



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Síntese de fotocatalisadores baseados em óxidos de ferro e dióxido de titânio para aplicação em fotodegradação de Basagran®

CRISTIAN SERGIO BRAGA



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Síntese de fotocatalisadores baseados em óxidos de ferro e dióxido de titânio para aplicação em fotodegradação de Basagran®

CRISTIAN SERGIO BRAGA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador(a): Reinaldo Aparecido Bariccatti

Toledo – PR, 2019

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Braga, Cristian Sergio

Síntese de fotocatalisadores baseados em óxidos de ferro e dióxido de titânio para aplicação em fotodegradação de Basagran® / Cristian Sergio Braga; orientador(a), Reinaldo Aparecido Bariccatti, 2019.

79 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.

1. fotodegradação. 2. Processos Oxidativos Avançados. 3. Óxidos de ferro. I. Bariccatti, Reinaldo Aparecido. II. Título.

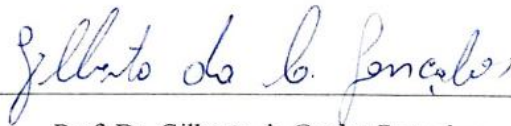
CRISTIAN SERGIO BRAGA

Síntese de fotocatalisadores baseados em óxidos de ferro e dióxido de titânio para aplicação em fotodegradação de Basagran®

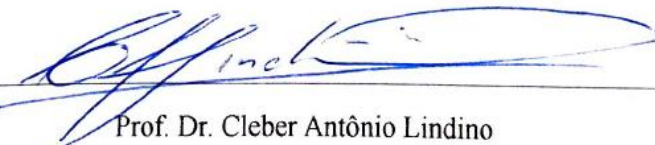
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química, linha de pesquisa Química Analítica e Ambiental (QAA), APROVADO pela seguinte banca examinadora:



Orientador – Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti



Prof. Dr. Gilberto da Cunha Gonçalves



Prof. Dr. Cleber Antônio Lindino

Toledo, 27 de março de 2019

Aos meu pais Celio Goulart Braga e Benedita Eunice Braga que com muita dedicação nunca mediram esforços para dar a melhor educação possível à todos os filhos ensinando-nos a nunca desistir dos nossos sonhos.

Dedico

Agradecimentos

A Deus está comigo durante toda da minha vida.

Aos meus pais, irmãos e familiares que incentivaram e me ajudaram a concretizar mais essa etapa, em especial aos meus pais Celio e Benedita.

A minha namorada Rosana Breda Moura que sempre me incentivou e esteve comigo em todas as etapas desse trabalho.

A Pró-Reitoria de Administração e Finanças da Unioeste – PRAF, onde trabalhei e tive todo apoio quando precisei, em especial as servidoras Erosania Lisbôa e Silvia Inês Idalgo, que prontamente me incentivaram e auxiliaram com a flexibilidade dos horários para que eu pudesse cursar o mestrado e a todos que comigo trabalharam na Diretoria Administrativa e que me deram total suporte.

A Companhia de Engenharia de Transporte e Trânsito de Cascavel – CETTRANS por também proporcionar horário flexível no trabalho para a realização do curso.

Ao Profº Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti pela orientação.

Aos acadêmicos do Programa de Pós-graduação em Química da Unioeste, com quem dividi bancada nos laboratórios.

A todo o corpo docente do Programa de Pós-graduação em Química da Unioeste.

Ao CNPq pelo incentivo financeiro.

E a todos os envolvidos nesse trabalho.

Meus agradecimentos

Síntese de fotocatalisadores baseados em óxidos de ferro e dióxido de titânio para aplicação em fotodegradação de Basagran®.

Cristian Sergio Braga

RESUMO

Palavras chave: fotodegradação, Processos Oxidativos Avançados, óxidos de ferro

A contaminação por agrotóxico tem sido abordada com certa frequência nos últimos anos, é cada vez maior o número de trabalhos apresentando contaminações por agrotóxicos em diversas matrizes. O Basagran® é um herbicida pós-emergente classificado pela fabricante como altamente tóxico, persistente e móvel no ambiente, podendo ocasionar contaminações no local de uso ou ser carregado, contaminando todo o percurso enquanto ativo. Sabendo dos problemas que podem ser causados pelo herbicida o trabalho buscou sintetizar possíveis fotocatalisadores baseados em óxidos de ferro e dióxido de titânio e testar a funcionalidade desses fotocatalisadores na degradação do princípio ativo do agrotóxico Basagran® em um fotorreator de radiação UV que simula o espectro solar. Para isso foram utilizados óxidos de ferro II, III (Fe_3O_4), o óxido de ferro III (Fe_2O_3) e o dióxido de titânio (TiO_2), este último derivado de síntese a partir do Isopropóxido de titânio. Foram realizados testes com cinco possíveis fotocatalisadores, sendo esses Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ tratado a $360\text{ }^\circ\text{C}$, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ tratado a $360\text{ }^\circ\text{C}$. A partícula que apresentou melhor eficiência foi a de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ tratado a $360\text{ }^\circ\text{C}$, que em 120 minutos levou a concentração do agrotóxico de $1,3 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ para $6,4 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ degradando o agrotóxico em 51 % com cinética de degradação de $k=0,0058\text{ min}^{-1}$ mostrando-se um processo eficiente. A pesquisa demonstrou que ao menos uma das partículas sintetizadas funciona como fotocatalisadora e além disso, a recuperação do fotocatalisador ao final do processo é facilitada, uma vez que a decantação do óxido de ferro rápida e proporciona sua recuperação.

Synthesis of photocatalysts based on iron oxides and titanium dioxide for photodegradation application of Basagran®.

Cristian Sergio Braga

ABSTRACT

Key-words: photodegradation, Advanced Oxidative Processes, iron oxides

Contamination by agrochemicals has been approached with some frequency in the last years, the number of works presenting contaminations by pesticides in several matrices is increasing. Basagran® is a post-emergent herbicide classified by the manufacturer as highly toxic, persistent and mobile in the environment, which can cause contamination at the site of use or be carried, contaminating the whole course while active. Knowing the problems that can be caused by the herbicide, the work sought to synthesize possible photocatalysts based on iron oxides and titanium dioxide and to test the functionality of these photocatalysts in the degradation of the active principle of the Basagran® agrotoxic in a photoreactor of UV radiation that simulates the solar spectrum. Iron oxides II, III (Fe_3O_4), iron oxide III (Fe_2O_3) and titanium dioxide (TiO_2), the latter derived from the synthesis of titanium isopropoxide, were used for this purpose. Tests were performed with five possible photocatalysts, being these Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ treated at $360\text{ }^\circ\text{C}$, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ treated at $360\text{ }^\circ\text{C}$. The particle that presented the best efficiency was that of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ treated at $360\text{ }^\circ\text{C}$, which in 120 minutes took the concentration of the pesticide from $1.3 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ to $6.4 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ degrading the pesticide in 51 % with degradation kinetics of $k = 0.0058\text{ min}^{-1}$ showing an efficient process. The research has demonstrated that at least one of the synthesized particles functions as a photocatalyst and further, the recovery of the photocatalyst at the end of the process is facilitated, since the decanting of the fast iron oxide and provides for its recovery.

SUMÁRIO

RESUMO.....	7
ABSTRACT	8
SUMÁRIO.....	9
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE ABREVIACÕES.....	14
INTRODUÇÃO	15
OBJETIVOS	17
OBJETIVO GERAL	17
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
CAPÍTULO 1 – REFERENCIAL TEÓRICO	18
1.1 AGRICULTURA NO BRASIL	18
1.2 OS AGROTÓXICOS.....	19
1.3 CONTAMINAÇÃO	20
1.4 MÉTODOS DE REMOÇÃO	21
1.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS).....	22
1.5.1 OXIDAÇÃO POR OZÔNIO, PERÓXIDO E RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA	24
1.5.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	25
1.5.3 FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA.....	27
1.5.4 PROCESSO FENTON E FOTO-FENTON.....	28
1.7 DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	34
1.8 ESTUDOS DE FOTODEGRADAÇÃO EM AGROTÓXICOS.....	35
1.9 BASAGRAN®.....	38
CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
2.1 REAGENTES	41
2.2 SÍNTESE DE Fe_3O_4/TiO_2	41
2.3 SÍNTESE DE Fe_2O_3/TiO_2	41
2.4 SÍNTESE DE TiO_2	42
2.5 MÉTODOS DE ANÁLISE E EQUIPAMENTOS	42
2.6 FOTODEGRADAÇÃO	43
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
3.1 DIFRAÇÃO DE RAIO X	46
3.1.2 ANÁLISE FTIR.....	49
3.1.3 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV.....	52

