação elétron-lacuna, conforme a Equação 4, é o que dita a eficiência da fotocatalise. Em caso de recombinação, há uma liberação de energia e a desativação do processo, como pode-se observar na Equação 5 (ZIOILLI & JARDIM, 1998).

3.4. FATORES QUE INFLUENCIAM NO PROCESSO FOTOCATALÍTICO

Segundo Nogueira & Jardim (1996) a fotodegradação da substância sofre um aumento em suas taxas conforme a intensidade da radiação cresce. Entretanto, se houver uma alta intensidade de radiação, medida em W/m^2 , a fotocatalise deixa de ocorrer devido ao excesso de pares elétrons/lacunas formados, fazendo com que a recombinação para a banda de valência deixe de acontecer, pois a reação química não acompanha à essa velocidade e falha ao conseguir capturar os elétrons para a eficácia do processo (FERREIRA, 2005 apud PARENT et al., 1996).

A taxa de oxidação do processo é influenciada pela concentração inicial do composto. Isso se dá, devido ao aumento da variação de crescimento da concentração do substrato, que ao atingir um valor crítico, faz com que a taxa de oxidação não se altere mais (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). De acordo com Ferreira (2005) com concentrações elevadas das substâncias de interesse, a taxa de degradação diminui, devida a competição entre o substrato e/ou produtos de oxidação, por meio dos sítios ativos da superfície do catalisador irradiado, fazendo com que sua atividade seja diminuída.

O oxigênio também possui uma participação muito importante na reação fotocatalítica, além de ter um baixo custo e não competir com o substrato no processo de adsorção, participa da estequiometria da reação, pois é empregado como receptor de elétrons, evitando a etapa de recombinação dos pares e^-/h^+ (NOGUEIRA, ALBERICE, JARDIM, 1997).

Além disso, alterações nos valores de pH podem causar forte influência nas taxas de degradações dos compostos, sendo até em alguns casos, o fator mais importante para essa taxa crescer. Isso se dá devido a modificações da interface semicondutor/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).

No entanto, para Ferreira (2005) apud Herrmann (1999), a temperatura não tem uma influência significativa no processo fotocatalítico, uma vez que a energia de ativação em reações iniciadas por fótons é baixa. Assim, os demais parâmetros apresentados possuem uma ação muito mais efetiva no sistema.

3.5. CINÉTICA DAS REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS

A equação de Langmuir-Hinshelwood (LH) descreve, de forma genérica, a maioria das cinéticas fotocatalíticas de degradação dos compostos orgânicos. De lá obtemos os mecanismos de reação, por dois parâmetros, um de pré-equilíbrio de adsorção e um de reação superficial lenta. Na equação, temos uma função implícita da concentração, uma para comportamento de primeira ordem e outra para ordem zero. Matematicamente, a taxa pode ser explicada como sendo uma concentração do soluto, como mostrado na Equação 6 (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

$$r = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + k \cdot C} \quad (6)$$

Para as constantes, se tem que o r é a constante de oxidação fotocatalítica, K se dá como constante de velocidade de reação, k a constante de adsorção e C a constante do substrato orgânico.

Segundo Teixeira et al. (2004) para concentrações baixas, temos que a taxa é proporcional a $k \cdot C$ e a degradação respeita a cinética de primeira ordem. Em concentrações altas, a cinética reacional é observada em ordem zero com taxa sendo igual a K .

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A degradação do herbicida 2,4-D foi realizada por processo fotocatalítico em reator batelada, com solução de concentração 10 mg.L^{-1} , empregando P25 e Nb_2O_5 como catalisadores. Para encontrar a condição ótima de aplicação, variou-se o pH, a temperatura de calcinação do pentóxido de nióbio e a massa de catalisador. Além disso, comparou-se a eficácia do P25 quando utilizado em suspensão e imobilizado. Na condição ótima obtida realizou-se também a fotocatalise em reator de fluxo contínuo e fotólise.

4.1. CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DOS CATALISADORES

4.1.1 Difração de Raio X

De acordo com o livro de Schmal (2011), pode-se aplicar a difração de raio X para, além de determinar a estrutura e em identificar de fases, caracterizar amostras desconhecidas, observando o tamanho dos cristalitos, cristalinidade dos materiais, entre outras características. O potencial da DRX para as análises, é dado com o comprimento de onda de radiação X sendo da mesma grandeza da separação entre os átomos na matéria em estado condensado. Para ocorrer tais processos, os raios X interagem com a matéria, provocando oscilações nas cargas que as constitui. Alguns exemplos desses processos que podem ocorrer são: efeito fotoelétrico, fluorescência, emissão de elétrons Auger, efeito Compton e espalhamento elástico coerente.

O preparo do Nb_2O_5 realizou-se por meio de rampas de temperatura em Mufla (Quimis, 318D24), para Schmal (2011) o processo é importante para que haja uma mudança morfológica e de textura, que afeta a área superficial, o volume dos poros e a estrutura do óxido. O DRX foi executado em um difratômetro Rigaku-Denki com âncodo rotatório, utilizando radiação CuK α , ($V=140\text{V}$, $I=40\text{mA}$), na Universidade Federal Tecnológica do Paraná, campus Pato Branco, departamento de Química.

4.1.2 Espectroscopia Fotoacústica

A técnica de espectroscopia fotoacústica se dá pela determinação das propriedades ópticas do semicondutor utilizando um processo de transferência de

energia resultando em geração de calor. Desta maneira a excitação do elétron fornece algumas informações sobre as propriedades de transporte da energia absorvida, sendo essas maiores que a de *band gap* (ASTRATH et al., 2006).

Para a obtenção dos espectros de absorção óptica dos fotocatalisadores foi realizada uma espectroscopia fotoacústica, em 20 Hz de frequência de modulação e entre 220 e 270 nm, na qual os mesmos foram normalizados com amostra de carvão. Esta análise foi executada na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Ponta Grossa, departamento de Física.

4.1.3 Imobilização do Catalisador

Para a imobilização do P25, primeiramente preparou-se soluções de 2% de cloreto de cálcio (CaCl_2), da marca Avantor (lote: 10043-52-4) e de Alginato de Sódio, da marca Sigma-Aldrich (lote: MKBX3379V). Em seguida, preparou-se uma solução de 1 g.L^{-1} do catalisador no alginato diluído, agitando, com ajuda do agitador magnético Fisatom modelo 752A, até completa homogeneização. Com o auxílio da bomba peristáltica Watson Marlow 120S, a uma rotação de 7 rpm, sugou-se a solução anterior de modo gotejante para a solução de CaCl_2 , em banho de gelo.

Para realizar uma estimativa da massa de P25 no catalisador imobilizado, pesou-se uma massa inicial de esferas, em um cadinho de massa previamente determinada. A amostra foi calcinada a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas e então, após resfriar até temperatura ambiente no dessecador, foi pesada novamente para realização dos cálculos.

4.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

Primeiramente, empregando pipetas e balões volumétricos de borossilicato, preparou-se 1L de solução concentrada de herbicida a 600 mg.L^{-1} , utilizando Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (ACROS), água ultra-pura (MliQ-Gehaka Master System-MS 2000) e álcool etílico P.A. (Sigma-Aldrich), na proporção de 1:1. Posteriormente, para cada análise, diluiu-se a solução com água ultra-pura para a concentração de 10 mg.L^{-1} . Para ajuste do pH, utilizou-se solução básica de $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e solução ácida de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, realizando o controle pelo dispositivo pH/mV meter Hanna

Instruments Brasil. Os fotocatalisadores utilizados foram o P25, fabricado pela Degussa, e o Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5), da CBMM, calcinado a 400, 500 e 600 °C.

4.3. MÉTODO EXPERIMENTAL

Os experimentos fotocatalíticos foram realizados utilizando radiação ultravioleta (UV) artificial, com uma lâmpada vapor de mercúrio da marca Avant de 125 W. Durante o processo batelada, a temperatura foi mantida aproximadamente constante a 20 °C, com o auxílio do banho ultratermostático (SOLAB – SL 152/10), assim como a suspensão pelo agitador magnético. O oxigênio foi introduzido por meio de um compressor de ar IPX4 modelo Acqua Flux – série A01. Já na reação em fluxo contínuo, para o bombeamento da solução, foi utilizada uma bomba peristáltica Watson Marlow 120S.

Segundo Teixeira (2004) a maioria dos trabalhos sobre reações fotocatalíticas são realizadas para níveis laboratoriais e difíceis comparações com outros trabalhos da literatura, mesmo levando em consideração seu real desempenho e padronização dos parâmetros avaliados. Na presente pesquisa, as alíquotas foram analisadas, utilizando uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 10 mm da marca Agilent, por um detector de ultravioleta visível (UV-VIS), espectrofotômetro, marca FEMTO modelo 800 XI, após centrifugação, pela centrífuga Excelsa Baby II modelo 206-R nº 673, a mostra foi filtrada com um filtro seringa de membrana de nylon, pré-limpo, com diâmetro de 13 nm, diâmetro do poro de 0,22 μm , cor verde, da marca ANALÍTICA.

