

MATERIAIS SiO_2 - TiO_2 PARA A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE DIURON

Arthur Alaím Bernardes, Maria Carolina S. Bulhosa, Fábio Ferreira Gonçalves, Marcelo G. Montes D'Oca e Silvana I. Wolke*

Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Av. Itália, km 8, 96201-900 Rio Grande - RS, Brasil

João Henrique Z. dos Santos

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CP 15003, 91501-970 Porto Alegre - RS, Brasil

Recebido em 6/11/10; aceito em 30/3/11; publicado na web em 10/6/11

SiO_2 - TiO_2 MATERIALS FOR DIURON PHOTOCATALYTIC DEGRADATION. SiO_2 - TiO_2 materials prepared by sol-gel method were evaluated in the photocatalytic degradation of diuron. The materials were prepared with and without surfactant cetyltrimethylammonium chloride at different temperatures (25, 50 and 100 °C). The samples were characterized by N_2 adsorption-desorption measurements, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy and infrared diffuse reflectance spectroscopy. The results showed that the materials synthesized with the surfactant had higher surface areas and band-gap values similar to anatase. All materials were more active than the commercial catalyst P-25 and better performance was achieved using the surfactant in the material synthesis.

Keywords: photocatalysis; sol-gel method; diuron.

INTRODUÇÃO

A contaminação de águas superficiais com pesticidas é uma das consequências das atividades agrícolas que têm se intensificado com o aumento da população mundial. Um pesticida comumente usado em lavouras é o diuron, cujo princípio ativo, N-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilureia, é moderadamente tóxico e persistente no solo e em águas, com tempo de meia vida variando entre 1 mês a 1 ano dependendo das condições ambientais.¹ Além disso, seu principal produto de biodegradação, a 3,4 dicloroanilina (3,4 DCA) exibe maior toxicidade que o diuron e também é persistente em solos e águas.¹ Assim como o diuron, a maioria dos pesticidas usados são quimicamente ou fotoquimicamente resistentes à degradação em condições ambientais, fazendo com que seja necessário desenvolver metodologias eficientes para controlar esse tipo de contaminação.

Entre as metodologias conhecidas para o tratamento de contaminantes orgânicos, os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido o foco de muitos trabalhos, principalmente por serem altamente eficientes na degradação de substratos resistentes.² Nesses processos, ocorre a geração de radicais hidroxila (HO^\bullet) fortemente oxidantes, que permitem a rápida degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, muitas vezes permitindo a sua completa mineralização.³ A fotocatalise heterogênea é um processo que pode ser empregado para tratar misturas complexas de contaminantes. Em alguns casos, é possível usar a radiação solar como fonte de energia, o que confere ao processo importante valor ambiental, além de ser uma tecnologia sustentável.⁴

O dióxido de titânio, na fase anatase, tem sido o semicondutor mais utilizado como fotocatalisador heterogêneo por ser estável quimicamente, insolúvel em água, não tóxico, de baixo custo e permitir a ativação por luz solar.⁵ Recentemente, alguns estudos foram publicados mostrando a aplicação de TiO_2 na fotodegradação dos pesticidas diuron⁶ e tebuconazole.⁷ Especificamente, com relação

à degradação do diuron, usando TiO_2 , diferentes mecanismos têm sido propostos com base nos intermediários detectados utilizando diferentes técnicas de análises.^{6,8}

Para melhorar a eficiência de catalisadores à base de TiO_2 , muitos materiais têm sido preparados utilizando diversos tipos de suporte, como sílica,⁹ vidro,¹⁰ quartzo,¹¹ zeólitas,¹² entre outros, sendo a sílica a mais estudada devido a sua inatividade química nesses processos, por não absorver luz ultravioleta e por conferir ao dióxido de titânio maior área superficial. Entre as estratégias para imobilização do TiO_2 em sílica, destaca-se o processo sol-gel,¹³ por ser uma estratégia bastante simples para obtenção de materiais com maior área superficial, parâmetro importante para a atividade catalítica de sólidos.

Considerando a importância do desenvolvimento de materiais à base de dióxido de titânio para a degradação fotocatalítica de herbicidas e da busca por materiais com maior área superficial e, portanto, maior atividade, neste trabalho foram preparados materiais SiO_2 - TiO_2 pelo método sol-gel, a partir de tetraetilortossilicato e isopropóxido de titânio, para aplicação na degradação fotocatalítica de diuron, e os resultados foram comparados ao catalisador comercial P 25 (Degussa, Alemanha). Foram avaliados parâmetros como a adição de surfactante e temperatura de preparação dos sólidos, parâmetro pouco investigado para a síntese desses materiais.

PARTE EXPERIMENTAL

Os materiais foram sintetizados utilizando uma relação molar tetraetilortossilicato (TEOS): isopropóxido de titânio (iPTi) de 2:1, com a finalidade de que o TiO_2 formado estivesse disperso na sílica. As sínteses foram efetuadas em temperaturas de 25, 50 e 100 °C, com ou sem o surfactante CTAC (cloreto de cetiltrimetilamônio).

Síntese dos materiais SiO_2 - TiO_2

A uma solução preparada com 30 mL de HCl 0,8 mol L^{-1} e 10 mL de ureia 5 mol L^{-1} foram adicionados 3,2 mL de TEOS (14,07

*e-mail: silvana.wolke@ufrgs.br

mmol), sob agitação. Após 10 min, agregaram-se 2,1 mL de iPTi (7,03 mmol). A mistura continuou sendo agitada em temperatura de 25 °C, até a transição em gel, observada pela formação de sólido de coloração branca, após cerca de 40 h. Esse material foi lavado com água destilada e seco em estufa a 105 °C por 1 h, sendo calcinado em forno mufla a 500 °C durante 4 h.