3.1.4 ANÁLISE DE FLUORECÊNCIA DE RAIOS POR REFLEXÃO TOTAL (TXRF)	54
3.1.4 ANÁLISE DSC	56
3.2 TESTES DE DEGRADAÇÃO DE BASAGRAN®	60
3.2.1 DEGRADAÇÃO DE BASAGRAN® COM Fe ₃ O ₄	60
3.2.2 DEGRADAÇÃO DE BASAGRAN® COM Fe ₃ O ₄ -TiO ₂	62
3.2.3 DEGRADAÇÃO DE BASAGRAN® COM Fe ₃ O ₄ -TiO ₂ TRATADO A 360 °C	63
3.2.4 DEGRADAÇÃO DE BASAGRAN® COM Fe ₂ O ₃	64
3.2.5 DEGRADAÇÃO DE BASAGRAN® COM Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ TRATADO A 360 °C	65
3.2.5.1 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE BASAGRAN® COM Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ TRATADO A 360 °C	68
CAPÍTULO 4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	71
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema representativo de <i>band gap</i> Fonte: De Andrade Pascoal, 2007. [42]	26
Figura 2: Célula unitária com empacotamento hexagonal da hematita. Fonte: Oliveira et.al. (2013) [60]	31
Figura 3: Estrutura cristalina da goethita com empacotamento octaédrico. Fonte: Oliveira et.al. (2013) [60]	32
Figura 4: Estrutura cristalina da magnetita. Fonte:Oliveira et.al. (2013) [60].....	32
Figura 5: a) infravermelho de 10 tipos de óxido de ferro; b) Aumento da região entre 1000 e 400 nm. Fonte: Cornell e Schwertmann, 2003.	33
Figura 6: Estrutura dos polimorfos de TiO ₂ . Fonte: Santos et. al. 2017 [42].....	34
Figura 7: Fórmula estrutural do princípio ativo do Basagran®. Fonte: Salman et. al. 2011. [82]	38
Figura 8: Esquema representativo do fotoreator. a) Caixa em MDF com interior escuro; b) lâmpada com emissão UV-A e UV-B, Osram Ultra-Vitalux 300w; c) Copo metálico para recirculação de ar frio; d) bequer com a solução de agrotóxico; e) mangueiras com circulação; f) banho termostático.	45
Figura 9: Difração de Raio-X de partículas: a) Fe ₃ O ₄ puro, b) Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ sintetizada	46
Figura 10: Difractogramas para: a) TiO ₂ ; b) Fe ₂ O ₃ e c) Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	48
Figura 11: a) Espectro FTIR de TiO ₂ , Fe ₃ O ₄ e Fe ₃ O ₄ -TiO ₂ , b) aumento na banda de 1300 a 1800 cm ⁻¹	50
Figura 12: Curvas FTIR de TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ e Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	52
Figura 13: MEV de Fe ₃ O ₄ Sigma Aldrich com aumento de 10mil e 60mil vezes	53
Figura 14: Imagem em MEV de Fe ₂ O ₃ com aumento de 50 mil e 10 mil vezes, respectivamente.	54
Figura 15: Concentração em mg g ⁻¹ de Ti (10) e Fe (14) na amostra de Fe ₃ O ₄ -TiO ₂	55
Figura 16: Concentração em mg g ⁻¹ de Ti (10) e Fe (14) na amostra de Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ tratada a 360 °C	55
Figura 17: DSC de: a) TiO ₂ ; b) Fe ₃ O ₄ e c) Fe ₃ O ₄ -TiO ₂	57
Figura 18: DSC de a) TiO ₂ ; b) Fe ₂ O ₃ e c) Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	59

Figura 19: Curva de absorção da Basagran®.	60
Figura 20: Absorção de Basagran com a partícula Fe_3O_4 puro.	61
Figura 21: Gráfico de absorção de Basagran® com $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$	62
Figura 22: Gráfico de absorção de Basagran® com $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ tratado a $360\text{ }^\circ\text{C}$..	63
Figura 23: Gráfico de absorção de Basagran com Fe_2O_3 puro.	64
Figura 24: Gráfico de absorção de Basagran® com $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ tratado a $360\text{ }^\circ\text{C}$..	65
Figura 25: Absorção com $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ tratado a $360\text{ }^\circ\text{C}$, ampliação entre 235 a 400nm.	66
Figura 26: Gráfico de concentração (mol L^{-1}) relação ao tempo (min).	68
Figura 27: Gráfico de $\ln (c_0/c)$, no qual o coeficiente angular é igual a constante cinética de degradação.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Pesticidas encontrados em água potável na literatura.....	21
Tabela 2: Sistemas mais comuns de POAs.....	24
Tabela 3: Potencial de Redução Padrão de oxidantes utilizados em POAs.....	27
Tabela 4: Tipos de óxidos de ferro.....	30
Tabela 5: Propriedades físico-químicas do princípio ativo Bentazona.....	39
Tabela 6: Elementos presentes na análise de TXRF.....	54
Tabela 7: Diminuição da concentração do princípio ativo do Basagran® em relação ao tempo de fotorreação e a porcentagem remanescente do agrotóxico.	67

LISTA DE ABREVIações

•OH - Radical hidroxila

ABRASCO - Associação Brasileira de Saúde Coletiva

ADAPAR - Agência da Defesa Agropecuária do Paraná

AMT- Amitrole

ATP - Adenosina trifosfato

ATR - Reflexão total atenuada

ATZ - Atrazina

BC - Banda de condução

BV - Banda de valência

CEPEA - Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada

DDT - Diclorodifeniltricloroetano

DRX - Difração de Raio x

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

ESALQ - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz

FTIR - Espectrofotômetro Infravermelho com Transformada de Fourier

IMZ - Imazosulfron

IPEF - Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais

KBr - Brometo de potássio

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NADPH - Fosfato de dinucleótido de nicotinamida e adenina

PIB - Produto Interno Bruto

POAS - Processos Oxidativos Avançados

ROS - Espécies reativas de oxigênio

TIP - Isopropóxido de titânio

TOC - Carbono Orgânico Total

USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

UV - Ultravioleta

INTRODUÇÃO

A agricultura é o principal alicerce para a população mundial, tendo em vista que praticamente todos alimentos necessários para a existência humana, direta ou indiretamente, provem do campo. Com o crescimento da agricultura e aprimoramento dos sistemas de produção, há aumento significativo na utilização de agrotóxicos. Se por um lado é um auxílio para o produtor, que agrega maior produtividade com custo reduzido, por outro é prejudicial, deixando-o exposto à toxicidade desses agrotóxicos e também depositando resíduos tóxicos no ambiente.

O aumento expressivo na produção agrícola no Brasil tem feito com que o uso de agrotóxicos cresça consideravelmente. Segundo Evgenidou e Fytianos, 2002, durante as décadas de 1990 e 2000, houve crescimento expressivo na utilização de agrotóxicos, demandado pela produção latifundiária. A Agência da Defesa Agropecuária do Paraná - ADAPAR, em relatórios sobre o volume de comercialização de agrotóxicos nos últimos cinco anos, mostram que de 2013 até 2015 houve crescimento no comércio de agrotóxicos no Paraná, de 93 mil toneladas para 100 mil toneladas respectivamente, porém houve também uma redução de aproximadamente 8 toneladas no comércio dos produtos nos anos seguintes (2016 e 2017). [1-2]

O excesso de agrotóxicos lançados nas grandes produções, contaminam o solo, além disso, devido ao escoamento superficial e à lixiviação, o material pode ser carregado, causando contaminação dos rios. Um agravante é a contaminação dos lençóis subterrâneos, que pode ocorrer quando os efluentes são lançados em grande quantidade. [1]

Em 2008, o Brasil ultrapassou os Estados Unidos em consumo de agrotóxicos na agricultura. O Dossiê da Associação Brasileira de Saúde Coletiva – ABRASCO, aponta que em 2011 foram comercializadas cerca de 936 mil toneladas de agrotóxicos, sendo que a maioria deles são herbicidas, representando 45% de todo agrotóxico comercializado. Em 2017, no Paraná essa porcentagem é maior, sendo de 60% de herbicidas justificada pela cultura de soja e milho transgênicos. [3-4]

Além da pulverização em excesso, existem também outras causas para a contaminação. Neto (2009) descreve que, além da contaminação de águas superficiais por agrotóxicos, o descarte inadequado de embalagens e a lavagem de embalagens e pulverizadores em locais impróprios tem importante participação como fontes de contaminação. [5]

O Basagran®, nome comercial do herbicida Bentazona, pode ser considerado como herbicida pós-emergente, sendo utilizado no Paraná, principalmente, em culturas de soja, milho e feijão. Além de sua toxicidade, segundo a BASF (2011), é um produto que apresenta persistência no ambiente e é altamente móvel, sendo facilmente deslocado pelo solo podendo atingir os níveis mais profundos de reservatórios de água. [6]

Dentre os processos de tratamento de resíduos que buscam diminuir as consequências causadas pelo uso de agrotóxicos, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) aparecem como alternativa para o tratamento de contaminantes orgânicos, sendo um dos mais promissores métodos de tratamento de resíduos, uma vez que as pesquisas têm mostrado que esse método realiza a mineralização dos resíduos, transformando o poluente em CO₂, água e sais inorgânicos inócuos. [7-8]

Os POAs são processos físico-químicos que, quando aplicados ao tratamento de efluentes, são capazes de produzir mudanças nas estruturas químicas dos contaminantes, podendo ser utilizados sem a presença de luz ou serem potencializados na presença dela. Quando se usa fonte de luz ocorre a fotodegradação, na qual a radiação eletromagnética auxilia na formação de radicais [•]OH aumentando os agentes oxidantes e melhorando o rendimento do processo. [9]

Nesse sentido, buscou-se realizar a síntese de fotocatalisadores baseados em óxidos de ferro II, III (magnetita) e óxido de ferro III (hematita e goethita) dopados com TiO₂, avaliando a atividade catalítica das partículas para aplicação na fotodegradação do efluente Basagran®, por meio da fotocatalise utilizando onda eletromagnética na região do UV-A e UV-B.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo avaliar a funcionalidade de partículas fotocatalisadoras sintetizadas a partir de óxidos de ferro e dióxido de titânio na degradação de Basagran por meio de processos oxidativos avançados.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a síntese de fotocatalisadores baseados em óxidos de ferro II, III (magnetita) e óxido de ferro III (hematita e goethita) dopados com TiO_2 .
- Caracterizar as partículas sintetizadas.
- Avaliar a atividade catalítica das partículas para aplicação na fotodegradação do efluente Basagran®, por meio de fotocatalise utilizando onda eletromagnética na região do UV A e B, como meio de remediação para fontes de água contaminada com o herbicida.
- Avaliar a cinética e a viabilidade dos processos na degradação do composto.

CAPÍTULO 1 – REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 AGRICULTURA NO BRASIL

A agricultura é responsável por grande aporte na economia nacional, tendo grande influência no Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro. A produção de grãos tem grande reflexo no setor de exportação brasileiro, sendo que a maior parte da produção exportada é enviada à China. Segundo o Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (CEPEA), a agricultura representou 22,53% do PIB no ano de 2013 e de 23,5% em 2017, o que demonstra seu contínuo crescimento. [10-11]

Esse crescimento decorre do aumento nas áreas de plantio e pelo avanço tecnológico nos diversos polos produtivos pelo país, sendo a produção de grãos a maior delas. O Brasil é um dos maiores produtores de grãos junto com Estados Unidos e China, sendo os principais responsáveis pela produção dessas culturas. Dados de projeção do agronegócio estimam que a produção de grãos no Brasil deve aumentar em 23% até 2021 aumentando a área em 9,5%, podendo disputar a liderança com os Estados Unidos [10, 12].