4.3.1. Fotocatálise em Reator Batelada

O experimento fotocatalítico em batelada foi dividido em quatro etapas, seguindo o arranjo experimental da Tabela 3, no qual aplicou-se variação da concentração de catalisador, do pH da solução e temperatura de calcinação do Nb_2O_5 : na primeira foram realizados os testes em um béquer encamisado de 500 mL, concentração de catalisador de 1 g.L^{-1} e tempo de reação de 1h, retirando alíquotas nos tempos de 0, 5, 10, 15, 30 e 60 min.

Tabela 3 - Arranjo experimental

Teste	Catalisador	Conc. Catalisador (g.L ⁻¹)	pH	Temperatura de calcinação (°C)
1	Nb ₂ O ₅	1,0	2,0	400
2	Nb ₂ O ₅	1,0	4,0	400
3	Nb ₂ O ₅	1,0	7,0	400
4	Nb ₂ O ₅	1,0	2,0	500
5	Nb ₂ O ₅	1,0	4,0	500
6	Nb ₂ O ₅	1,0	7,0	500
7	Nb ₂ O ₅	1,0	2,0	600
8	Nb ₂ O ₅	1,0	4,0	600
9	Nb ₂ O ₅	1,0	7,0	600
10	P25	1,0	2,0	-
11	P25	1,0	4,0	-
12	P25	1,0	7,0	-
13	P25	0,04	2,0	-
14	P25	0,04	4,0	-
15	P25	0,04	7,0	-
16	Nb ₂ O ₅	0,04	4,0	500
17	P25 imobilizado	0,04	4,0	-

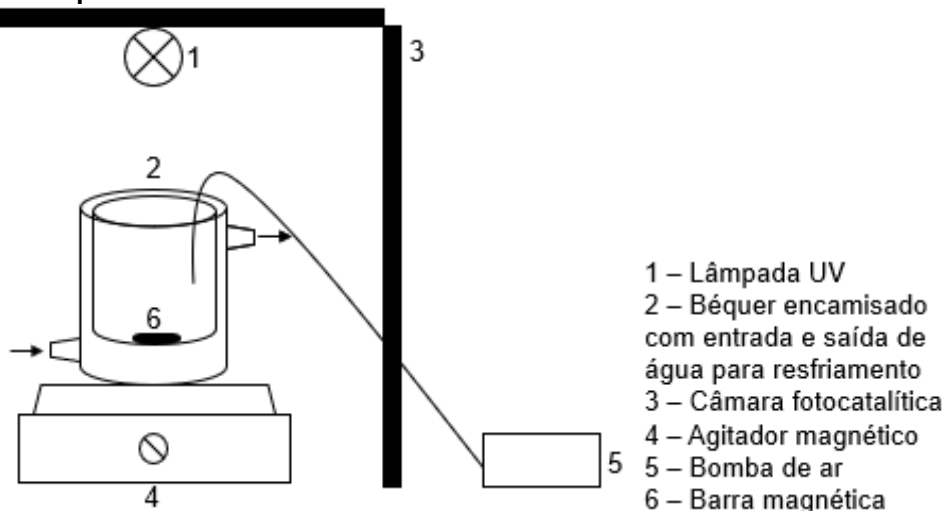
Fonte: Autoria própria (2018)

Na segunda etapa, realizaram-se testes apenas com o P25, utilizando uma concentração de 40 mg.L⁻¹, béquer de 250 mL contendo 100 mL de solução e variando o pH em 2, 4 e 7, retirando alíquotas em 0, 15, 30 e 60 min. Para a etapa três, com o pH ótimo já determinado, executou-se o teste, com o béquer de 500 mL, com a mesma concentração de catalisador para o Nb₂O₅, calcinado a 500 °C, retirando alíquotas em 0, 5, 10, 15, 30 e 60 min.

Na última etapa, realizou-se um teste com o P25 imobilizado em alginato, de concentração igual à da etapa anterior, assim como o béquer e tempos de retirada das alíquotas, para verificar sua eficácia em comparação ao catalisador em suspensão.

Realizaram-se todos os testes em uma câmara fotocatalítica contendo um agitador e barra magnéticos, lâmpada de vapor de mercúrio 125 W e uma mangueira bombeando ar. A solução de 10 mg.L⁻¹ foi mantida a aproximadamente 20 °C com o auxílio do banho ultratermostático e a lâmpada teve seu bulbo removido para uma passagem, sem interferências, da radiação UV, como apresentado na Figura 3. As alíquotas foram centrifugadas e filtradas, para posteriormente serem analisadas no UV/VIS.

Figura 3 - Esquema Reator Batelada

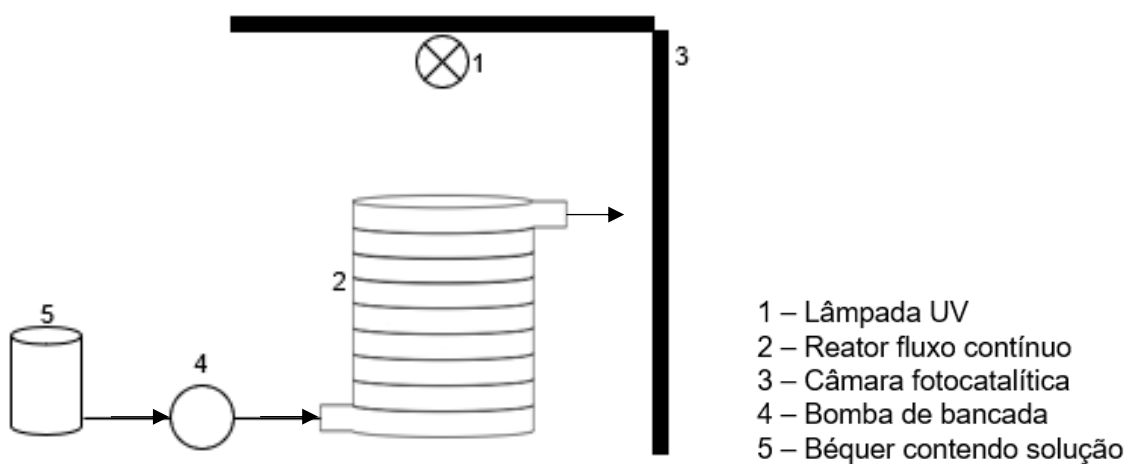


Fonte: Autoria própria (2018)

4.3.2. Fotocatálise em Reator de Fluxo Contínuo

As análises em fluxo contínuo foram realizadas apenas na condição ótima obtida dos resultados provenientes da reação em batelada. Para isso, a Figura 4, mostra o esquema utilizado, o qual consiste em um reator contínuo em formato espiral, uma bomba de bancada e a mesma lâmpada e câmara fotocatalítica utilizada no sistema batelada. A vazão de solução no sistema foi variada em 0,56, 0,31 e 0,182 mL.s⁻¹, sendo a rotação utilizada de 98, 50 e 30 rpm, respectivamente.

Figura 4 - Esquema Reator de Fluxo Contínuo



Fonte: Autoria própria (2018)

4.3.3. Adsorção e Fotólise

A adsorção, realizada para a condição ótima de pH encontrada, consiste na análise da adsorção do 2,4-D na superfície do catalisador, que foi utilizado na concentração de 1 g.L^{-1} , sem a presença de radiação, retirando-se alíquotas para análise nos tempos 0, 5, 10, 20 e 30 min. Já na fotólise, a solução de herbicida recebeu a radiação UV gerada pela lâmpada vapor de mercúrio sem a presença de catalisador, durante 60 min, com variação de pH.

4.3.4. Curva de Calibração

Para a construção da curva de calibração foram preparadas cinco soluções de herbicida em água ultrapura, nas concentrações de 1, 5, 10, 15 e 20 mg.L^{-1} . A análise fotométrica foi feita em um comprimento de onda de 283 nm, onde o 2,4-D apresenta seu pico de absorção (ABDENNOURI et al., 2015). Assim, a partir da equação da reta obtida, é possível encontrar a concentração residual de herbicida após a degradação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a realização do processo de degradação do herbicida 2,4-D, via processo fotocatalítico em batelada e fluxo contínuo, adsorção e fotólise.

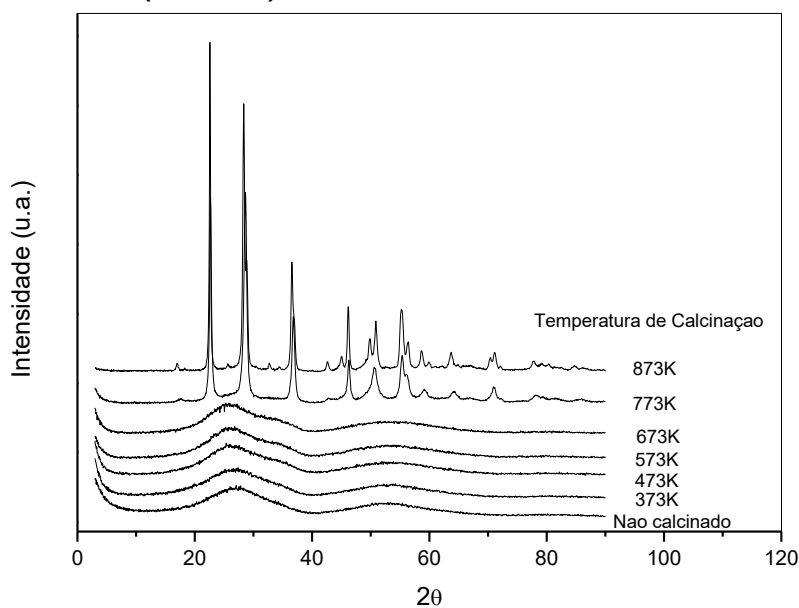
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.1. Difração Raio X

Para a identificação das fases cristalinas dos catalisadores Nb_2O_5 e P25, ambos foram submetidos à análise de difração de raios X e seus resultados comparados ao banco de dados do programa Rigaku-Denki. Para o catalisador pentóxido de nióbio, em pó, foi obtido o difratograma para as temperaturas de calcinação de 373 K (100 °C) a 873 K (600 °C), com variação de 100 graus entre cada análise, e não calcinado, conforme a Figura 5, pela qual se pode observar que a fase cristalina do Nb_2O_5 começa à aproximadamente 500 °C, sendo esse um fator que baseou a escolha feita para os testes da seção 5.4.1. Reator Batelada.