Também foram preparados materiais em que a mistura HCl + ureia + TEOs e iPTi foi agitada a 50 e 100 °C. Nesses casos, a formação dos sólidos ocorreu após 20 e 4 h para as temperaturas de 50 e 100 °C, respectivamente. Esses materiais também foram lavados com água destilada e secos a 105 °C por 1 h, sendo calcinados a 500 °C durante 4 h.

Esses materiais foram denominados, respectivamente, de SiTi25 - material sintetizado a 25 °C; SiTi50 - material sintetizado a 50 °C; SiTi100 - material sintetizado a 100 °C.

Síntese dos materiais SiO₂-TiO₂ com surfactante CTAC

Foi mantida a relação molar tetraetilortossilicato (TEOS):isopropóxido de titânio (iPTi) de 2:1.

A uma solução preparada com 30 mL de HCl 0,8 mol L⁻¹ foram adicionados, sob agitação, 1,2 mL de solução CTAC 25% (0,9 mmol), 10 mL de ureia 5 mol L⁻¹ e 3,2 mL de TEOS (14,07 mmol), nesta ordem. Após 10 min, adicionaram-se 2,1 mL de iPTi (7,03 mmol). A mistura continuou sendo agitada em temperatura de 25 °C, até a transição em gel, observada pela formação de sólido de coloração branca, após cerca de 50 h. Esse material foi lavado com água destilada e seco a 105 °C por 1 h, sendo calcinado a 500 °C durante 4 h.

Também foram preparados materiais em que a mistura HCl + CTAC + ureia + TEOs e iPTi foi agitada a 50 e 100 °C. Nesses casos, a formação dos sólidos ocorreu após 20 e 4 h para as temperaturas de 50 e 100 °C, respectivamente. Esses materiais também foram lavados com água destilada e secos a 105 °C por 1 h, sendo calcinados a 500 °C durante 4 h.

Esses materiais receberam a seguinte denominação: SiTiCTAC25 - material sintetizado a 25 °C; SiTiCTAC50 - material sintetizado a 50 °C; SiTiCTAC100 - material sintetizado a 100 °C.

Para fins de comparação, além da calcinação, o surfactante foi extraído em Soxhlet, utilizando uma mistura hexano:etanol absoluto a uma relação 1:1. O material sintetizado recebeu a denominação SiTisoxhlet.

Caracterização dos materiais SiO₂-TiO₂

Os sólidos obtidos foram caracterizados por isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio em um analisador Micromeritics TriStar II 3020, a 77 K. Antes de cada análise, as amostras foram tratadas a vácuo, por 16 h, a 120 °C.

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura - MEV, as amostras foram preparadas pela deposição dos sólidos em porta-amostra de alumínio e metalizadas com ouro e analisadas em microscópio JEOL, modelo JSM 6060, operando em 20 kV.

Os materiais também foram analisados por difração de Raios X, DRX, em um difratômetro, modelo Siemens D500, com monocromador de grafite utilizando radiação Cu-K α , por espectroscopia de emissão de raios-X por dispersão de energia (MEV-EDX), JEOL, modelo JSM 5800, operando em 20 kV; por espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta visível (DRS-Uv-vis), equipamento Varian (Cary 100) com o acessório DRA-CA-301 (Labsphere), e por espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS), espectrômetro Shimadzu - IR Prestige-21, com acessório para refletância difusa. Todos os espectros foram coletados no intervalo 4600-400 cm⁻¹ com 20 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹.

Testes catalíticos

Para a realização dos testes catalíticos foram preparadas soluções contendo o princípio ativo do herbicida diuron, (N-(3,4-diclorofenil) N,N-dimetilureia) com pH 7. Foi utilizado um béquer de dupla camisa, com 8,3 cm de diâmetro e capacidade de 250 mL de solução. A fonte de luz UV consistiu em uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 125 W, da qual foi removido o bulbo.

Foram utilizados 200 mL da solução de herbicida com concentração de 4 mg L⁻¹ e 20 mg de catalisador. Antes da irradiação, a solução do pesticida com o sólido foi mantida no escuro por 30 min, para se atingir o equilíbrio de adsorção. Alíquotas foram retiradas para análise de 5 em 5 ou de 10 em 10 min, dependendo da atividade do sólido. Além dos catalisadores sintetizados, foi utilizado o catalisador comercial TiO₂, P-25 (diâmetro de partícula: 25 nm, BET = 50 m²/g, 80% anatase e 20% rutilo, Degussa Co, Alemanha).

O processo de fotodegradação foi acompanhado por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) em um cromatógrafo líquido Waters (Milford, MA, USA) equipado com bomba quaternária modelo 600, com sistema de eluição por gradiente, detector por arranjo de diodos 2996, sistema de aquisição de dados software Empower PDA e coluna analítica Synergi 4 μ Fusion-RP 80A (250 cm x 4,6 mm d.i.) Phenomenex. A fase móvel usada foi composta por metanol e água ultrapura (70/30, v/v) com vazão de 0,8 mL min⁻¹. A coluna analítica foi condicionada passando-se a fase móvel por 30 min com vazão de 0,8 mL min⁻¹ e operando à temperatura ambiente. A detecção com o DAD foi feita em 249,7 nm para o diuron e 245 nm para o 3,4-DCA. A identificação dos compostos foi feita com base nos tempos de retenção e nos espectros de absorção obtidos no DAD a partir da injeção de soluções analíticas padrões.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas, a fim de se correlacionar as propriedades texturais e morfológicas com os testes catalíticos.

Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio

Os estudos das isotermas de adsorção permitiram determinar propriedades texturais, como área superficial, volume de poro, distribuição do tamanho de poro, que são propriedades que estão relacionadas com as propriedades catalíticas de catalisadores sólidos.

A forma das isotermas está relacionada com a textura de poros dos materiais. Na Figura 1 são mostradas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os materiais sintetizados, em diferentes temperaturas, com e sem o surfactante aniônico, CTAC.

De acordo com a classificação da IUPAC, os perfis para os materiais sintetizados sem surfactante, SiTi25 e SiTi50 (Figura 1a e b) são característicos de sólidos microporosos.¹⁴ O material sintetizado a 100 °C, SiTi100, também apresenta um perfil relacionado com sólido microporoso. No entanto, para este sólido, é observado um *loop* de histerese que pode ser enquadrado como sendo do tipo H4, que estaria relacionado com a formação de poros em forma de fenda.^{14,15} Em relação aos materiais sintetizados com o surfactante, pode-se observar pela Figura 1d e 1e que as isotermas seguem sendo características de materiais microporosos, com *loops* de histerese classificados como do tipo H2, que estão relacionados com poros de tamanho ou forma não uniforme.^{14,15}

A análise das isotermas também permitiu correlacionar a textura dos catalisadores com a metodologia de extração do surfactante CTAC, que foi realizada via calcinação a 500 °C e por extração com solventes. De acordo com a Tabela 1, entradas 3 e 4, não se obser-

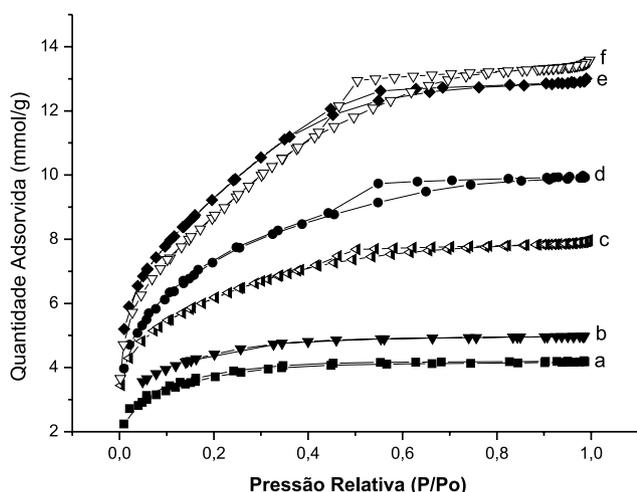


Figura 1. Isotermas de adsorção de nitrogênio para os materiais com e sem CTAC: a) SiTi25; b) SiTi50; c) SiTi100; d) SiTi_{CTAC}25; e) SiTi_{CTAC}50; f) SiTi_{CTAC}100

varam mudanças significativas nas áreas superficiais para ambas as metodologias e a Figura 2 mostra que, independentemente da metodologia de remoção do surfactante, as isotermas são características de materiais microporosos. Contudo, a análise da Figura 2 sugere que a metodologia de remoção via extração com solventes produziu um material com poros com um formato mais regular.

Tabela 1. Caracterização textural dos materiais

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poro (nm) ^a
1 ^s P25	50	-	-
2 SiTi25	509 ± 8,00	0,25	2,40
3 SiTi _{CTAC} 25	666 ± 4,27	0,37	2,69
4 SiTi _{Soxhlet}	632 ± 6,21	0,34	2,87
6 SiTi50	622 ± 7,88	0,31	2,36
7 SiTi _{CTAC} 50	761 ± 1,49	0,46	2,77
8 SiTi100	510 ± 3,87	0,35	3,00
9 SiTi _{CTAC} 100	685 ± 4,75	0,45	2,72

^aCurva de adsorção, método BJH.

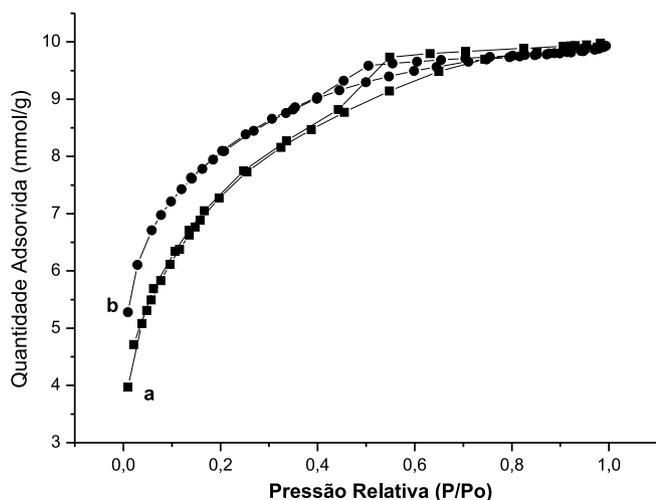


Figura 2. Isotermas de adsorção de nitrogênio para os materiais com extração do CTAC: a) por calcinação; b) por extração com solventes

Além das isotermas, foi analisada a área superficial específica, parâmetro diretamente relacionado com a atividade fotocatalítica, cujos valores são apresentados na Tabela 1.