Os avanços tecnológicos que fizeram com que a produção aumentasse expressivamente, levantam algumas questões sobre as consequências que estes podem causar ao meio ambiente. Essas tecnologias, tais como a produção de transgênicos, mecanização da produção, aumento no uso de pesticidas e fertilizantes, devem ser observadas no que tange aos danos ao meio ambiente, uma vez que esses métodos são amplamente utilizados hoje em dia. [10-11]

A grande produção, se por um lado é necessária para alimentação mundial, por outro lado provoca danos ao meio ambiente. Nesse cenário, a produção agrícola, principalmente a produção de cereais, apenas torna-se competitiva em nível mercadológico quando empregado alto índice tecnológico. Essa metodologia reduz os custos finais da produção, porém, atrelado a isso, está o crescimento no uso de agrotóxicos. [13]

Os agrotóxicos têm grande participação nos avanços da produção agrícola. Com a utilização deles, a produção foi facilitada aumentando a produtividade e o lucro. Com o uso difundido para várias espécies de pragas, a utilização de pesticidas acontece hoje em larga escala, afetando o solo, a água e até o ar. Dos tipos de agrotóxicos, os herbicidas são os mais utilizados e um dos mais encontrados em águas superficiais e profundas pelo mundo.

1.2 OS AGROTÓXICOS

Os pesticidas são comumente conhecidos como substâncias que são usadas para eliminação de pragas de forma geral. Dentro dessa classe, as substâncias utilizadas para conter as pragas na agricultura, são chamados de defensivos agrícolas ou agrotóxicos, segundo a Norma Regulamentadora Rural 5 (NRR 5) de 2008. [14-15]

O Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais-IPEF, classifica como agrotóxicos todo composto químico utilizado para conter, prevenir ou repelir, qualquer tipo de vida animal ou vegetal, agente patogênico que seja nocivo às plantas, animais úteis e aos seres humanos. Os pesticidas ainda podem ser classificados, segundo a USEPA, quanto ao tipo de praga que eliminam, como acaricidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas, moluscicidas, nematicidas e rodenticidas. [15-16]

O aumento da produção agrícola fez crescer o uso dos agrotóxicos no Brasil. Em 2014, um levantamento feito por Spadotto mostrou que no Brasil o uso de agrotóxicos ficou acima de 150 mil toneladas de princípio ativo. O levantamento revela que houve um crescimento de 400% no uso de agrotóxicos, enquanto a produção agrícola, nesse mesmo período teve aumento de 80%. Isso mostra claramente que houve crescimento agudo no uso de agrotóxico na produção brasileira. [17]

Esse crescimento teve o aporte do cultivo de culturas transgênicas, tendo em vista o grande volume de herbicidas utilizado nessas culturas. Um estudo de Benbrook, 2012, mostrou que entre 1996 e 2011 o cultivo de culturas geneticamente modificadas ocasionou aumento de 183.000 toneladas de agrotóxicos. O uso de glifosato nas culturas transgênicas também saltou de 2500 para 30.000 toneladas entre os anos de 1995 a 2002. [18]

No Brasil, no ano de 2014, quando a utilização de agrotóxicos teve um nível elevado, observou-se que as culturas geneticamente modificadas alcançaram 42,2 milhões de hectares de aumento no plantio enquanto em 2003 as áreas com plantio dessas culturas transgênicas eram próximas a 3 milhões de hectares. [19]

A utilização em massa de agentes pesticidas tem trazido uma série de problemas em relação ao meio ambiente e saúde pública, pois quando pulverizados no meio ambiente em excesso, dispersam-se contaminando solo, ar, água e alimentos. Estudos apontam que a utilização de produtos contaminados tem causado uma série de problemas à saúde pública. [20-21]

1.3 CONTAMINAÇÃO

A produção agrícola, desde seu início, desenvolveu-se suportada pelo uso de agrotóxicos, no início o uso era moderado, porém, com a evolução nos sistemas de cultivos o uso de pesticidas foi aumentando ano após ano, uma vez que melhoravam a produtividade com um menor custo de produção.

O Brasil, a partir da década de 1970, impulsionado por políticas de estímulo de crédito agrícola, que impulsionaram o crescimento de várias culturas, aparece como um dos grandes consumidores mundiais de agrotóxicos. Na atualidade, é o país que mais consome agrotóxicos no mundo, tendo ultrapassado os Estados Unidos nesses últimos anos. Um dos vetores desse aumento se deu pelo grande crescimento na produção de produtos geneticamente modificados, como soja, milho e algodão, monoculturas amplamente produzidas no Brasil. [19,22].

O consumo acelerado de agrotóxicos cresceu num ritmo maior que o preparo dos agricultores para utilização desses compostos, sendo um dos principais fatores para a contaminação ambiental, juntamente com a falta de uma política de fiscalização, controle e acompanhamento técnico mais efetivo, como mostra o estudo de Souza (2016), no qual foi realizado um estudo da percepção dos agricultores quanto ao uso de pesticidas. O estudo apontou uma série de problemas relacionados ao uso de agrotóxicos, expondo a falta de conhecimento dos agricultores dos cuidados necessários para o manuseio de produtos químicos bem como as normas e condutas para uso de tais produtos. [23]

Os compostos, quando lançados em excesso, geram a contaminação de alimentos, do solo e possivelmente a contaminação de águas subterrâneas com o passar do tempo. Vários estudos já apontam contaminação de águas superficiais e subterrâneas por compostos ativos de pesticidas, como aponta a Tabela 1. [20]

Tabela 1: Pesticidas encontrados em água potável na literatura

Matriz	Pesticida	Local	Referencia
Água de Rio	Dietilatrazina Simazina Terbutilazina	Espanha	Ricart et al., 2010 [24]
Poços de águas subterrâneas	Diuron	Espanha	Teijon et al., 2010 [25]
Poço de água subterrânea	Atrazina Carbofurano Alaclor	EUA	Bushway, 1992 [26]
Água superficial de lago	Clorpirifós Prometrina Fluometuron	Grécia	Papadakis, 2015 [27]
Poço de água subterrânea	Tebuthiuron	Brasil	Gomes; Spadotto; Lanchotte, 2001 [28]
Água de Rios	Atrazina Malathion Clorpirifós Diazinon Carbaril	EUA	Stone; Gilliom; Ryberg, 2014 [29]
Águas pluviais	Diuron	Austrália	Rippy et al., 2017 [30]
Água de lago	Atrazina	EUA	Guo et al., 2016 [31]

São dados de pesquisas, como esses levantados, que remontam a necessidade de buscar alternativas para o tratamento de água e também de outras matrizes com relação a contaminação com agrotóxicos.

1.4 MÉTODOS DE REMOÇÃO

Com a necessidade de realizar a remoção das substâncias recalcitrantes e tóxicas que permanecem na água, a humanidade desenvolveu variados métodos que

conseguem remover as impurezas, tornando a água limpa novamente. A maioria desses métodos realizam a remoção do agente contaminante do meio aquoso, caracterizando uma mudança de fase, ou seja, o agente contaminante não é eliminado, ele é removido da água e passa para outro estado físico tendo que sofrer um outro processo para sua eliminação.

A adsorção, por exemplo, é um excelente método para remoção de agentes contaminantes de água. A Adsorção é um fenômeno físico químico no qual as partículas em uma fase líquida ou gasosa é transferido para uma fase sólida, por meio da adesão dessas partículas na superfície do material sólido. A parte na qual se encontram as partículas antes de adsorvidas é chamada de adsorvato enquanto o material sólido é conhecido como adsorvente. [32]

Os compostos ficam retidos na superfície sólida pela ação de diversas forças químicas, tais como ligações de hidrogênio, interação dipolo-dipolo e interações de Van der Waals. Existem, basicamente, dois tipos de adsorção, sendo a adsorção física, provocada pelas forças de Van der Waals e a adsorção química. Esta última possui intensidade mais forte de ligação, podendo ocorrer algumas trocas de elétrons entre adsorvente e adsorvato. [32]

A literatura relata diversos trabalhos nessa área para remoção dos mais variados tipos de substâncias, que já são estudados há bastante tempo. Um exemplo é Gupta et. al. (2006), que realizaram adsorção de 2,4-D e carbofurano utilizando resíduos da indústria de aço e fertilizantes. As amostras recebidas das indústrias na forma de grânulos foram tratadas pelos pesquisadores para que pudessem ser utilizados como adsorventes. [33]

Apesar de ser um processo efetivo, a adsorção realiza o tratamento por meio de mudança de fase, necessitando de um tratamento no adsorvato para eliminar totalmente os contaminantes. É nesse sentido que os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se apresentam como promissores, pois realizam o tratamento com a oxidação dos contaminantes, transformando-os em moléculas menores e inertes.