Brauer, em 1941, encontrou o Nb_2O_5 em três fases cristalográficas que ocorrem em diferentes temperaturas: fase T (até 900 °C) apresentando uma estrutura ortorrômbica, fase M (900 a 1100 °C) com estrutura monocíclica, mas ainda com traços de estruturas ortorrômbicas e tetragonal e fase H (acima de 1100 °C) que apresenta estrutura monocíclica, sendo ela a fase termodinâmica mais estável do catalisador (Lopes et al. 2017) (ROMERO *et al.*, 2016). Neste trabalho, a fase encontrada foi T- Nb_2O_5 . Segundo Almeida (2017) para o P25 Degussa (TiO_2) o difratograma obtido pela análise do DRX apresenta os picos da fase anatase e rutilo do TiO_2 , como mostrado na Figura 6.

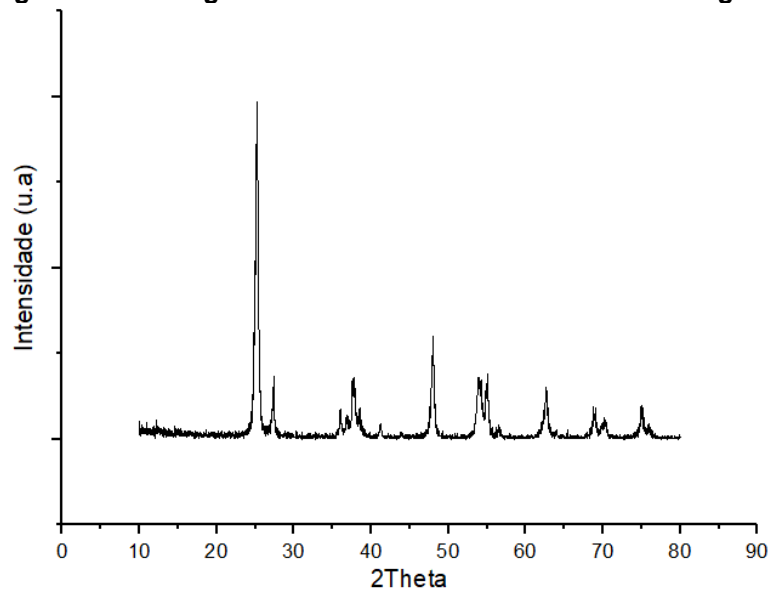
Figura 5 - Difratoograma de Raios-X do Catalisador Nb₂O₅, não calcinado e calcinado (373-873K)



Fonte: Autoria própria (2018)

O gráfico apresenta tanto para 773 K (500 °C) e 873 K (600 °C) estruturas parecidas, entretanto com uma intensidade diferentes com a primeira mostrando um pouco mais de fase amorfa.

Figura 6 - Difratoograma de Raios-X do Catalisador P25 Degussa



Fonte: Adaptado Almeida (2017)

Pode-se acompanhar na figura 6 o pico de maior intensidade a fase anatase, o pico em seguida representando a fase rutilo, assim os picos que apresentam

estruturas parecidas, correspondem as respectivas fases. A estrutura do TiO₂ P-25, possui 80% de fase anatase e 20% de fase rutilo (SANSIVIERO, 2015).

5.1.2. Espectroscopia Fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica, também conhecida como *band gap*, é uma análise que permite determinar a energia mínima necessária para excitação do elétron no fotocatalisador. Para a análise foi-se utilizada as condições de 20Hz de frequência de modulação e registrados entre 220 e 270 nm, sendo os espectros normalizados com amostra de carvão. A energia de *band gap* foi então calculada por meio da equação 7.

$$\lambda = \frac{h_c}{E_{gap}} = \frac{1240}{E_{gap}} \quad (7)$$

Tendo seus valores disponíveis na Tabela 4 para as temperaturas de calcinação de 400, 500 e 600 °C, como também o P25 Degussa.

Tabela 4 - Energia de Band Gap obtida para os catalisadores

Catalisador	Band Gap (eV)	λ (nm)
Nb ₂ O ₅ 400 °C	3,23	383
Nb ₂ O ₅ 500 °C	3,09	401
Nb ₂ O ₅ 600 °C	3,06	405
P25 Degussa	3,09	401

Fonte: Autoria própria (2018)

Analisando os resultados obtidos, nota-se que o Nb₂O₅ calcinado a 500 °C apresenta o mesmo valor de *band gap* que o P25, sendo o segundo fator para a escolha de ambos os catalisadores nos testes realizados posteriormente, com menor concentração de catalisador.

5.2. CURVA DE CALIBRAÇÃO

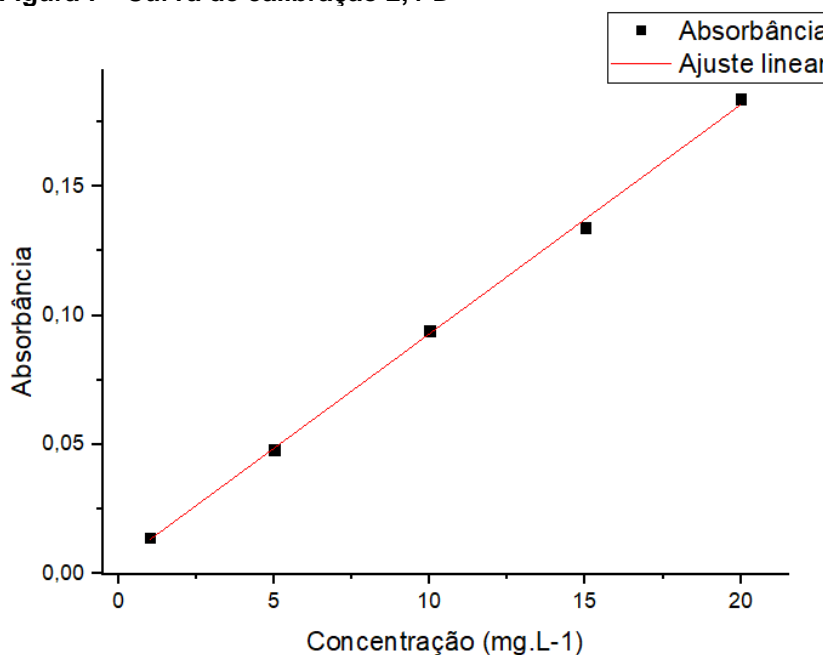
A curva de calibração (Figura 7) foi obtida por meio de análises da absorvância em espectrofotômetro, para concentrações de 1, 5, 10, 15 e 20 mg.L⁻¹. Após realizar o ajuste linear dos dados de absorvância em relação à concentração,

foi possível encontrar a equação da reta que permite calcular a concentração residual de herbicida, dada pela Equação 8.

$$Abs = 4,24E^{-3} + 8,88E^{-3} \cdot C_{2,4-D} \quad (8)$$

Onde, Abs é o valor da absorbância no ponto e $C_{2,4-D}$ é a concentração de 2,4-D correspondente.

Figura 7 - Curva de calibração 2,4-D



Fonte: Autoria própria (2018)

5.3. CATALISADOR IMOBILIZADO

Para comparação de eficiência o catalisador TiO₂-P25 foi utilizando também imobilizado, conforme descrito na metodologia. Para isso, realizou-se em duplicata o teste para determinar uma estimativa da massa de catalisador presente nas esferas, conforme representado na Tabela 5.

Tabela 5 - Análise da massa de catalisador TiO₂-P25 imobilizado

Amostra	M _{cadinho} (g)	M _{esferas} (g)	M _{final} (g)
1	34,1824	0,5119	34,1874
2	34,2544	0,5047	34,2590

Fonte: Autoria própria (2018)

Com isso, calculou-se a massa média (m) de P25 presente por grama de esferas, para cada cadinho, da forma demonstrada a seguir.

$$m_1 = \frac{34,1874 - 34,1824}{0,5119} = 0,0084 \text{ g P25/g esfera}$$

$$m_2 = \frac{34,2590 - 34,2544}{0,5047} = 0,0091 \text{ g P25/g esfera}$$

$$m = \frac{0,0084 + 0,0091}{2} = 0,00875 \text{ g P25/g esfera}$$

Assim, foi possível estimar que cada grama de esferas de catalisador imobilizado em alginato possui aproximadamente 8,75 mg de P25.