Os dados da Tabela 1 mostram a influência do surfactante utilizado nas propriedades dos sólidos sintetizados. Verifica-se que os materiais sintetizados com surfactante CTAC apresentam maior área superficial específica do que os materiais sintetizados sem surfactante (entradas 2-3, 6-7, 8-9). Isso sugere que o surfactante modela o crescimento das partículas e depois de sua remoção produz um aumento na área superficial do material. Esse resultado irá se refletir na atividade fotocatalítica, como se mostrará a seguir. Cabe salientar que as áreas superficiais específicas dos materiais determinadas pelo método BET foram até 15 vezes maiores (entrada 7) quando comparadas à área superficial do catalisador comercial P 25 (entrada 1), como era de se esperar, já que um dos objetivos da incorporação de SiO₂ a materiais com TiO₂ é o aumento da área superficial.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A MEV foi utilizada para verificar como a adição do surfactante poderia ser refletida na morfologia das partículas dos sólidos.

As micrografias permitiram visualizar a superfície e a textura dos sólidos. A análise das partículas de catalisador por microscopia eletrônica de varredura revela que apresentam um tamanho não homogêneo e um formato irregular. Esse comportamento é típico de materiais sintetizados via processo sol-gel em meio ácido.¹³ No entanto, o aumento utilizado nas imagens, em escala micrométrica, não permitiu observar a textura relacionada com a porosidade, mostrada pelas isotermas de adsorção e o efeito da adição do surfactante.

Difração de Raios X (DRX)

Os materiais foram analisados por difratometria de Raios X a fim de verificar sua cristalinidade e se observou que os materiais são amorfos, não apresentando padrão de difração. Esses resultados podem ser explicados considerando que, de maneira geral, materiais obtidos pelo método sol-gel, são amorfos.

Espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta visível (DRS-UV-Vis)

A técnica de refletância difusa no UV-Vis foi utilizada como ferramenta para estimar os valores de *band gap* para materiais contendo TiO₂.¹⁶ Assim, é possível relacionar os valores obtidos com os valores descritos para as fases cristalinas de anatase e rutilo do TiO₂, que são 3,23 e 3,00 eV, respectivamente.¹⁶

Os espectros dos materiais sintetizados, Figura 3, são caracterizados por uma banda larga entre 250 e 350 nm, típica de materiais à base de TiO₂ e corresponde à transição eletrônica dos orbitais 2p antiligantes do O²⁻ (banda de valência) para o orbital 3d vazio de menor energia do Ti⁴⁺ (banda de condução).¹⁶

Os valores de *band gap* foram estimados conforme descrito por Aramendia,¹⁷ através da equação:

$$E_{bg} = 1240/\lambda$$

em que E_{bg} = energia de *band gap* (eV) e λ = comprimento de onda (nm).

Na Tabela 2 são apresentados os valores de *band gap* para os diferentes materiais e observa-se que, em relação ao catalisador P 25, os valores encontrados foram menores. As diferenças entre os valores de *band gap* podem ser explicadas pelas diferenças estruturais dos materiais,¹⁸ induzidas pela incorporação de SiO₂ à rede e pela adição

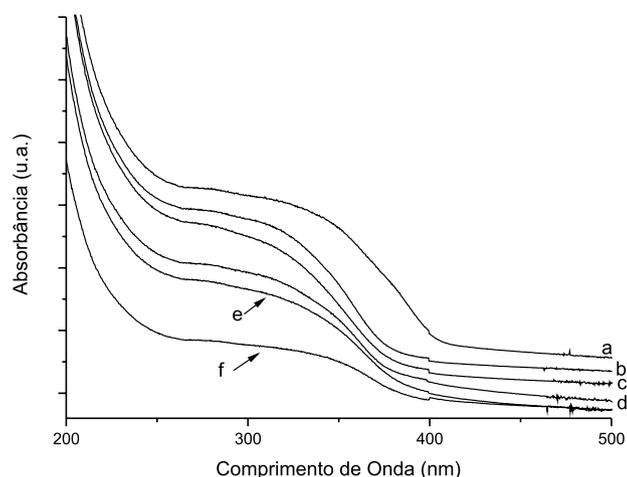


Figura 3. Espectros de refletância difusa no UV-vis dos materiais: a) SiTi100; b) SiTi_{CTAC}100; c) SiTi_{CTAC}50; d) SiTi_{CTAC}25; e) SiTi50; f) SiTi25

do surfactante. Quando os materiais são sintetizados sem CTAC, os valores de *band gap* não são uniformes (Tabela 2, entradas 1, 3 e 5). No entanto, os materiais sintetizados com CTAC apresentam valores de *band gap* similares (Tabela 2, entradas 2, 4 e 6), independentemente da temperatura de síntese. Esses valores se aproximam do valor de *band gap* da fase anatase e do catalisador P-25, que é composto por 80% de anatase. Isto sugere que o surfactante também possibilita um controle da formação da rede TiO₂ com propriedades eletrônicas similares às do catalisador P-25.

Tabela 2. Resultados de *band gap* para materiais sintetizados pelo método sol gel

Entrada	Amostra	Gap de energia (eV)	Absorção (nm)
1	SiTi25	3,08	402,6
2	SiTi _{CTAC} 25	3,18	390,0
3	SiTi50	3,15	393,6
4	SiTi _{CTAC} 50	3,18	390,0
5	SiTi100	2,99	414,7
6	SiTi _{CTAC} 100	3,20	387,5
7	P25	3,21	386,3

Espectroscopia de refletância difusa no infravermelho (DRIFTS)