1.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)

Os POAs são classificados como processos físico-químicos. Esses processos vêm sendo amplamente estudados para utilização para o tratamento de efluentes, pois são capazes de produzir mudanças nas estruturas químicas dos resíduos,

tornando-os menos nocivos ou até mesmo inertes. Nesse caso ocorre a mineralização do resíduo, na qual o resíduo é totalmente eliminado, evitando o sistema de troca de fase, como ocorre em muitos processos utilizados para tratamento hoje em dia. [8,34,35]

Nas oxidações químicas, elétrons são removidos de uma substância, deixando-a em um estado de oxidação maior. Os POAs têm por característica a formação de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), espécies altamente reativas, com alto poder de oxidação. São pouco seletivos e com cinética de reação rápida, capaz de tornarem o processo mais eficiente. [36]

As reações dos POAs podem liberar os radicais hidroxila pela utilização de fortes agentes oxidantes, como peróxido de oxigênio (H_2O_2) e ozônio (O_3); por metais semicondutores como dióxido de titânio (TiO_2) e Óxido de Zinco (ZnO) e também por radiação. Após a liberação do radical $\bullet\text{OH}$, esses processos são capazes de degradar compostos, tanto em fase líquida quanto em fase gasosa, nas quais os produtos finais após várias reações intermediárias são sais inorgânicos, água e dióxido de carbono. [35,37]

Segundo Teixeira e Jardim (2004), os radicais $\bullet\text{OH}$ podem ser formados por diversos processos, sendo ainda que esses podem ser classificados de duas maneiras: processos homogêneos e processo heterogêneos. O que difere os processos é a presença de catalisadores ou a ausência deles no meio reacional na forma sólida. Além disso, é possível que os processos sejam irradiados (fotocatálise). [35]

Os processos, para serem efetivos, não podem sofrer interferências durante a reação, dependendo de seu efluente. Os fatores que podem causar essas interferências são: pH do efluente, absorvância de UV de fundo, estrutura química dos contaminantes orgânicos, concentração do efluente, sequestradores de radicais livres, instabilidade da solução, cor, turbidez. Ainda existem outros parâmetros que afetam a eficiência do processo e são derivados das condições operacionais como: temperatura, tipo de dosagem do oxidante, comprimento e intensidade da onda radiante, adição de catalisador, tempo de retenção, modo de operação e transmissividade da luz. [36-37-38]

Na Tabela 2 estão descritos os sistemas homogêneos e heterogêneos mais comumente utilizados nos processos de descontaminação de efluentes por POAs. Neste trabalho foram feitos levantamentos dos principais processos utilizados, bem

como os processos que estarão envolvidos diretamente em nossa pesquisa tais como a fotocatalise heterogênea, processo Fenton e foto-Fenton e ainda será abordado o processo Fenton heterogêneo, que utiliza óxidos de ferro, tal qual essa pesquisa. [38-39]

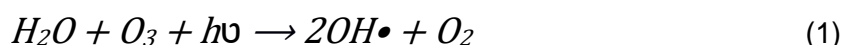
Tabela 2: Sistemas mais comuns de POAs.

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Irradiados	Não Irradiados	Irradiados	Não Irradiados
O ₃ /UV			
H ₂ O ₂ /UV			
Feixe de Elétrons	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /O ₂ /UV	Eletro-Fenton
US	O ₃ /OH ⁻	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	
H ₂ O ₂ /US	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ - Fenton		
UV/US			

Fonte: HUANG, DONG e TANG 1993. Adaptada. [39]

1.5.1 OXIDAÇÃO POR OZÔNIO, PERÓXIDO E RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

As reações de POAs utilizando ozônio e UV iniciam-se pela fotólise do ozônio. Essas reações necessitam de controle de pH por volta de 10, que levam a formação de radical hidroxila, seguindo as reações 1 e 2.



Analogamente a esta reação, o processo com H₂O₂ e UV também leva a formação de radicais hidroxila pela quebra da molécula de peróxido diante da fotólise (equação 3), gerando 2 grupos hidroxil fortemente reativos e não seletivos. Ao contrário da anterior, essa reação não é dependente do pH para absorção do peróxido. [40]



Quando se unem os três processos, há um incremento na eficiência no processo de oxidação de espécies. A desvantagem deste método é o custo elevado em comparação às outras duas anteriores. Nesse processo, as duas reações anteriores são realizadas de forma sucessiva, aumentando a formação de radical hidroxila. Na literatura, há casos de remoção próximo ao 100%, como Shu (2005) ao realizar degradação de efluente de indústria têxtil, verificou a remoção de 90% dos poluentes de sua amostra e uma remoção no carbono orgânico total (TOC) de 80%, que demonstra a sua efetiva degradação. [40]

1.5.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Na fotocatalise heterogênea, os catalisadores são sólidos, geralmente semicondutores e reagem por meio de adsorção. O semicondutor mais utilizado é o TiO_2 , embora outros também realizem a reação, como: ZnO, CdS, ZnS, Fe_2O_3 . Semicondutores agem como fotocatalisadores para os processos de oxidação e redução, tendo em vista suas estruturas eletrônicas, que possuem banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia. Na banda de valência, os elétrons não se movimentam livremente e a energia da banda é menor, já na banda de condução, os elétrons possuem movimentos livres e a energia é alta e entre as duas regiões existe a região do *band gap*. [36, 39, 41]

O processo baseia-se na excitação eletrônica de óxidos semicondutores, quando um fotocatalisador é irradiado, um elétron é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando uma lacuna (h^+) na banda de valência. Esse processo acontece quando a energia do fóton é maior ou igual à energia do *band gap*, que é a mínima energia exigida para promoção de um elétron de uma banda de menor energia (BV) para uma de maior energia (BC). O processo pode ser representado pelo esquema de *band gap* representado na Figura 1. [42]

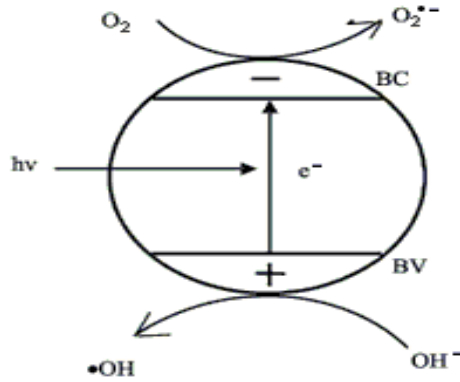
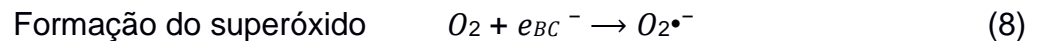
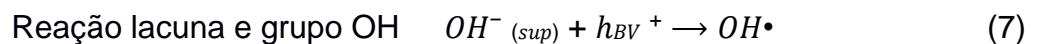
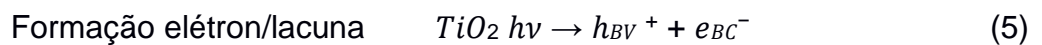


Figura 1: Esquema representativo de *band gap* Fonte: De Andrade Pascoal, 2007. [42]

Após a transferência dos elétrons para a BC, estes são responsáveis por reações de redução que são intermediárias à produção de hidrogênio e outras espécies oxidantes.

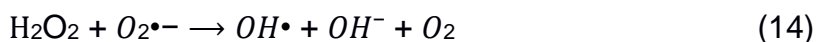
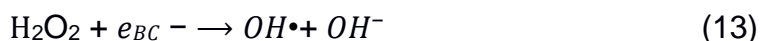
Em contrapartida, as lacunas deixadas na BV pelo elétron promovido, possuem potenciais positivos, entre +1,0 e 3,5 V, potencial suficiente para gerar radicais hidroxila HO• a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, o que permite a oxidação de grande quantidade de moléculas orgânicas. O mecanismo de reação é mostrado nas equações de 5 a 14. Nessas equações $h\nu$ representa um fóton, BV é a banda de valência e BC a banda de condução, o par elétron lacuna é representado por (e_{BC}^-/h_{BV}^+) , OH• é o radical hidroxila e $O_2^{\bullet-}$ o radical superóxido. [43]



Formação do peróxido de Hidrogênio



Formação de radical hidroxila pela quebra do peróxido



Na fotocatalise, para um semicondutor ser considerado eficiente, ele deve ser fotoativo, preferencialmente na região do visível ou UV próximos a essa região, ser inerte química e biologicamente, ser fotoestável, ter custo relativamente baixo e, principalmente, que o potencial redox para evolução de oxigênio e hidrogênio da água à espécies reativas de oxigênio, ao exemplo de radicais hidroxila, deve estar dentro do *band gap* do semicondutor. [37,43]

1.5.3 FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA

A fotocatalise homogênea, diferentemente da heterogênea, ocorre em sistema de apenas uma fase, geralmente líquida, entre a substância a ser degradada e o fotocatalisador, que pode ser H₂O₂ ou O₃. Matos et. al. (2003) classifica o H₂O₂ como um dos mais versáteis oxidantes, pois quando oxidado libera o radical •OH com reatividade superior à do cloro ou dióxido de cloro, sendo inferior somente ao flúor como pode ser observado na Tabela 3 para Potencial de Redução Padrão de oxidantes utilizados em POAs. [42, 44-45]

Tabela 3: Potencial de Redução Padrão de oxidantes utilizados em POAs.

Espécie	Potencial (V)
flúor	3,03
radical hidroxila	2,80
ozônio	2,07
peróxido de hidrogênio	1,78
dióxido de cloro	1,57
cloro	1,36

Fonte: Huang, Dong e Tang,1993. Adaptada. [39]

A reação do peróxido de hidrogênio com a luz UV provoca a quebra de sua molécula, gerando dois radicais $\bullet\text{OH}$, que é o responsável pela oxidação de resíduos, gerando compostos mais simples e menos nocivos. Nas equações 15 e 16, estão representadas as reações de H_2O_2 com compostos orgânicos, sendo "R" a representação de um composto orgânico qualquer. [46-47-48]

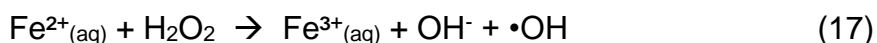


Outra finalidade da radiação é na desinfecção da água. Teixeira e Jardim, 2004, denotam que em comprimentos de onda de 250 nm, apesar de não remover substâncias orgânicas da água, o processo é eficiente para desinfecção. [35]

Apesar da maioria dos estudos acontecerem na utilização de radiação UV aliada à agente oxidante para a degradação de poluentes, a irradiação de UV sozinha também é capaz de destruir as partículas dos poluidores. Esse processo é conhecido por foto dissociação direta, no qual a fotólise é responsável pela quebra da molécula do poluente.