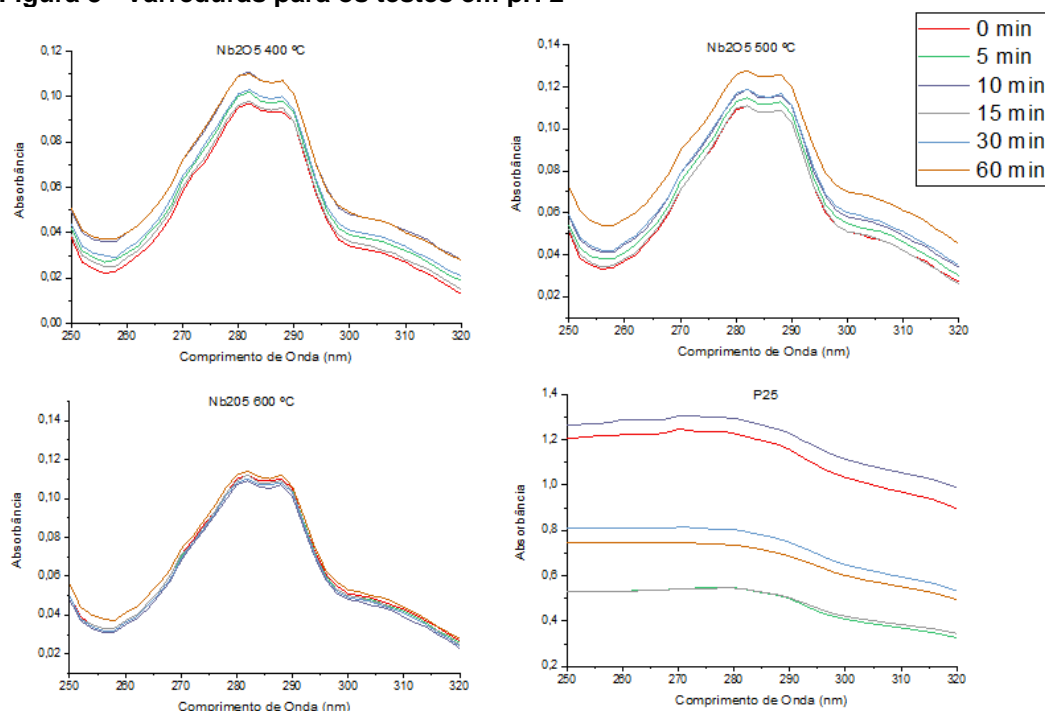
5.4. EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS

Os testes foram realizados variando o catalisador empregado e sua concentração, além do pH da solução. Com a condição ótima obtida no reator em batelada, aplicou-se também em fluxo contínuo.

5.4.1. Reator em Batelada

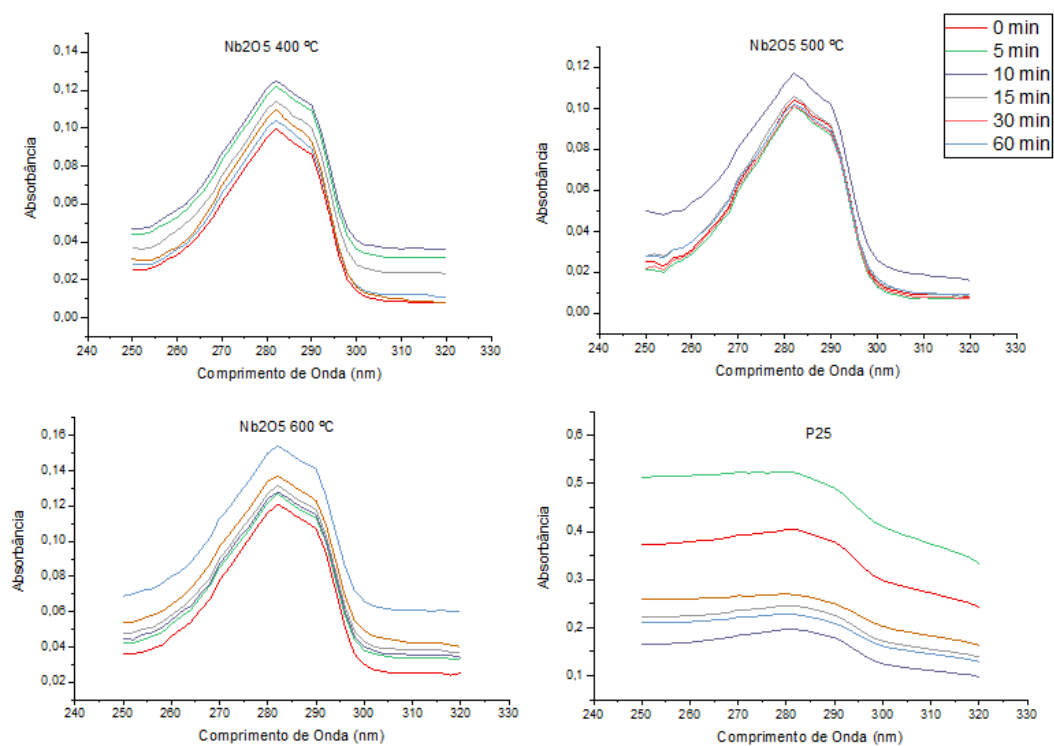
Inicialmente realizou-se os testes com 1 g.L^{-1} de catalisador, no béquer de 500 mL, utilizando pentóxido de nióbio calcinado a 400, 500 e 600°C e o P25 e variando o pH em 2, 4 e 7. As alíquotas foram retiradas nos tempos de 0, 5, 10, 15, 30 e 60 min e analisadas por meio de varredura no UV/VIS, as quais estão apresentadas nas Figuras 8 a 10, respectivamente.

Figura 8 - Varreduras para os testes em pH 2



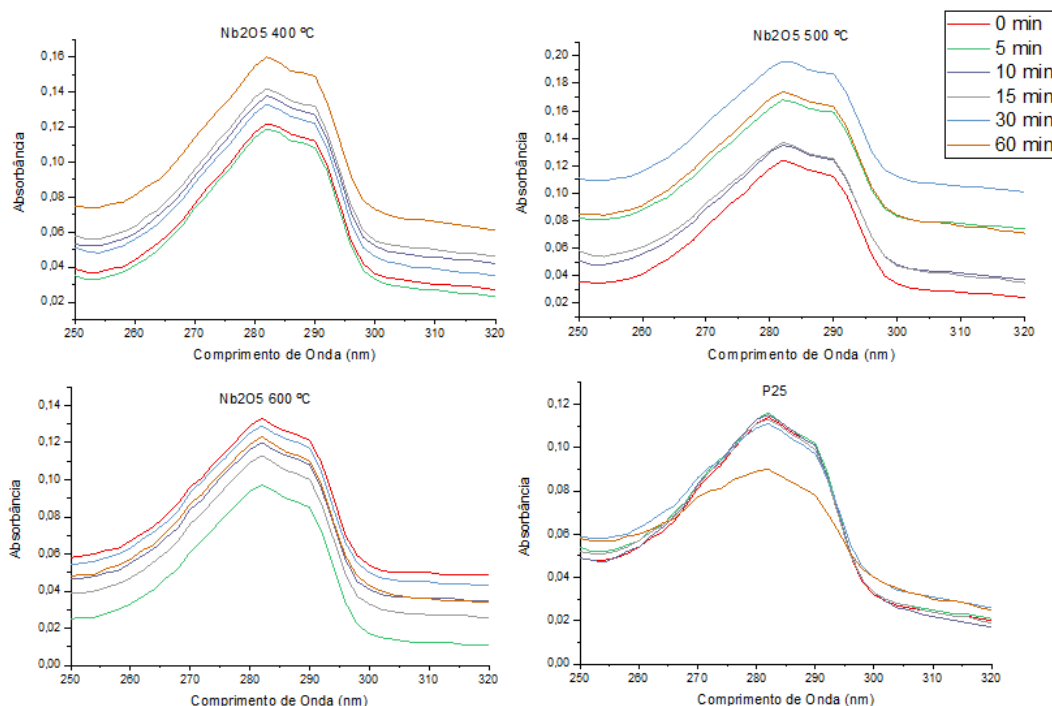
Fonte: Autoria própria (2018)

Figura 9 - Varreduras para os testes em pH 4



Fonte: Autoria própria (2018)