Os materiais foram analisados por DRIFTS antes e após os processos de remoção dos surfactantes. Nesses espectros pode-se observar que tanto a calcinação como a extração com solventes possibilitaram a remoção do surfactante de forma eficiente, pois, antes da remoção eram observadas bandas características do surfactante atribuídas à deformação angular simétrica de N—CH₃ em 1402 cm⁻¹ e bandas em 2924 e 2852 cm⁻¹, relativas aos estiramentos de deformação axial assimétrico e simétrico de CH₂, respectivamente, da cadeia do CTAC.¹⁹ Após o processo de calcinação ou extração, essas bandas não foram mais observadas no espectro. Contudo, observaram-se bandas devidas à presença de ligações referentes à deformação axial OH de SiOH em 3327 cm⁻¹, estiramento assimétrico Si-O-Si em 1070 cm⁻¹, estiramento assimétrico da ligação Ti-O-Si em 948 cm⁻¹ e vibrações de deformação angular de (O—H) de H₂O em 1658 cm⁻¹,

consistentes com a formação da rede inorgânica entre o dióxido de titânio e a sílica (Figura 4).²⁰

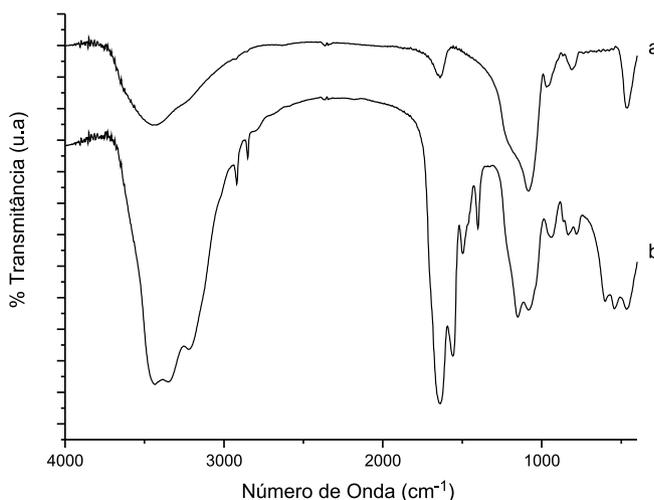


Figura 4. Espectro de DRIFTS para SiTi_{CTAC}25: a) antes da calcinação; b) após o processo de calcinação

Testes catalíticos

Os materiais foram aplicados para a degradação fotocatalítica do herbicida diuron, que é muito usado nas culturas de arroz do estado do Rio Grande do Sul. Os testes catalíticos foram realizados com dois materiais oriundos de diferentes sínteses sob as mesmas condições e, para cada um destes, os testes catalíticos foram feitos em duplicata, totalizando quatro reações de degradação para o diuron para cada material. Para fins de comparação, foram realizados testes com o catalisador comercial Degussa P25 (TiO₂).

A Tabela 3 e a Figura 5 mostram o decréscimo da concentração do diuron em função do tempo de irradiação, durante os testes catalíticos usando diferentes materiais.

Como a reação de degradação do diuron apresenta cinética de pseudoprimeira ordem quando se utiliza TiO₂,^{5,21} foi possível estimar o tempo de meia-vida do pesticida usando os materiais sintetizados. Para tanto, com os dados experimentais foi traçado um gráfico de ln[C_t]/[C₀] em função do tempo de irradiação em minutos, em que C_t representa a concentração de diuron no tempo da irradiação; C₀, a concentração inicial de diuron; k é uma constante de degradação obtida pela inclinação da reta. O tempo de meia vida (t_{1/2}) foi calculado pela equação t_{1/2} = 0,693/k e os valores são apresentados na Tabela 4.

Inicialmente, salienta-se que a irradiação com luz UV na ausência de catalisador (Tabela 4, entrada 1) não é capaz de degradar completamente o diuron durante o período do experimento. Os materiais sintetizados apresentaram-se mais eficientes na degradação fotocatalítica do diuron quando comparados com o catalisador comercial Degussa P-25, o que poderia ser explicado considerando que a área superficial dos materiais é maior do que a área do catalisador P-25.

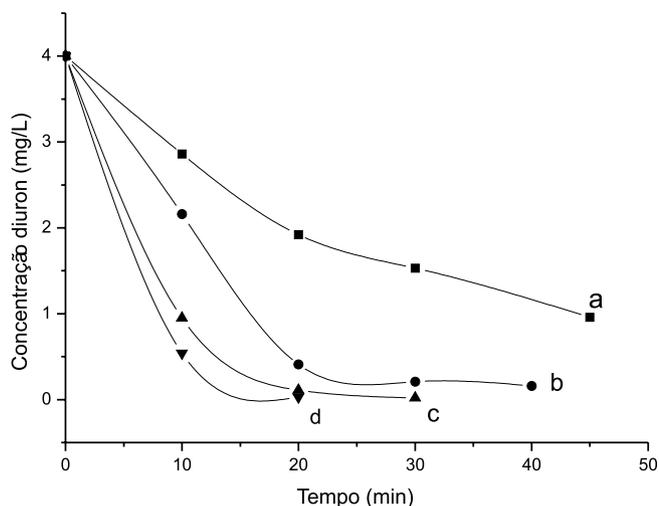
Quando se analisa o efeito da adição do surfactante na atividade catalítica, observa-se que os materiais SiTi_{CTAC}25 e SiTi_{CTAC}50 (entradas 4 e 6) são mais ativos que os respectivos materiais sem surfactante SiTi25 e SiTi50 (entradas 3 e 5). Comparando-se os materiais SiTi25 e SiTi_{CTAC}25 percebe-se uma redução no tempo de meia-vida do diuron de 5,7 para 4,0 min (entradas 3 e 4). Esse mesmo comportamento também foi encontrado para os materiais SiTi50 e SiTi_{CTAC}50 (entradas 5 e 6) em que a cinética de degradação do diuron apresentou tempo de meia-vida de 6,1 e 5,6 min, respectivamente. Esses resultados são consistentes com os maiores valores de área superficial específica