1.5.4 PROCESSO FENTON E FOTO-FENTON

O processo Fenton foi relatado pela primeira vez em 1894 pelo pesquisador H. J. Fenton, que cedeu seu nome ao processo anos mais tarde. Fenton descreveu o poder de oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio. A formação de radical hidroxila ($\text{OH}\bullet$) produzido pelo peróxido ocorre quando da adição de Fe (II). [46]

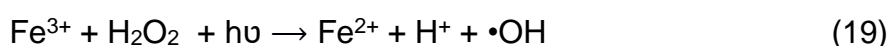
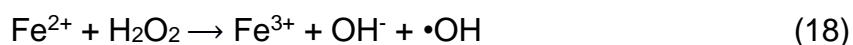


O processo Fenton é bastante simples e isso faz com que esse processo seja um dos mais aplicados para tratamentos contaminantes e substâncias recalcitrantes em diversos efluentes. No entanto, com a geração de radical $\bullet\text{OH}$ em excesso, este pode oxidar o íon Fe^{2+} , limitando a reação entre o radical e o contaminante. [49-50]

Apesar de simples e eficiente, o processo Fenton tem, pelo menos, duas desvantagens que são conhecidas, sendo o excesso de produção de Fe^{3+} e reação mais lenta do peróxido com Fe^{3+} na ausência de radiação. [50]

A melhora no tratamento de contaminantes foi percebida com implantação do processo foto-Fenton. O processo é análogo ao Fenton, porém utiliza radiação da luz UV ou luz solar. A reação de oxidação de compostos orgânicos em radiação UV foi percebida quando, na presença de íons férrico em meio ácido, acontecia a geração de radicais •OH a partir da transferência eletrônica iniciada pela radiação. [47,51]

Com espécies de Fe(III) também pode acontecer geração de radicais •OH a partir da fotólise, nesse caso, quando há radiação das espécies de Fe(III), que em meio aquoso apresentam-se, geralmente, como aquo-complexos, um elétron é promovido de um orbital do ligante para um orbital do metal, que resulta na redução de Fe(III) para Fe(II), oxidando o ligante e como consequência, forma o radical •OH. [51].



As melhores condições apresentadas para a reação de foto-Fenton ocorreram quando a radiação UV foi maior que 300nm numa faixa de pH controlada e ácida, geralmente na faixa de 2,5 a 3 na qual apresenta os melhores resultados de degradação e de mineralização. [49]

O processo Fenton heterogêneo também está em evidência nos estudos de processos oxidativos avançados. O precursor inicial desse processo é diferente de um sal ferroso, podendo ser um óxido de ferro. Podendo se trabalhar em uma faixa de pH neutro, este processo dispensa etapas de acidificação ou neutralização do efluente, evitando dessa forma a formação de lodo, que é um limitante do processo Fenton. O mecanismo de decomposição desse processo ainda não foi estabelecido com precisão. [52-53]

Diversos tipos de óxidos têm sido estudados para a realização desse processo, como α -FeOOH, γ -FeOOH, Fe₂O₃, Fe₃O₄ entre outros óxidos e oxido-hidróxidos de ferro. [54-55-56-57]

1.6 ÓXIDOS DE FERRO

Os óxidos de ferro estão presentes em grandes quantidades e são naturalmente encontrados na crosta terrestre e são também facilmente sintetizados em laboratório. Existem conhecidos 16 tipos de óxidos e óxidos-hidróxidos de ferro. A Tabela 4 apresenta a relação desses óxidos.

Tabela 4: Tipos de óxidos de ferro

Óxido – hidróxidos e Hidróxidos	Óxidos
α – FeOOH	α - Fe ₂ O ₃
β – FeOOH	γ - Fe ₂ O ₃
γ – FeOOH	β - Fe ₂ O ₃
δ – FeOOH	ϵ - Fe ₂ O ₃
Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) _z .nH ₂ O	Fe ₃ O ₄ (FeII FeIII ₂ O ₄)
δ' – FeOOH	FeO
FeOOH a alta pressão	
Fe ₅ HO ₈ . 4H ₂ O	
Fe(OH) ₃	
Fe(OH) ₂	
FeIII x FeII y (OH) _{3x+2y-z} (A-)z; A-= Cl ⁻ ; 1/2SO ₂ ⁻⁴	

Fonte: Cornell e Schwertmann [58]

O principal minério dos óxidos de ferro é a hematita. Em seu estado puro essa é composta por aproximadamente 70% de Fe e 30% de O. No laboratório pode ser obtido quando ocorre oxidação do ferro a altas temperaturas, oxidação da magnetita em altas temperaturas, inversão da maguemita a altas temperaturas, além se outras formas de obtenção. [58-59]

Apresentando coloração entre preto, cinza e marrom avermelhado, com tom vermelho sague. Possui célula unitária hexagonal, com parâmetros de rede $a = b = 5,0317 \text{ \AA}$, $c = 13,737 \text{ \AA}$ e número de coordenação 6. A Figura 2 mostra a célula unitária com empacotamento hexagonal, formada por pares de FeO₆ octaédricos ligados. [59]

Esse material tem características semicondutoras, devido ao excesso de íons Fe³⁺, sendo que a banda de valência e de condução são determinadas em relação ao íon, com valor de *band gap* variando entre 1,9 a 2,3 V. Por essas características esse

material é comumente utilizado nos processos Fenton e foto-Fenton na degradação de poluentes. [58-60]

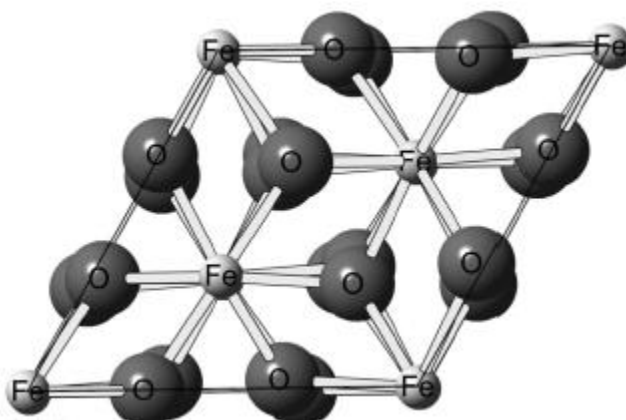


Figura 2: Célula unitária com empacotamento hexagonal da hematita. Fonte: Oliveira et.al. (2013) [60]

A Goethita é outro óxido de ferro, representada pela fórmula química α -FeOOH sendo um óxido-hidróxido de ferro. Nesse óxido os íons Fe^{3+} são rodeados por três átomos de oxigênio e três hidroxilas, levando a formação de uma estrutura octaédrica de $FeO_3(OH)_3$. Com coloração de varia de amarelo a marrom avermelhado, tem grande afinidade com outros óxidos, sendo encontrada mais comumente associada a hematita. [58,60]

Tendo também intrinsecamente características semicondutoras a goethita já foi utilizada em trabalhos para realização de processos de degradação de poluentes. Possui *band gap* com valores entre 2,5 a 3,1 V quando se encontra em nanopartículas. A Figura 3 representa a célula unitária da estrutura cristalina da goethita. [60]

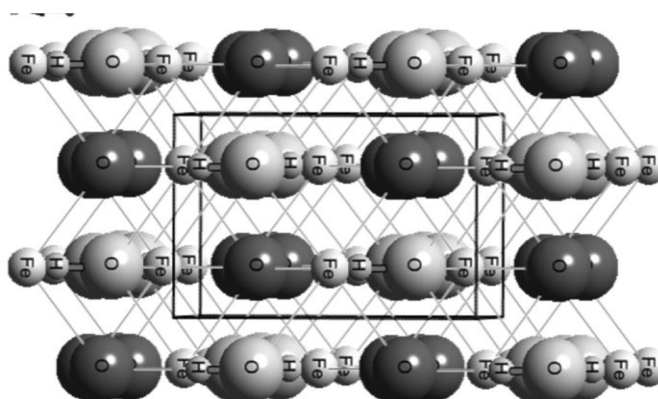


Figura 3: Estrutura cristalina da goethita com empacotamento octaédrico. Fonte: Oliveira et.al. (2013) [60]

A magnetita possui esse nome por possuir características magnéticas e é o óxido magnético mais abundante, sendo encontrado em rochas ígneas e sedimentares de maneira abundante.

Difere-se dos outros óxidos por possuir em sua estrutura dois tipos de ferro com carga, sendo eles o bivalente e trivalente, com sistema de cristalização cúbico, em sua célula unitária contém oito íons Fe^{3+} no sítio tetraédrico e outros 16 íons sendo oito Fe^{3+} e oito Fe^{2+} no sítio octaédrico. A Figura 4 mostra a estrutura cristalina da magnetita. Sendo também um semicondutor, tem o *band gap* entre 0 e 3 V, possuindo o maior gap dentre os óxidos estudados. A Figura 4 representa a estrutura da magnetita. [58,61]

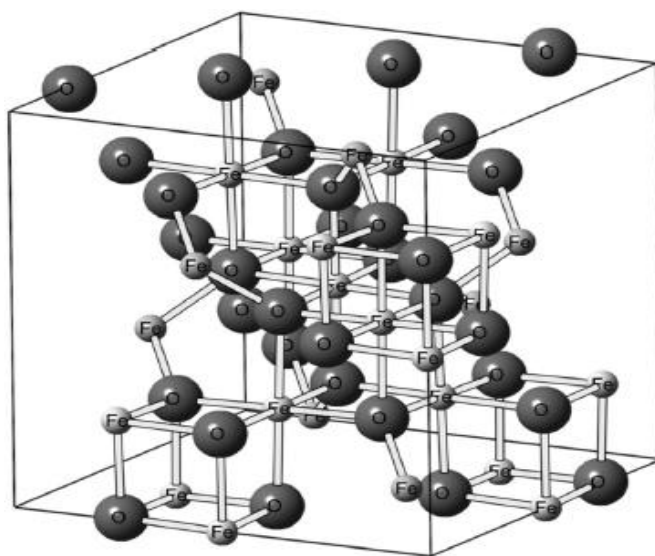


Figura 4: Estrutura cristalina da magnetita. Fonte:Oliveira et.al. (2013) [60]

No trabalho de Cornell e Schwertmann, 2003, os autores realizaram a caracterização dos diversos óxidos e hidróxidos de ferro estudados. A técnica de infravermelho foi uma das análises de caracterização usadas pelos autores, sendo que no trabalho foram apresentados dez espectros com as curvas dos principais óxidos de ferro. A Figura 5, adaptada de trabalho dos autores mostram as curvas obtidas. [58]