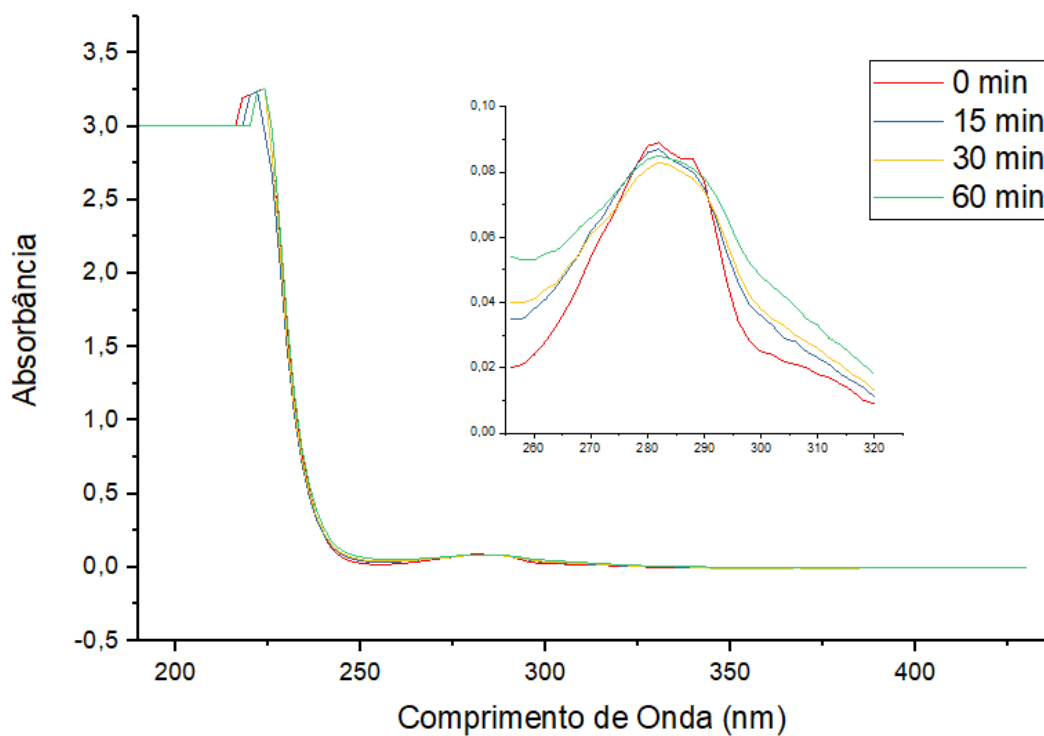
Figura 10 - Varreduras para os testes em pH 7



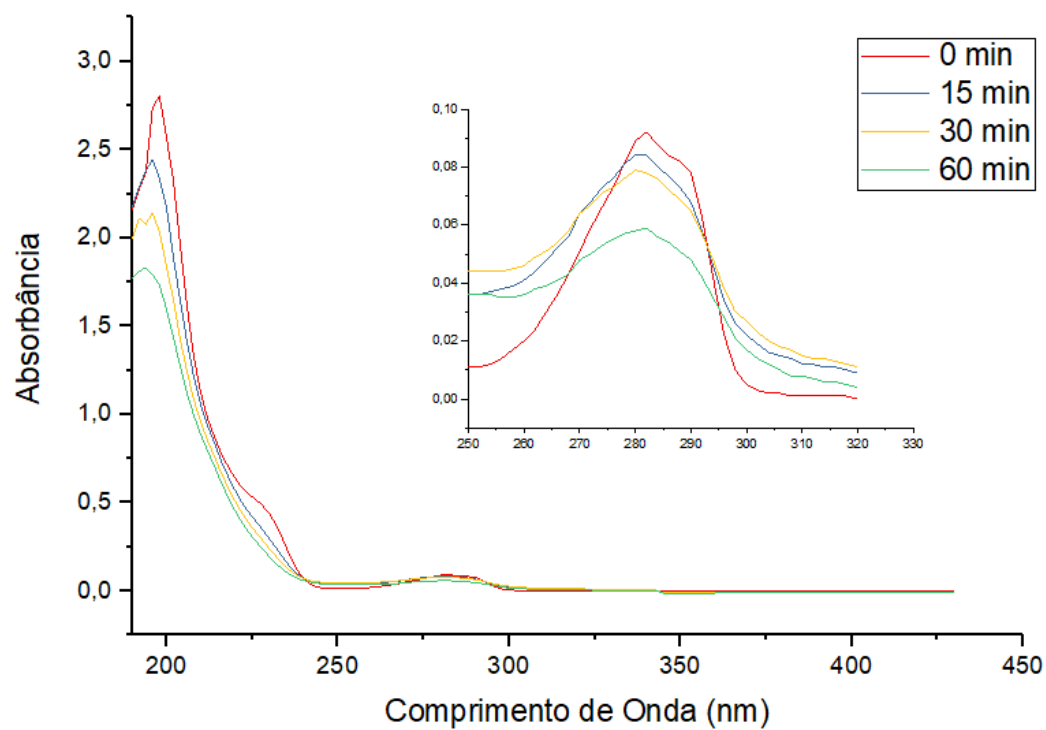
Fonte: Autoria própria (2018)

Analisando os resultados obtidos, não foi possível observar uma relação entre o tempo de teste e a degradação do composto, uma vez que não é possível observar uma diminuição considerável nas curvas de varredura com o passar do tempo. Assim, presumiu-se que a concentração de catalisador utilizada foi muito alta, causando uma turbidez excessiva na solução, o que não permitiu que o processo fotocatalítico fosse eficiente, possivelmente ocasionando a formação de intermediários, tais como 2,4-diclorofenol e clorohidroquinona (CAMPOS et al., 2002).

Dessa forma, optou-se por realizar testes com o P25 para os mesmos pH's utilizando uma concentração de 40 mg.L⁻¹, em um béquer de 250 mL, realizando as análises de varredura, para os tempos 0, 15, 30 e 60 min, retratadas nas Figuras de 11 a 13. Ao observar os resultados, notou-se, pela diminuição do pico de absorbância no comprimento de onda de 283 nm, que a maior degradação obtida do 2,4-D com o P25 em suspensão foi em pH 4, empregando uma concentração mais baixa de catalisador comparada a anterior, portanto decidiu-se aplicar essa condição para o reator em fluxo contínuo, além do P25 imobilizado em alginato e também para o Nb₂O₅ calcinado à 500 °C, uma vez que nessa temperatura o catalisador já se encontra em sua forma cristalina, como discutido na secção 5.1.1.

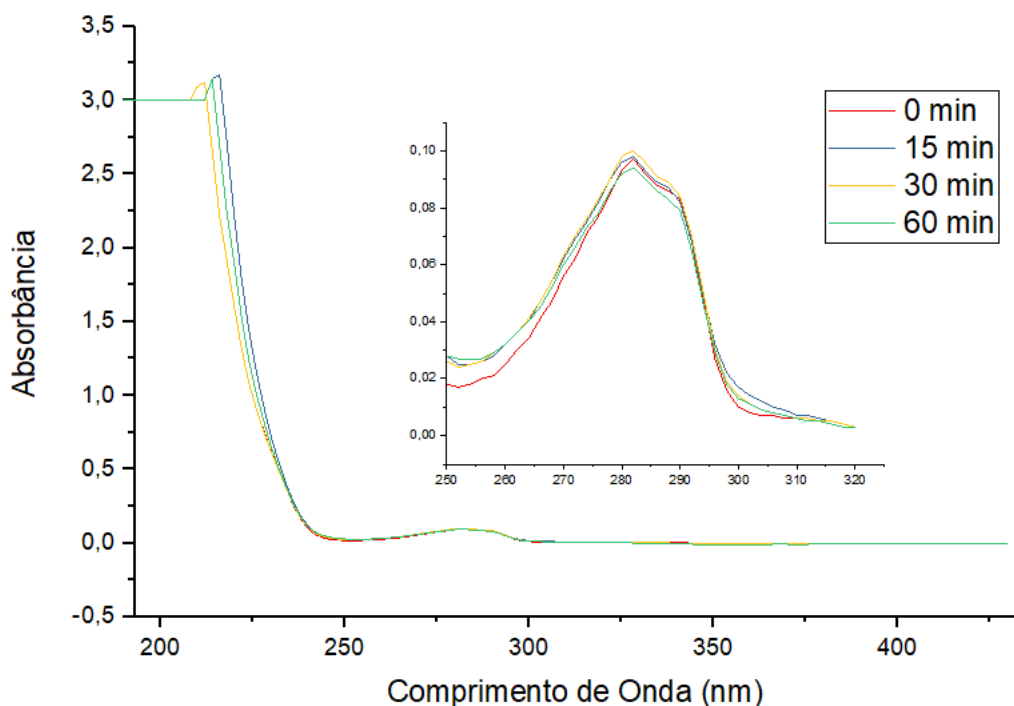
Figura 11 - Varreduras teste com catalisador TiO_2 -P25 em pH 2

Fonte: Autoria própria (2018)

Figura 12 - Varreduras teste com catalisador TiO_2 -P25 em pH 4

Fonte: Autoria própria (2018)