Tabela 3. Efeito do tempo de irradiação sobre a concentração de diuron utilizando luz UV, catalisador P-25 e materiais sintetizados com CTAC

Tempo (min)	Luz UV	Concentração de diuron (mg/L)						
		P-25	SiTi25	SiTi _{CTAC} 25	SiTi50	SiTi _{CTAC} 50	SiTi100	SiTi _{CTAC} 100
0	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
10	3,68	1,08	1,01	0,54	1,21	1,09	1,09	1,01
20	2,91	0,22	0,09	0,03	0,14	0,13	0,13	0,11
30	2,15	0,06	0,01		0,05	0,01	0,01	0,01
40	1,00							0,01

Tabela 4. Tempos de meia-vida para a degradação do diuron

Entrada	Material	Tempo de meia-vida (min)
1	luz UV	16,5
2	P-25	7,9
3	SiTi25	5,7
4	SiTi _{CTAC} 25	4,0
5	SiTi50	6,1
6	SiTi _{CTAC} 50	5,6
7	SiTi100	5,6
8	SiTi _{CTAC} 100	7,3
9	SiTi _{Soxhlet}	4,0

**Figura 5.** Decréscimo da concentração de diuron durante teste catalítico com: a) luz UV, b) P-25, c) SiTi25 e d) SiTi_{CTAC}25

dos materiais sintetizados com surfactante. Além disso, a mais alta atividade desses materiais poderia ser correlacionada com os valores de *band gap* (3,18 eV) mais próximos da fase anatase (3,23 eV), a qual é atribuída a maior atividade catalítica.¹⁶

Quando se analisam os resultados para os materiais sintetizados a 100 °C (entradas 7 e 8) percebe-se que o tempo de meia-vida aumentou para o material com CTAC. Embora o material SiTi_{CTAC}100 apresente uma maior área superficial e valor de *band gap* de 3,20 eV, salienta-se que apresentem um baixo percentual de titânio por análises de EDX. Portanto, a diminuição na atividade fotocatalítica poderia estar relacionada com um número menor de sítios TiO₂ ativos para a fotodegradação. Essa possibilidade é suportada pela avaliação dos testes catalíticos utilizando os materiais SiTi_{CTAC}25 e SiTi_{CTAC}100, cujos tempos de meia-vida são, respectivamente, 4,0 e 7,3 min. Esses materiais apresentam áreas superficiais e valores de *band gap* seme-

lhantes, no entanto, os percentuais de TiO₂ são 52,71% para SiTi_{CTAC}25 e 13,15% para SiTi_{CTAC}100. Considerando um maior percentual de TiO₂ na amostra SiTi_{CTAC}25 é aceitável que este catalisador seja mais eficiente na degradação do diuron do que o SiTi_{CTAC}100.

Com relação ao método de extração do surfactante, tanto o material calcinado como o material extraído (entradas 4 e 9) apresentaram a mesma atividade catalítica, o que está relacionado com as áreas superficiais similares apresentadas por ambos os materiais (Tabela 1, entradas 3 e 4).

Finalmente, verificou-se que a melhor atividade catalítica foi apresentada pelo material sintetizado a 25 °C, a mais baixa temperatura de síntese, o que é importante do ponto de vista econômico.

CONCLUSÕES

Os materiais sintetizados apresentaram maior atividade fotocatalítica para a degradação do diuron do que o catalisador comercial P-25. A adição do surfactante produziu materiais que apresentaram maior atividade catalítica do que aqueles sintetizados sem o surfactante. A atividade fotocatalítica estaria relacionada com o aumento de área superficial dos materiais, com os valores de *band gap* e, também, com o teor de TiO₂. A temperatura de síntese em que foram produzidos os melhores catalisadores é de 25 °C.

MATERIAL SUPLEMENTAR

O material suplementar, disponível gratuitamente em <http://quimicanova.s bq.org.br>, em formato PDF, contém as micrografias da microscopia eletrônica de varredura e os difratogramas de raios X dos materiais.

AGRADECIMENTOS

À Capes (processo 1609/06), ao CNPq (processo 477975/2008-9) e à FAPERGS (processo 07/0127-6) pelo apoio financeiro. A. A. Bernardes agradece à CAPES pela bolsa de mestrado e M. C. S. Bulhosa agradece ao CNPq pela bolsa IC.

REFERÊNCIAS

- Giacomazzi, S.; Cochet, N.; *Chemosphere* **2004**, *56*, 1021.
- Sakkas, V. A.; Albanis, T.; *Appl. Catal., B* **2003**, *46*, 175; Marmitt, S.; Pirota, L. V.; Stulp, S.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 384; Melo, S. A. S.; Trovo, A. G.; Bautitz, I. R.; Nogueira, R. F. P.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 188; Vianna, V. B.; Torres, A. R.; Azevedo, E. B.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1353; Tiburtius, E. R. L.; Peralta-Zamora, P.; Emmel, A.; Leal, E. S.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 61; Cabrera, L. C.; Caldas, S. S.; Rodrigues, S.; Bianchini, A.; Duarte, F. A.; Primel, E. G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 2347.
- Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A.; *Prog. Solid-State Chem.* **2004**, *32*, 33.