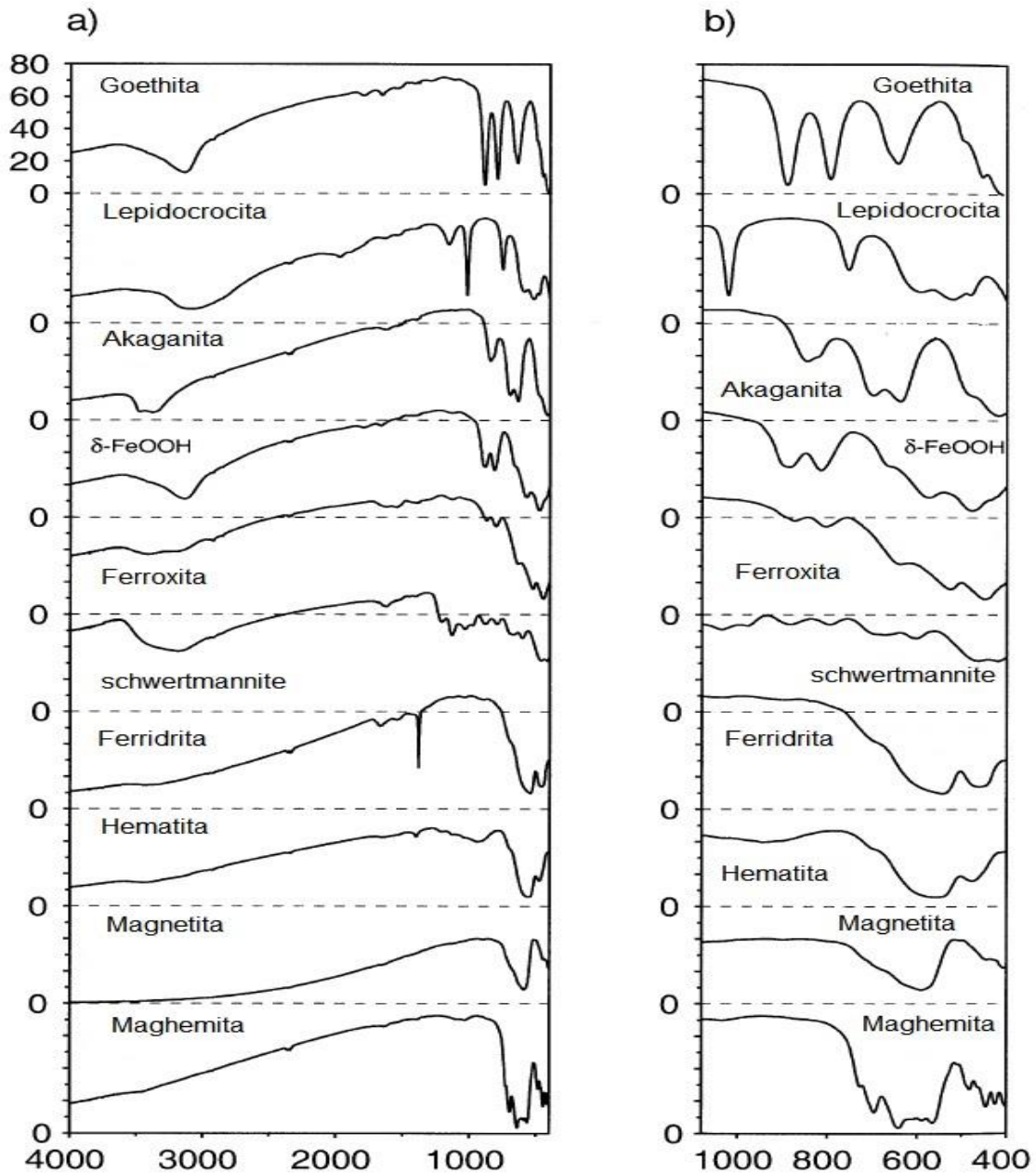


Figura 5: a) infravermelho de 10 tipos de óxido de ferro; b) Aumento da região entre 1000 e 400 nm. Fonte: Cornell e Schwertmann, 2003.

1.7 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O Dióxido de titânio em escala nanométrica tem sido bastante estudado ultimamente para degradação de poluentes por meio de processos oxidativos avançados. Por ter características fotocatalíticas, pode facilmente conduzir uma fotocatalise de uma diversa gama de materiais. [43]

Além do material amorfo, o TiO_2 apresenta naturalmente em três formas de polimorfos cristalinos, sendo anatase, rutilo e broquita. Desses materiais polimorfos, a fase rutilica é a fase termodinamicamente mais estável quando em partículas com tamanhos acima de 14nm, pois abaixo desse tamanho a fase anatase torna-se mais estável. Semicondutor, o TiO_2 possui *band gap* em valores de 3 a 3,2 V, sendo a anatase a fase mais utilizada em processos fotocatalíticos por conter uma estrutura com zonas de deficiência em oxigênio, baseadas em Ti^{III} , que atuam como captadoras de elétrons. A Figura 6 demonstra as estruturas dos três polimorfos mais comuns de TiO_2 . [42-43,62]

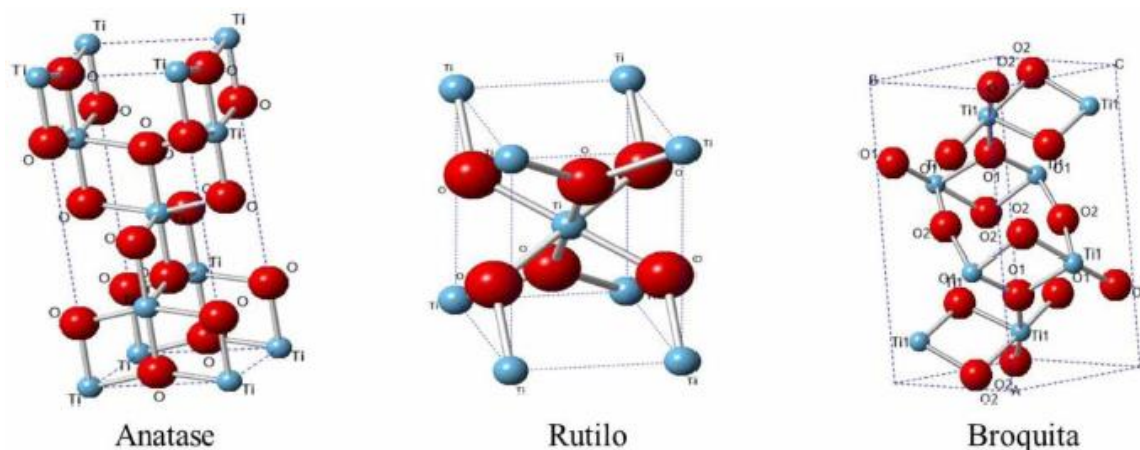


Figura 6: Estrutura dos polimorfos de TiO_2 . Fonte: Santos et. al. 2017 [42]

Além de ser encontrado na natureza, o TiO_2 pode ser facilmente sintetizado em laboratório por diversas rotas sintéticas, podendo ser formado em pó, cristais ou até filmes. Esses materiais podem ser empregados para diversas aplicações tecnológicas, como suporte catalítico, filtros adsorventes e fotocatalise. [43]

1.8 ESTUDOS DE FOTODEGRADAÇÃO EM AGROTÓXICOS

O solo tem mecanismos próprios para conter as toxinas presentes no seu meio. Por ser parte do ecossistema, há mecanismos elaborados de degradação, tais como processos biológicos, químicos e físicos. Um dos processos existentes é a fotodegradação, uma remediação de substâncias tóxicas causada pela degradação por luz. O mecanismo natural foto-degrada as toxinas utilizando a luz solar. [63]

Esse processo tem sido largamente estudado, com o intuito de se desenvolver melhores técnicas de degradação. Esses estudos são realizados mediante a aplicação da radiação UV juntamente com catalisadores como mecanismo artificial de fotodegradação. [64-65-66]

A degradação por fotólise induzida pela a luz solar, ocorre diretamente na absorção de um fóton ou indiretamente pela reação com espécies reativas transitórias. Esses mecanismos são importante na atenuação de muitos contaminantes em água. [67].

A fotodegradação de pesticidas é estudada com frequencia para tentar a elucidação dos mecanismos envolvidos no processo, a natureza dos intermediários reativos e dos produtos finais. Sabendo qual é o produto final de uma reação fotocatalítica o uso de processos fotoquímicos em métodos avançados de oxidação para tratamento de efluentes também é viável. Os processos incluem fotólise direta conduzindo a homólise ou heterólise do efluente, podendo este conter o pesticida [68]

Pozdnyakov, et al. (2017) realizaram estudos da foto-oxidação de amitrole, (3-amino-1, 2, 4-triazol, AMT) na presença de ácido fúlvico em comprimento de onda de 365nm. O espectro de AMT não se sobrepõe na incidência de luz solar, o que revela que em condições naturais, o composto é estável à fotodegradação. Após o estudo com utilização de ácido fúlvico, mostrou-se que o processo é regido pela formação de espécies reativas de oxigênio (ROS), produzidos em reações de elétrons hidratados e triplete de ácido fúlvico com oxigênio dissolvido. Nesse estudo, 80% do amitrole foi degradado oxidativamente em duas horas de reação.