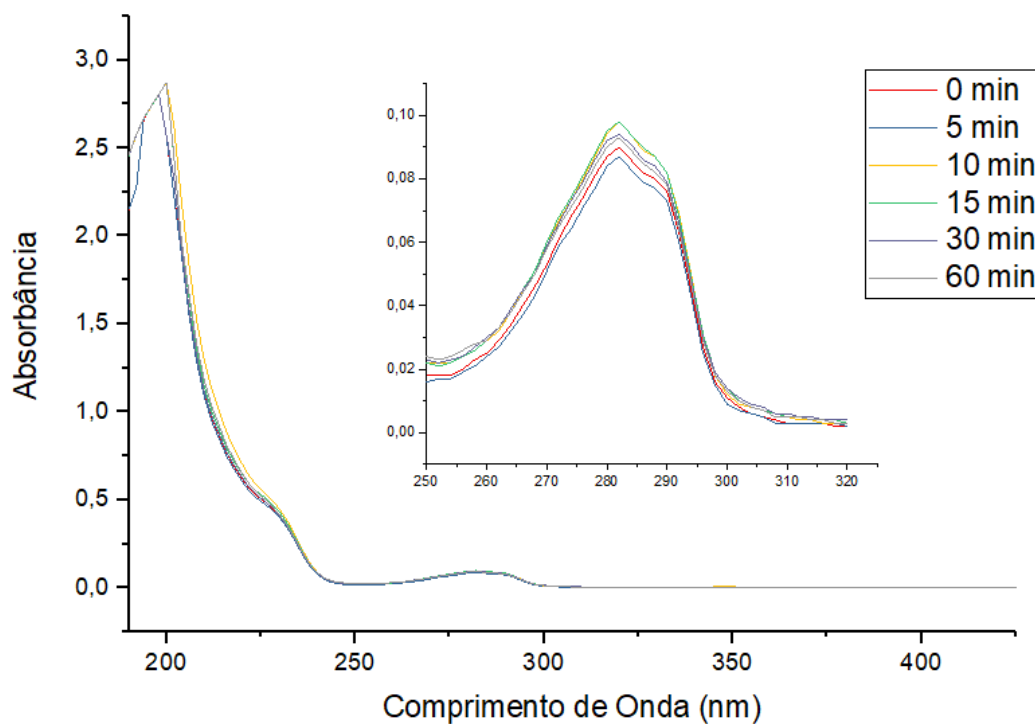
Figura 13 – Varreduras teste com catalisador $\text{TiO}_2\text{-P25}$ em pH 7



Fonte: Autoria própria (2018)

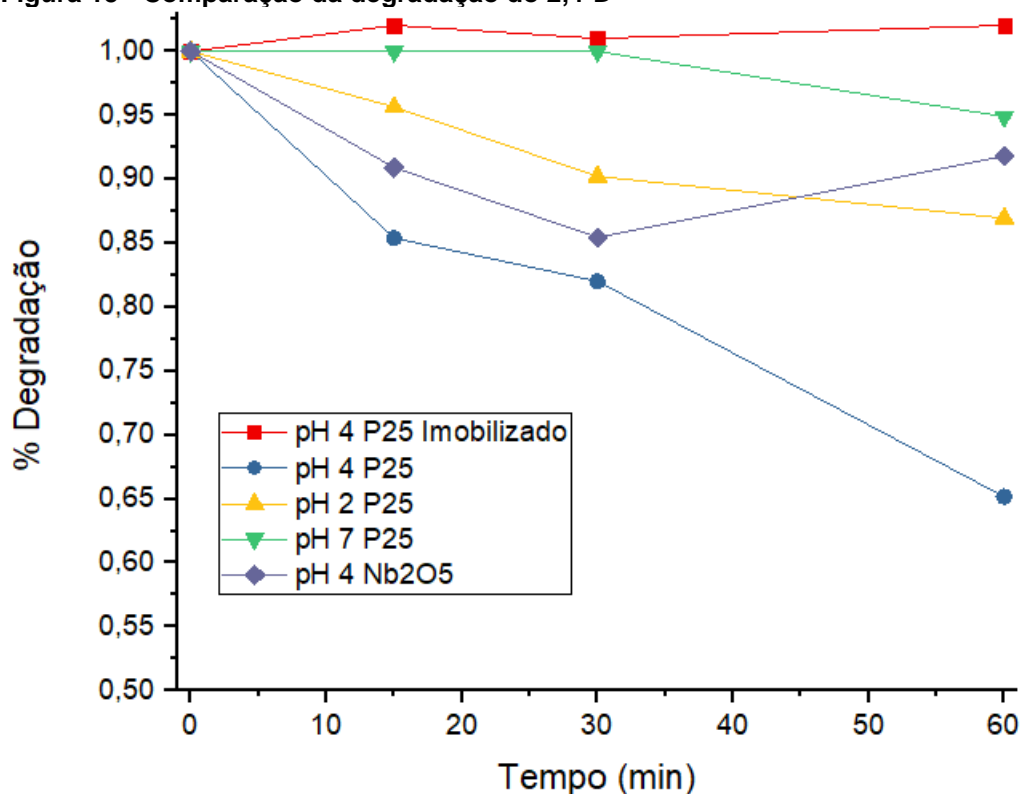
No teste com o Nb_2O_5 , obteve-se a varredura apresentada na Figura 14, com análises nos tempos pré-determinados, porém não foi possível observar uma redução efetiva no pico de 283 nm, indicando que o catalisador não é adequado para a degradação fotocatalítica do herbicida, nas condições utilizadas no presente trabalho.

Diante destes resultados, optou-se na aplicação do catalisador $\text{TiO}_2\text{-P25}$ imobilizado. Pesou-se 2,1732 g de esferas para que a concentração de catalisador na solução fosse também cerca de 40 mg.L^{-1} , no entanto ao realizar a análise fotométrica das alíquotas, verificou-se que não houve alteração significativa no valor da absorbância ao longo do tempo, mostrando assim uma constância na concentração de 2,4-D. A suposição é de que a molécula enfrenta dificuldades na fase de difusão externa através do alginato, impedindo que o herbicida atinja a superfície catalítica, para a que a reação ocorra.

Figura 14 – Varreduras teste com Nb₂O₅ em pH 4

Para realizar a comparação de eficiência entre os testes, plotou-se as curvas de degradação, Figura 15, a partir das análises fotométricas no pico de 2,4-D realizadas para cada alíquota. Assim ficou nítido que a condição ótima encontrada foi empregando o P25 em suspensão no pH 4 com uma concentração de 40 mg.L⁻¹, enquanto o catalisador imobilizado em alginato, ainda que em mesmas condições se torna ineficiente para degradar o poluente emergente analisado.

Figura 15 - Comparação da degradação do 2,4-D



Fonte: Autoria própria (2018)

5.4.2. Reator em Fluxo Contínuo

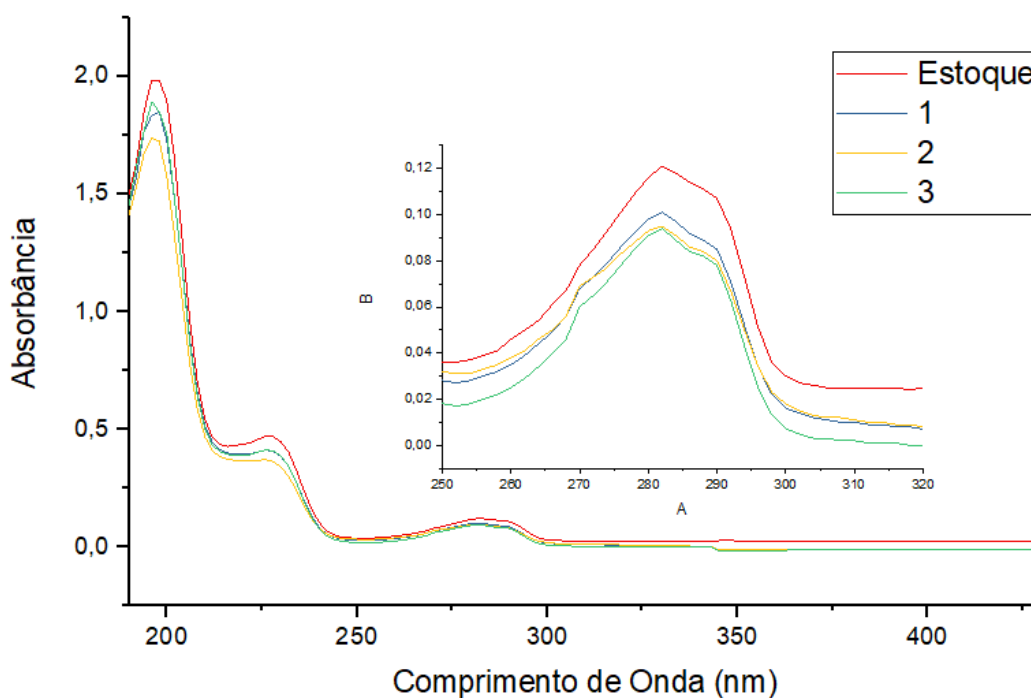
Na realização do experimento fotocatalítico em fluxo contínuo, houve uma variação na rotação da bomba peristáltica, que permitiu avaliar a influência da vazão, ou seja, o tempo de residência do 2,4-D no reator. Dessa forma, retirou-se amostras da solução estoque e para cada vazão estudada, para a análise de varredura, apresentada na Figura 16. A Tabela 6 apresenta os resultados de porcentagem de 2,4-D restante na solução após a passagem pelo reator em espiral.