4. Gálvez, J. B.; Rodríguez, S. M.; Gasca, C. A. E.; Bandala, E. R.; Gelover, S.; Leal, T. Em *Eliminación De Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea*; Blesa, M. A., ed.; Cyted: La Plata, 2001, cap. 3; Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 69; Cervantes, T. N. M.; Zaia, D. A. M.; de Santana, H.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 2423; Mendes, G.; Bellato, C. R.; Marques, J. D.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1471; Mourão, H. A. J. L.; Mendonça, V. R.; Malautti, A. R.; Ribeiro, C.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 2181; da Cruz, L. H.; Henning, F. G.; dos Santos, A. B.; Peralta-Zamora, P.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1270.
5. Belessi, V.; Lambropoulou, D.; Konstantinou, I.; Katsoulidis, A.; Pomonis, P.; Petridis, D.; Albanis, T. A.; *Appl. Catal., B* **2007**, *73*, 292.
6. Carrier, M.; Guillard, C.; Besson, M.; Bordes, C.; Chermette, H.; *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6365; Bamba, D.; Atheba, P.; Robert, D.; Trokourey, A.; Dongui, B.; *Environ. Chem. Lett.* **2008**, *6*, 163.
7. Prestes, T. H.; Gibbon, D. O.; Lansarin, M. A.; Moro, C. C.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 798.
8. Macounavá, K.; Krýsová, H.; Ludvík, J.; Jirkovský, J.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2003**, *156*, 273; Katsumata, H.; Sada, M.; Nakaoka, Y.; Kaneco, S.; Suzuki, T.; Ohta, K.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *171*, 1081; Boulkamh, A.; Sehili, T.; Boule, P.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, *143*, 191; Parra, S.; Olivero, J.; Pulgarin, C.; *Appl. Catal., B* **2002**, *36*, 75.
9. Zhang, X.; Yang, H.; Zhang, F.; Chan, K.; *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 2231.
10. Luo, L.; Cooper, A. T.; Fan, M.; *J. Hazard. Mater.* **2008**, *161*, 175.
11. Herrmann, J. M.; Tahiri, H.; Ait-Ichou, Y.; Lassaletta, G.; González-Elipe, A. R.; Fernández, A.; *Appl. Catal., B* **1997**, *13*, 219.
12. Petkowicz, D. I.; Brambilla, R.; Radtke, C.; Silva, C. D. S.; Rocha, Z. N.; Pergher, S. B. C.; Santos, J. H. Z.; *Appl. Catal., A* **2009**, *357*, 125.
13. Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; *Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol Gel Processing*, Academic Press: San Diego, 1990; Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 171.
14. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T.; *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
15. Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B.; *Catal. Today* **1998**, *41*, 207.
16. Lukác, J.; Klementová, M.; Bezdzicka, P.; Bakardjieva, S.; Subrt, J.; Sztatmary, L.; Bastl, Z.; Jirkovsky, J.; *Appl. Catal., B* **2007**, *74*, 83.
17. Aramendia, M. A.; Colmenares, J. C.; López-Fernandez, S.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Urbano, F. J.; *Catal. Today* **2007**, *129*, 102.
18. Adán, C.; Martínez-Arias, A.; Fernández-García, M.; Bahamonde, A.; *Appl. Catal., B* **2007**, *76*, 395.
19. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 7ª ed., LTC Editora SA: Rio de Janeiro, 2006.
20. Dutoit, D. C. M.; Schneider, M.; Baiker, A.; *J. Catal.* **1995**, *153*, 165; Jung, W. Y.; Baek, S. H.; Park, S. S.; Lee, G. D.; Jeong, E. D.; *React. Kinet. Catal. Lett.* **2007**, *91*, 233.
21. Zanella, R.; Primel, E. G.; Gonçalves, F. F.; Martins, M. L.; Adaime, M. D.; Marchesan, E.; Machado, S. L. O.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 987; Peñuela, G. A.; Barceló, D.; *J. Chromatogr., A* **1998**, *823*, 81.

MATERIAIS SiO_2 - TiO_2 PARA A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE DIURON

Arthur Alaím Bernardes, Maria Carolina S. Bulhosa, Fábio Ferreira Gonçalves, Marcelo G. Montes D'Oca e Silvana I. Wolke*

Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Av. Itália, km 8, 96201-900 Rio Grande - RS, Brasil

João Henrique Z. dos Santos

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CP 15003, 91501-970 Porto Alegre - RS, Brasil