Orellana-García et al. (2014) demonstraram que a degradação de AMT com UV a 254 nm realizada com uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão também mostrou-se eficaz. A fotodegradação do AMT gera subprodutos orgânicos e inorgânicos que quando expostos à irradiação liberam OH radical, que auxilia na fotodegradação e mineralização dos próprios subprodutos. Após 120 minutos, houve degradação de 80% desse herbicida. [70]

Jiang et al. (2017) fizeram a avaliação de fotodegradação do herbicida prometrina no solo, explorando fatores como temperatura, exposição à luz que afeta a prometrina e umidade. Foram realizados experimentos da degradação da prometrina no escuro, com radiação de lâmpada de xenônio e radiação UV, que permitiu identificar que a prometrina é sensível à luz, especialmente à radiação UV. Ainda nesse trabalho, foram estudados os fatores temperatura e umidade, mostrando que com 60% de umidade a dissipação de prometrina foi mais rápida que qualquer outro nível de umidade e que o aumento da temperatura poderia ajudar na dissipação do herbicida. Conclui mostrando que a luz UV promove a fotodegradação do herbicida, diminuindo os índices deste no solo. (61,71)

Em 2017, Rering, et al. estudaram a fotólise direta e indireta no processo de fotodegradação de imazosulfron (IMZ), fazendo a comparação das duas metodologias. O herbicida mostrou ser degradável na presença da luz em meio aquoso, mas como nem o mecanismo, nem o papel da fotólise indireta são conhecidos, concentraram-se em estudar os processos que ocorrem com o herbicida durante a fotodegradação. A fotodegradação do herbicida utilizado na cultura de arroz mostrou-se mais eficaz em limitadas concentrações de matéria orgânica dissolvidas, nas quais o tempo de meia vida do IMZ foi maior, aumentando também a degradação. [72]

A fotocatalise heterogênea foi estudada por Lindino et al. (2016) para a fotodegradação do agrotóxico Connect®. No trabalho, foi descrita a utilização de hidroxiapatita como fotocatalisador heterogêneo em reações com radiação solar e UV. Após os experimentos, o catalisador apresentou efeito fotocatalítico, promovendo a degradação do agrotóxico exposto a radiação UV em 60 minutos. O mesmo processo utilizando a radiação solar levou 20 vezes o tempo anterior, porém os custos são bem menores, uma vez que a luz solar é abundante em nosso território. Os autores concluíram que o processo se enquadra nos princípios da química verde, uma vez que devido à baixa toxicidade do fotocatalisador, facilidade na síntese e baixo custo, permitem a aplicação do processo para a remediação do meio ambiente. [73]

Os processos fotocatalíticos para a degradação têm sido estudados em todo o mundo. Liu Xue et. al. (2016) estudaram a síntese de nanocompósitos de óxido de grafeno reduzidos em dióxido de titânio (TiO₂-DGR) para utilização como catalisadores fotoativos. Os nanocompósitos sintetizados permitem a fotodegradação e sincronização de adsorção de três herbicidas bastante usados: Diuron, Alachlor e

Ciprazina. O processo mostrou-se promissor para a degradação destes herbicidas em água, devido a boa atividade fotocatalítica alcançada. [74]

Quan et al (2005), pesquisaram o melhoramento da fotodegradação do p, p'-DDT, na superfície do solo também utilizando o TiO₂ como fotocatalisador, sendo induzido por irradiação de UV. O DDT é classificado como poluente orgânico persistente, representando uma ameaça crescente à saúde humana, uma vez que perturba o funcionamento endócrino. Na pesquisa de Quan é apresentado o resultado da fotodegradação do p,p'-DDT, com e sem a presença do fotocatalisador, discutindo a possibilidade da utilização da fotocatalise heterogênea como método remediador para solos contaminados com o pesticida orgânico. Os resultados da pesquisa demonstraram que a possibilidade é provável, pois as concentrações do pesticida utilizadas no solo foram degradadas na presença de TiO₂ e radiação UV. Sendo assim, o autor conclui que é possível utilizar a técnica em condições ambientais, ponderando que a penetração da luz solar no solo seja menor, logo levaria um tempo maior. [65,75-76)

Sivagami (2016) estudou a degradação dos agrotóxicos Clorpirifós e Endosulfan em suspensão em um fotoreator anular. Como na maioria das pesquisas referenciadas, o autor também utilizou a fotocatalise heterogênea do TiO₂, demonstrando que após os experimentos, a maior parte dos intermediários e dos poluentes orgânicos foram degradados. Outra pesquisa da fotodegradação do Clorpirifós foi realizada por Amarathunga e Kazama, (2014). No estudo, o autor verificou a degradação do agrotóxico por fotólise, juntamente com ácido húmico em suspensão. Após o estudo, notou que a degradação do agrotóxico é mais eficiente quando aliada à solução de ácido húmico, sendo mais rápida logo na primeira hora se comparado com a reação sem o ácido húmico em solução. [77-78]

Schneider et al (2014) realizaram a degradação fotocatalítica de bentazona com TiO₂ em um processo de fotocatalise heterogênea. Os autores utilizaram reator com lâmpada de mercúrio de 125W com radiação abaixo de 300nm. Após 270 minutos de reação, degradou-se 100% do agrotóxico. [79]

Assim como este estudo, Gholami (2015) estudou a síntese de compostos de óxidos de zinco com dióxido de titânio para degradação de bentazona. O autor afirma eficiência na degradação do herbicida, principalmente em faixa de pH neutro. [80]

Analisados os trabalhos, é possível notar que os processos oxidativos avançados, utilizando a fotodegradação são processos promissores de remediação

de poluentes. Porém, apesar das pesquisas nessa área serem grandes, os mecanismos ainda não são exatamente conhecidos bem como há pouca procura deste processo em larga escala pelas empresas.

É visível que a fotocatalise heterogênea utilizando dióxido de titânio é um dos métodos mais utilizados, tendo boa eficiência. Os processos de Fenton e foto-Fenton também são bastante estudados, por terem por característica a fácil recuperação do catalisador, que pode ser reaproveitado. Logo, a utilização desses processos em simultâneo pode ser uma maneira de agregar melhorias na degradação de poluentes com uma fácil remoção do fotocatalisador.

1.9 BASAGRAN®

O Basagran®, nome comercial para a Bentazona, é um herbicida pós emergente bastante utilizado no Oeste do Paraná, tendo em vista que a região é grande produtora de grãos. Considerado de extrema toxicidade, o herbicida pode tornar-se um grande agente contaminante caso persista no meio ambiente, seja no solo ou em água. Sua utilização foi diminuída nos últimos cinco anos pela substituição da produção grãos, tais como milho e soja, convencionais pela produção de grãos transgênicos. [2, 81]

Quimicamente, ele possui a fórmula molecular $C_{10}H_{12}N_2O_3S$ (3-isopropil-(1H)-benzo-2-tio-1,3-diazin-4(3H)-ona-2,2-dióxido) (FIG 7) e faz parte da classe benzotiodiazinonas, sua massa molar é $240,3g\ mol^{-1}$, com classificação toxicológica I de extrema toxicidade e classe ambiental III de produto perigoso. [6]

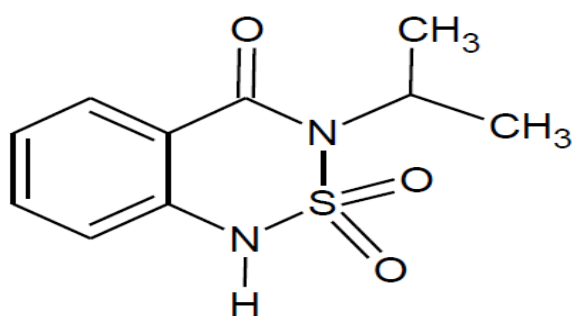


Figura 7: Fórmula estrutural do princípio ativo do Basagran®. Fonte: Salman et. al. 2011. [82]

Em estudo realizado pela Comissão da União Europeia em 2000, foram levantadas as propriedades físico químicas do princípio ativo da Bentazona. Na Tabela 5, estão elencadas essas propriedades.

Tabela 5: Propriedades físico-químicas do princípio ativo Bentazona

Nome Químico (IUPAC)	3-Isopropyl-1-H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-on-2,2-dioxide
Massa Molar	240,3
Solubilidade em água	570 mg L ⁻¹ (T 20 °C; pH7)
Pressão de vapor	1,7 x 10 ⁻⁴ Pa (T 20 °C)
Constante de dissociação (pKa)	3.28 (T 24 °C)
Coeficiente de partição (log Kow)	pH 5:0.77;pH7: - 0.46; pH9: - 0.55 (T 22 °C)
Degradação no solo (DT50)	de 4 a 21 dias (n=5), média =14 dias; (estudo de campo, Alemanha)
Adsorção no solo (Koc)	12 - 176 L kg ⁻¹ (n=7)
Degradação em água (DT50, água)	pH taxa 5 e 9: estável para hidrólise (T 25 °C)
Coeficiente de absorvidade máximo (UV-B) ε max	3400 L mol ⁻¹ cm ⁻¹ (335nm)
Rendimento quântico de fotólise direta	4.4 x 10 ⁻⁴ mol E ⁻¹

O Basagran® é um herbicida de contato, ou seja, de aplicação foliar e atua no controle de pragas como inibidor de fotossíntese. O agrotóxico faz parte dos compostos inibidores do fotossistema II, bloqueando o transporte de elétrons no sistema na fase luminosa, diminuindo a taxa de fixação de CO₂ em pouco tempo após a aplicação. [81]

Os fotossistemas existentes nas plantas correspondem a proteínas complexas que intervêm na captação de energia luminosa que por esse processo se transformará em energia química (ATP e NADPH). Esses fotossistemas estão relacionados à fase fotoquímica da fotossíntese e são por meio deles que ocorre a absorção de luz que permite elevar o nível dos elétrons. Existem, basicamente, dois

fotossistemas (I e II) o primeiro absorve a luz em 700nm e o segundo em 680nm e é nesse último que o Basagran® atua. [81]

A energia é transferida para o centro da ligação P680, realizando a excitação de um elétron, que segue um percurso. Primeiro para a feoftina e em seguida para plastoquinona (Q_A), esta que é ligada a uma proteína (D₁). Esta molécula transfere o elétron para a plastoquinona (Q_B). Quando existe a aplicação desse tipo de agrotóxico, esses conseguem se encaixar no mesmo lugar que a quinona Q_B, interrompendo o processo de fotossíntese dessa planta no período de emergência. [81]

CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 REAGENTES

Isopropóxido de titânio (TIP) 97%, etanol 95%, acetonitrila, óxido de ferro (II, III) Fe_3O_4 nanoparticulado (Sigma Aldrich), óxido de Ferro (III) Fe_2O_3 , vermelho, hidróxido de amônio 28% v/v, brometo de potássio – KBr e Bentazona 95%.

2.2 SÍNTESE DE $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$

Inicialmente realizou-se a síntese do fotocatalisador, constituído de Fe_3O_4 (magnetita) dopada com TiO_2 (dióxido de titânio) proveniente do precursor Isopropóxido de titânio. O objetivo da síntese foi formar um composto com centro magnético (core) e com a superfície ou casca (shell) com material semiconductor (dióxido de titânio). Daí o nome característico a esse tipo de síntese de partículas core-shell.