Tabela 6 - Resultados da degradação em fluxo contínuo

Vazão (mL.s ⁻¹)	% 2,4-D Restante	
1	0,560	86,55
2	0,310	80,67
3	0,182	79,83

Fonte: Autoria própria (2018)

Figura 16 - Varreduras para teste em fluxo contínuo

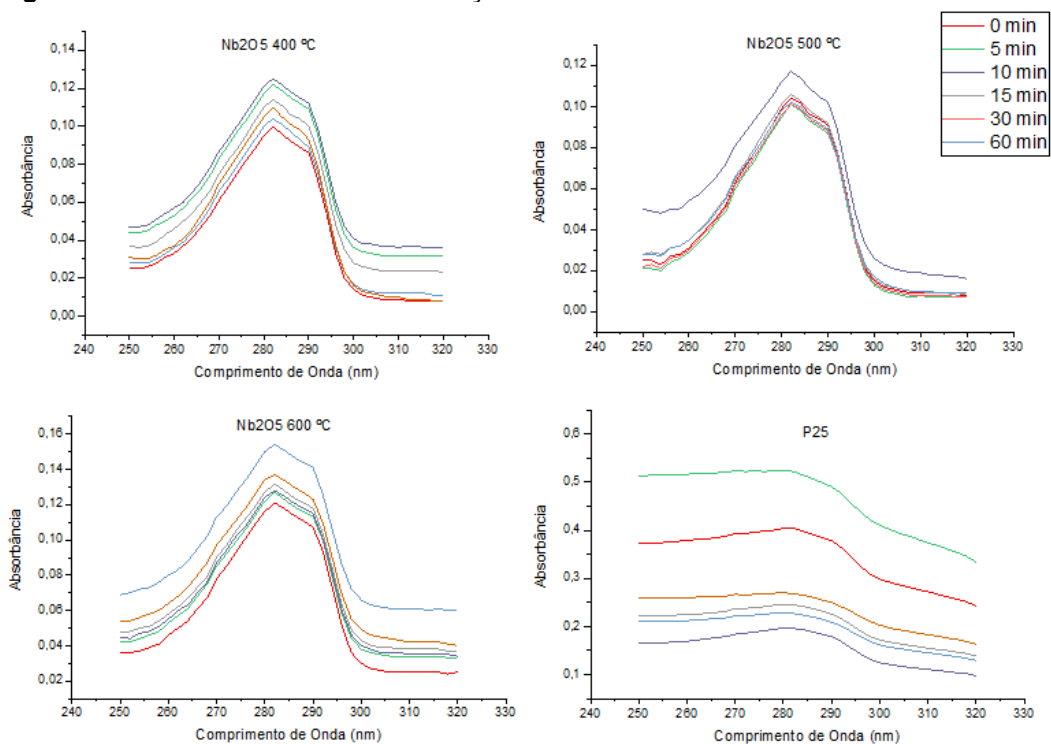


Fonte: Autoria própria (2018)

Constatou-se que para condições semelhantes ao experimento em batelada essa configuração acarreta uma menor degradação, uma vez que a solução fica menos tempo em exposição à radiação.

5.4.3. Adsorção e Fotólise

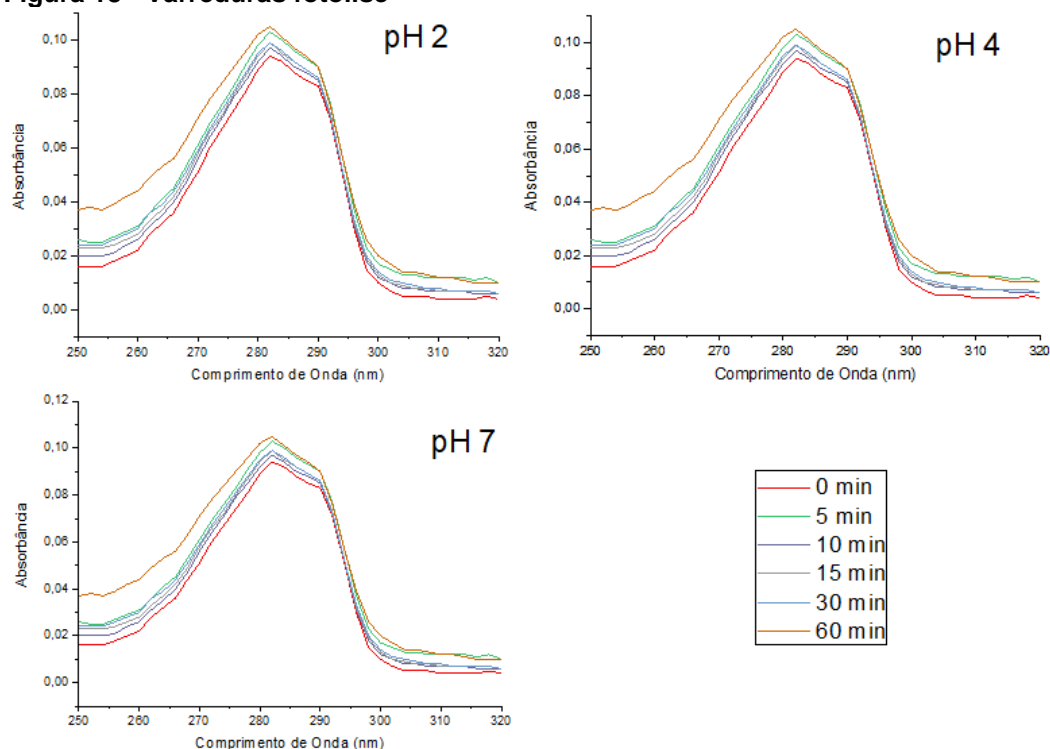
Para a melhor condição de pH, efetuou-se também a avaliação de eficiência da adsorção do composto pelos catalisadores, na concentração de 1g.L^{-1} . Por meio das varreduras, Figura 17, é possível observar que para o Nb_2O_5 , nas três temperaturas de calcinação, não há adsorção do 2,4-D. Apenas para o P25 tem-se uma diminuição considerável no pico de interesse, porém após os 10 min de teste ocorre dessorção, indicando que uma combinação de um curto período de adsorção com processo de fotocatalise, na condição ótima obtida, pode ocasionar uma maior degradação do herbicida.

Figura 17 - Varreduras teste de adsorção

Fonte: Autoria própria (2018)

Além disso, realizou-se o teste de fotólise, para os três pH's utilizados nos ensaios fotocatalíticos. Entretanto, na análise dos resultados gerados no UV/VIS, Figura 18, é possível observar que apenas a exposição à radiação não promove a degradação da solução de herbicida, sem a presença do catalisador adequado, uma vez que as varreduras obtidas não mostram uma diminuição no pico de absorbância, ao se analisar as leituras dos tempos inicial e final.

Figura 18 - Varreduras fotólise



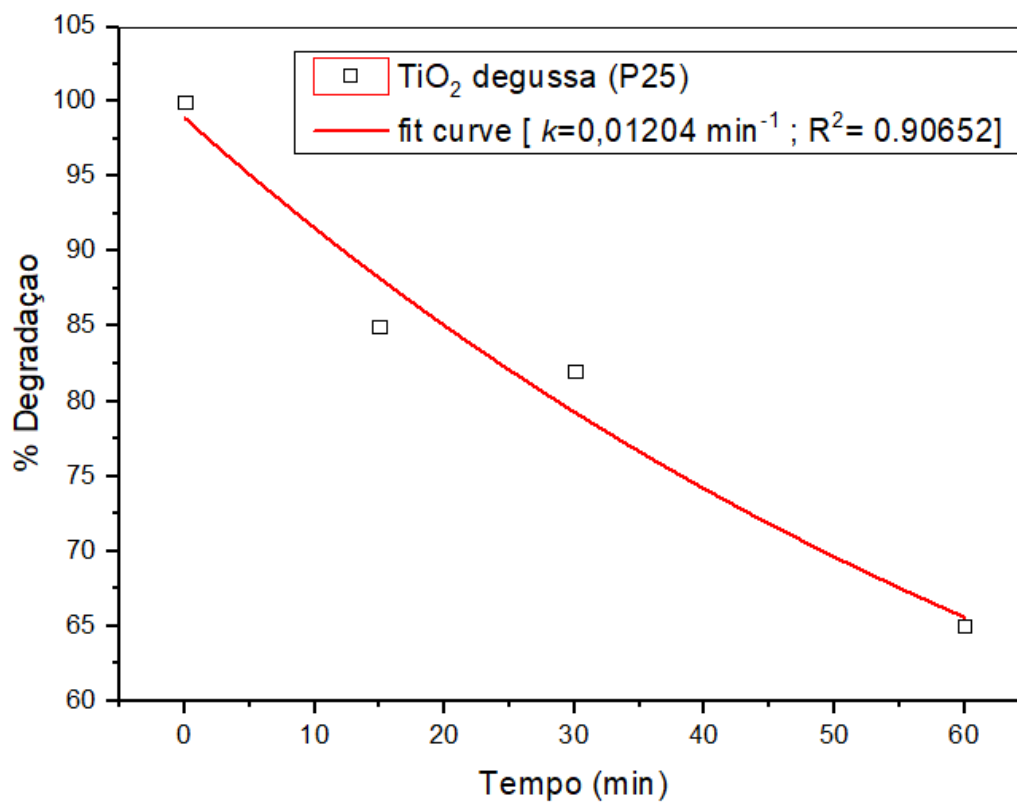
Fonte: Autoria própria (2018)

5.4.4. Determinação da Cinética de Reação

Para o melhor resultado obtido, sendo ele o catalisador $\text{TiO}_2\text{-P25}$, pH da solução 4 e concentração de catalisador de 40 mg.L^{-1} , foi traçada a curva cinética com o intuito de se obter a constante de velocidade da reação, como mostrado na Figura 19.

Sendo, o valor da degradação do 2,4 D pode ser descrito pela cinética de degradação do modelo cinético de primeira ordem $\ln(C_0/C) = kt$, em que C_0 é a concentração inicial e C é a concentração no tempo t (SOUZA et al., 2011). A constante de velocidade obtida foi de $0,01204 \text{ min}^{-1}$, para um R^2 de 0,90652, o que indica que o ajuste feito descreve bem a reação, porém poderia ser melhorado retirando alíquotas em uma maior quantidade de pontos, ao longo do processo fotocatalítico, e realizando uma corrida mais longa, para que fosse possível observar em qual tempo a reação atinge a estabilidade.