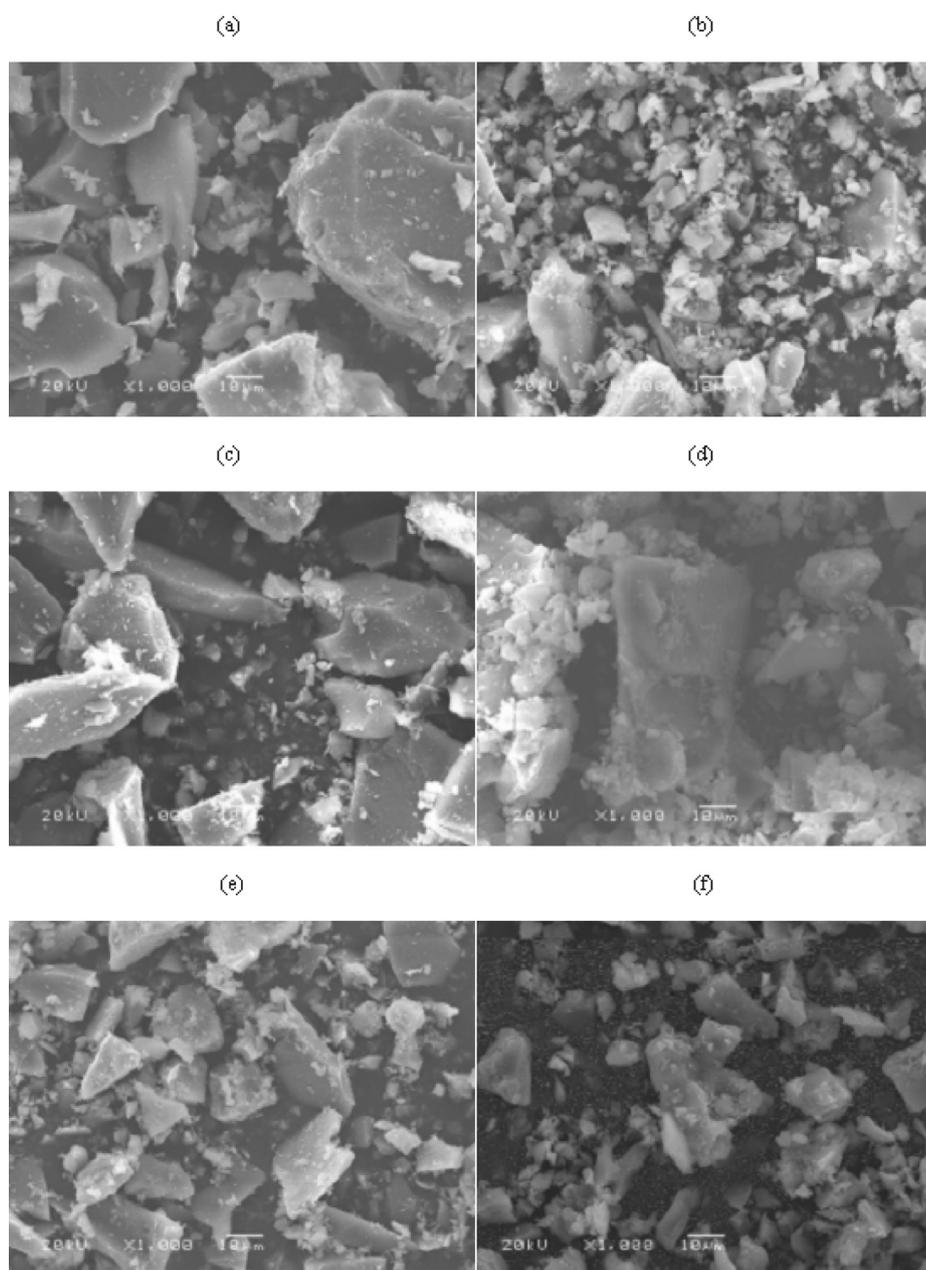


Figura 1S. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura: Ampliação 1000x, 20kV a) SiTi_{25} b) $\text{SiTi}_{\text{CTAC}25}$ c) SiTi_{50} d) $\text{SiTi}_{\text{CTAC}50}$ e) SiTi_{100} f) $\text{SiTi}_{\text{CTAC}100}$.

*e-mail: silvana.wolke@ufrgs.br

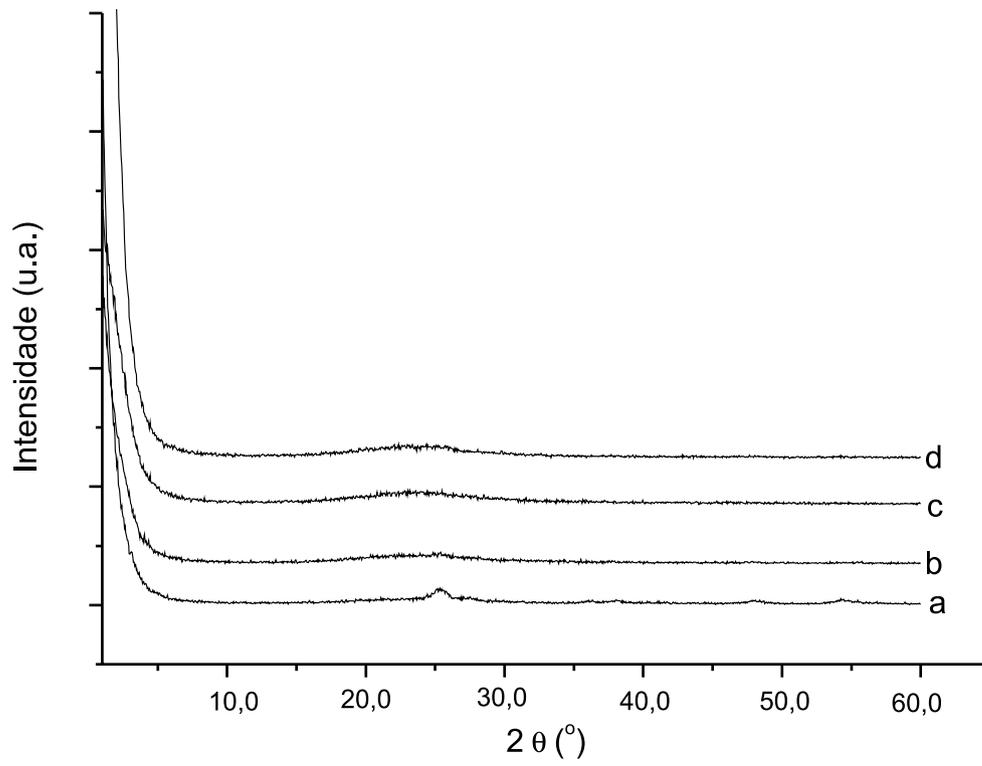


Figura 2S. Difratomogramas de Raios X dos materiais: a) SiTi_{25} ; b) $\text{SiTi}_{\text{CTAC}25}$; c) $\text{SiTi}_{\text{CTAC}50}$; d) $\text{SiTi}_{\text{CTAC}100}$