Figura 19 - Curva cinética de degradação do ácido 2,4-diclofenoxiacético aplicando catalisador TiO_2 -P25



Fonte: Autoria própria (2018)

6. CONCLUSÃO

A partir das análises, com variação de pH e concentração de catalisador, obteve-se resultados não satisfatórios para a degradação da solução de Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético por meio das técnicas utilizadas. Os testes realizados com a maior concentração de catalisador, tanto o Nb_2O_5 quanto o P25, resultaram em uma condição que impossibilitou a diminuição de concentração do composto, para todos os métodos empregados.

Com a redução da massa de catalisador utilizada, apenas o P25 acarretou em uma degradação considerável do herbicida, no pH intermediário, porém ao aplicar essa condição para o mesmo imobilizado em alginato, observou-se uma invariabilidade na concentração da solução, bem como para o Nb_2O_5 em suspensão calcinado a 500 °C na mesma especificação de pH. Ao se aplicar os parâmetros ótimos em fluxo contínuo, obteve-se uma degradação relevante do composto, porém menor que a alcançada na reação em batelada.

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que os Processos Oxidativos Avançados se mostram promissores na degradação do 2,4-D, quando aplicadas condições que otimizam o processo, assim é válido realizar testes utilizando outros métodos, como por exemplo o Foto Fenton.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDENNOURI, M., ELHALIL, A., FARNANE, M., TOUNSADI, H., MAHJOUBI, F.Z., ELMOUBARKI, R., SADIQ, M., KHAMAR, L., GALADI, A., BAÂLALA, M., BENSITEL, M., HAFIANE, Y. EI, SMITH, A., BARKA, N.. **Photocatalytic degradation of 2,4-D and 2,4-DP herbicides on Pt/TiO₂ nanoparticles**. Journal of Saudi Chemical Society, King Saud University, 19, 485 – 493, jun. 2015.

ALMEIDA, L. N. B. de. **Síntese e avaliação de catalisadores aplicados à degradação da cafeína por fotocatalise heterogênea**. 2017. 106 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2017.

AMARANTE JR., O.P. Revisão das Propriedades, Usos e Legislação do Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D). **Cad. Pesq.**, São Luís, v. 13, n. 1, p. 60-70, jan./jun. 2002.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., 1999, “Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery”, **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, pp. 51–59.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Monografia D27 – 2,4 – D**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/D27%2B%2B24-D.pdf/8548d5b3-f306-49df-ac49-4498bc5768d8>>. Acesso em: 31 out. 2017.

ASTRATH, N. G., SATO, F., PEDROCHI, F., MEDINA, A. N., BENTO, A. C.. Band gap energy determination by photoacoustic spectroscopy under continuous light excitation. **Applied Physics Letters**, v. 89, p.1-3, 2006.

BOLZON, L.B. **Nb₂O₅ como fotocatalisador para degradação de Índigo de Carmina**. 2007. 55f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2007.

BUS, J.S.; HAMMOND, L.E. Regulatory process, toxicology, and public concerns with 2,4-D: Where do we stand after two decades? **Crop Protection**, v. 26, p. 266-269, 14 jun. 2005.

BUTLER, D.A. Connections: The Early History of Scientific and Medical Research on “Agent Orange”. **Journal of Law and Policy**, v. 13, p. 527-552, 2005.

CAMPOS, S. X. de; VIEIRA, E. M. Estudo da degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por meio de radiação gama do cobalto-60 em solução aquosa contendo ácido húmico. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, jun., 2002.

EPA – Environmental Protection Agency. **Pesticide Fact Sheet**: number 94.2. Set. 1988. 12 p.

EPA – Environmental Protection Agency. **Reregistration Eligibility Decision for 2,4-D**. Jun. 2005. 304 p.

FERREIRA, F.A.; SILVA, A.A.; FERREIRA, L.R. Mecanismos de ação de herbicidas. In: Congresso Brasileiro de Algodão, 5., 2005, Salvador. **Trabalho Técnico-Científico**. Salvador: EMBRAPA, 2005. 4 p.

FERREIRA, I.V.L. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. 2005. 160f. Dissertação (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2005.

GARABRANT, D.H.; PHILBERT, M.A. Review of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) Epidemiology and Toxicology. **Critical Reviews in Toxicology**, Reino Unido, v. 32, n. 4, p. 233-257, 2002.

GONZÁLEZ, A.J.; REYNA, P.M.; GELOVER, S. **Inmovilización del catalizador de TiO₂ y su uso en tecnologías económicas de potabilización de aguas**. Avances en tecnologías económicas solares para deisinfecção, descontaminación y remoción de arsénico em águas de comunidades rurales de América Latina (métodos FH y RAOS) - Proyecto OEA AE 141. Editores: Martal.Litter y Antonio Jiménez González, AICD - Agência Interamericana para la Cooperación y el Desarrollo, 2004 a.

HERRMANN, J.M. **Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants**. *Catalysis Today*, v. 53, n. 1, p. 115-129, 1999.

HOLLAND, P.T. Glossary of terms relating to pesticides: IUPAC Recommendations 1996. **Pure & Appl. Chem.**, Grã-Bretanha, v. 68, n. 5, p. 1167-1193, 1996.

IBAMA. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental**. Brasília: Ibama, 2010.

JERVAIS, G.; LUUKINEN, B; BUHL, K.; STONE, D. **National Pesticide Information Center: 2,4-D Technical Fact Sheet**. Nov. 2008. Disponível em: <<http://npic.orst.edu/factsheets/archive/2,4-DTech.html>>. Acesso em: 31 out. 2017.

JERVAIS, G.; LUUKINEN, B; BUHL, K.; STONE, D. **National Pesticide Information Center: 2,4-D General Fact Sheet**. Nov. 2008. Disponível em: <<http://npic.orst.edu/factsheets/24Dgen.html>>. Acesso em: 31 out. 2017.

LAURETO, E.; DIAS, I.F.L.; DUARTE, J.L.; FILHO, D.O.T., LOURENÇO, S.A.; ELIERMES, A.M. **A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores**. Semina: Ciências Exatas e Tecnológica, Londrina, v. 26, n. 1, p. 23-38, jan./jun. 2005.

LOPES, O. F., MENDONÇA, V. R. de; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015.

MACHADO, A.F. **Degradadação do Herbicida 2,4-D por Processos Oxidativos Avançados**. 2004. 109 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química do Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

MANSILLA, H.D.; YEBER, M.C.; FREER, J.; RODRÍGUES, J.; BAEZA, J. **Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of bleaching effluente from the pulp and paper industry**. Wat. Sci. Tech., v. 35, n. 4, p. 273-278, 1997.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Relatório de Produtos Formulados**: Registro MAPA 3009. 2017. 17 p.

MARTH, P. C.; MITCHELL, J. W. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid as a differential herbicide. **Bot. Gaz.**, v. 106, n. 02, p. 224-232, dez. 1944.

NOGUEIRA, A.E. **Novos materiais a base de nióbia para utilização na degradação de compostos orgânicos via fotocatalise**. 2011. 87f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2011.

NOGUEIRA, R.F.P.; ALBERECI, R.M.; JARDIM, W.F. **Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for remediation of VOC contaminated**

environments. Environmental Impact, Ciência e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science, v.49, n. 1-2, p. 14-24. Jan/Apr. 1997.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. **TiO₂-fixed-bed reactor for water decontamination using solar light.** Solar Energy, v.56, n.5, p.405-411. 1996.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 21, n. 1: 69-72, Fev. 1998.

QI, S., ZUO, R., LIU, Y., WANG, Y. **Synthesis and photocatalytic activity of electrospun niobium oxide nanofibers.** Mater. Res. Bull., v.48, p.1213-1217, 2013.

ROMERO, R. P. P. PANTA, P. C. ARAÚJO, A. O. BERGMANN, C.P. **Estudo da morfologia do pentóxido de nióbio.** In: 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2016. Natal, RN.

SANSIVIERO, M. T. C. FARIA, D. L. A. Influência do tratamento térmico no nanocompósito fotocatalisador ZnO/TiO₂. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 38, n. 1, 55-59, 2015.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea.** 1. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SOUZA, M.B. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo.** 2010. 160f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2010.

SOUZA, M. C. P.; LENZI, G. G.; COLPINI, L. M. S.; JORGE, L. M. M.; SANTOS, O. A. A. Photocatalytic Discoloration Of Reactive Blue 5 G Dye In The Presence Of Mixed Oxides And With The Addition Of Iron And Silver. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 03, p. 00 - 00, Jul. – Sep., 2011.

SYNGENTA. **Herbicidas.** 2016. Disponível em: <<https://www.syngenta.com.br/herbicidas>>. Acesso em: 23 out. 2017.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos. **Caderno temático UNICAMP**, Campinas, v. 3, Agosto 2004.

WHO – World Health Organization. **Press Release nº236: IARC Monographs evaluate DDT, lindane, and 2,4-D.** 23 jun. 2015.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. **Mechanism reactions of photodegradation of organic compounds catalyzed by TiO₂.** Química Nova. v. 21, n.3, p.319-325, 1998.