A síntese do composto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ocorreu seguindo o método utilizado por Zheng et. al. [83], com modificações. Primeiramente 0,255g de Fe_3O_4 foi acondicionado em um erlenmeyer, no qual foram acrescentados 100mL de etanol 95% v/v e 45 mL de acetonitrila, formando suspensão. Essa suspensão foi agitada vigorosamente com auxílio de banho ultrassônico por meia hora. Adicionou-se em seguida à essa mistura 0,65mL de hidróxido de amônio (NH_4) 28%, a temperatura ambiente e com ajuda de conta gotas, formando suspensão homogênea. Adicionou-se 2,12 mL de isopropóxido de titânio 97%, usando conta gotas e agitando vagarosamente. A reação aconteceu por quatro horas e meia, quando as partículas core/shell de coloração preta de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ formaram-se. As partículas foram separadas com auxílio de ímã e lavadas com acetonitrila e etanol. Finalmente, as partículas foram secas por evaporação em estufa a 100 °C por 24h.

Após os testes de degradação apontarem a dessorção do TiO_2 da partícula, foi realizado o tratamento em forno mufla, no qual as partículas foram calcinadas a 360 °C pelo período de 2 horas, para melhor adesão do TiO_2 .

2.3 SÍNTESE DE $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

A síntese do Fe_2O_3 seguiu os mesmos passos do processo anterior, com exceção à etapa de separação e de calcinação. Como o óxido de ferro III vermelho não é magnético a separação ocorreu por evaporação do sobrenadante, que foi evaporado em estufa até que restasse somente o pó de cor acinzentada da partícula

de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Logo após a secagem da amostra, foi feito o processo de calcinação a $360\text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas para aumentar a adesão de TiO_2 às partículas de Fe_2O_3 .

2.4 SÍNTESE DE TiO_2

Para fins de estudo da partícula de TiO_2 que estava sendo formada na síntese, o mesmo processo foi realizado suprimindo a presença dos óxidos para precipitação somente do dióxido de titânio, partindo de seu precursor isopropóxido de titânio. O precipitado branco foi separado após a evaporação do sobrenadante em estufa.

2.5 MÉTODOS DE ANÁLISE E EQUIPAMENTOS

As análises por DRX essas foram realizadas em difratômetro de Raios-X – D2 Phaser Bruker, com fonte de raio-X um tubo com ânodo de cobre com linha de emissão característica de $1,54\text{ \AA} / 8,047\text{ keV}$ ($\text{Cu-K}\alpha 1$) e potência máxima de 300W ($30\text{ kV} \times 10\text{ mA}$). As condições de análise compreenderam varredura de 5° a 70° , com incremento de $0,01$ e tempo de retenção de $0,5$.

Para as análises de infravermelho, foi usado um Espectrofotômetro Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR – Frontier Perkin Elmer, que permite análises por reflexão total atenuada – ATR ou técnicas com pastilhas de KBr.

As análises de FTIR foram realizadas utilizando a metodologia de pastilhas de KBr, com a concentração da partícula sintetizada menor ou igual a 1% . Para efeito de comparação, foi realizado também o estudo por FTIR com concentração menor ou igual a 1% da partícula de Fe_2O_3 e Fe_3O_4 puras bem como de TiO_2 sintetizado. O TiO_2 utilizado foi sintetizado pelo mesmo método de síntese utilizado para $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$. O procedimento ocorreu dessa maneira a fim de obter o TiO_2 semelhante ao de recobertura da partícula com Fe_3O_4 . As análises foram obtidas na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , com 16 acumulações e resolução de 1cm^{-1} . Os gráficos foram construídos a partir das medidas de transmitância. As análises ocorreram com todos os materiais previamente secos em estufa a 100° por 48h .

As análises de Calorimetria Diferencial por Varredura - DSC foram realizadas por um equipamento DSC-60 Shimadzu, em atmosfera de nitrogênio, com uma vazão de 10 mL min^{-1} na faixa de temperatura variando de 30 a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

As partículas de óxido de ferro foram caracterizadas por imagem por Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV, realizada em microscópio TESCAN VEGA3 LMU, com resolução de 3nm e as imagens analisadas com ampliação de 10

a 60 mil vezes. Para realização da análise a amostra é preparada com o recobrimento de fina camada de íons metálicos de ouro, na qual as amostras são colocadas em uma câmara com pressão em torno de 0,1 mbar onde o ouro é bombardeado com gás inerte e se deposita sobre a amostra a ser analisada.

Para quantificar a taxa de TiO_2 adsorvido nas partículas fotocatalisadoras, foi realizada análise de fluorescência de raio X por reflexão total (TXRF). Para isso é pesado 15 mg da amostra e acondicionado em um tubo criogênico onde 5 μl de padrão de Gálio (Sigma-Aldrich) são acionados juntamente com 2,5 mL de TritonTMX-100 (Sigma-Aldrich). As análises foram realizadas em um equipamento de fluorescência de raio X TXRF modelo S2 PICOFOXTM, da marca Bruker.

Para as análises espectrofotométricas foram realizadas em um espectrofotômetro de UV-Vis modelo Shimadzu-1800 e software UVProbe, em uma varredura de análise de 200 a 500 nm, com cubeta de quartzo com campo óptico de 10mm. Os dados foram tratados e os gráficos foram construídos no software OriginPro 8.

2.6 FOTODEGRADAÇÃO

Para a etapa de estudo da fotodegradação foram realizados testes de degradação com cinco tipos de óxidos sintetizados e comerciais. Os testes com as partículas com óxido de ferro II, III foram feitos com Fe_3O_4 puro, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ tratado a 360 °C e para as com óxido de ferro III, de coloração avermelhada, foram feitos testes de degradação com Fe_2O_3 puro e Fe_2O_3 tratado a 360°.

As análises da degradação fotocatalítica do resíduo foram realizadas com auxílio de catalisadores magnético ou com fácil decantação, que tem como intuito facilitar sua remoção ao final do processo. O efluente utilizado foi a bentazona, princípio ativo do agrotóxico comercial Basagran®, compreendido no grupo Químico das Benzotiadiazinona e utilizado em culturas de grãos para o controle de ervas daninhas.

Os experimentos foram realizados em um fotoreator com uma lâmpada Osram Ultra-Vitalux com potência de 300W e que emite radiações UV-A entre 315 e 400 nm e UV-B entre 280 e 315 nm, semelhante ao espectro solar, porém com intensidade cerca de 10 a 100 vezes menor. A lâmpada instalada foi instalada em fotoreator com o interior revestido em preto para não haver reflexo e ausência de luz externa que causasse influência na fotodegradação. Como há grande aquecimento dessa

lâmpada, podendo chegar a 300 °C, a solução foi mantida em controle de temperatura a 21 °C com auxílio de um banho termostático. A concentração de agrotóxico utilizada foi de $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$.

Para absorção de Basagran® com os fotocatalisadores puros ou sintetizados, foram pesados 0,100 gramas dos fotocatalisadores e colocados em um béquer de 50 ml, formando uma fina camada de pó no fundo de recipiente, em seguida, foram adicionados 20 mL da solução contendo o herbicida. Foi retirada uma alíquota para medida de absorbância nesse instante ($T=0$). A solução contendo efluente e fotocatalisador foi irradiada sem agitação e as alíquotas para realização da leitura da absorbância foram retiradas a cada 10 minutos para acompanhamento da degradação sempre realizando a devolução da alíquota retirada para a amostra antes de retornar para recebimento da luz a fim de não haver diferença no volume final da solução irradiada. Para a retirada da alíquota do material magnético um ímã foi utilizado para atrair as partículas do fotocatalisador, fazendo com que essas ficassem ao fundo, sendo possível coletar uma amostra do material livre das partículas sintetizadas. Para o material não magnético, a coleta da alíquota era feita após a decantação do material suspenso. A Figura 8 apresenta o esquema representativo do fotorreator.

A concentração do herbicida será confirmada com o coeficiente de absorção do princípio ativo Bentazona por meio da Lei de Lambert Beer, de onde vem a equação 21, onde A é a absorbância, a é a absortividade molar ($\epsilon: \text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), b é o caminho óptico (cm^{-1}) e C a concentração (mol L^{-1}).

$$A = a \times b \times C \quad (21)$$

Após o cálculo da concentração, será possível verificar a taxa de degradação do herbicida por meio da fotólise com relação ao tempo, expresso em porcentagem, confirmando a cinética de degradação.

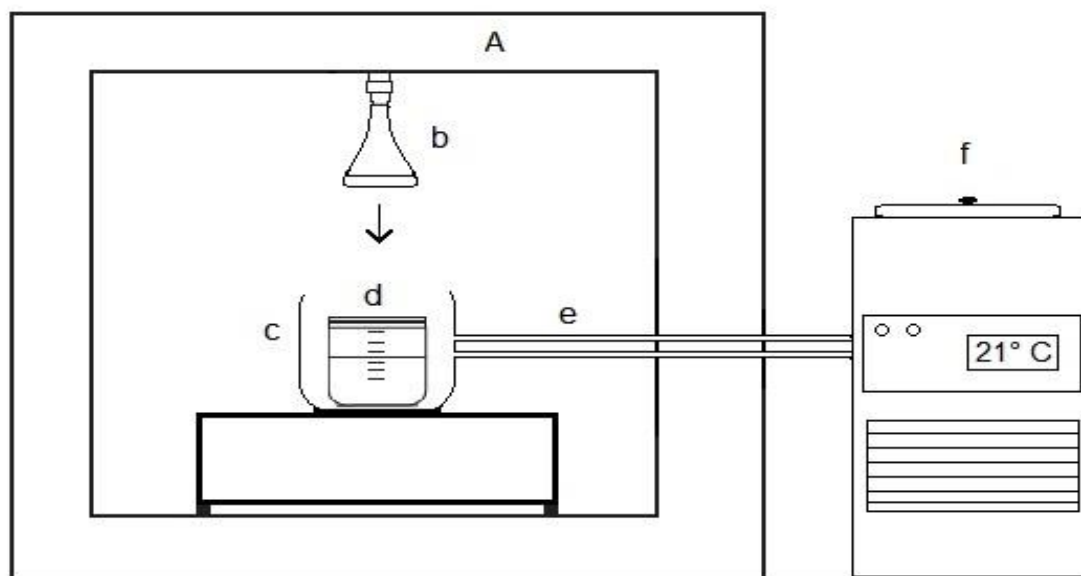


Figura 8: Esquema representativo do fotoreator. **a)** Caixa em MDF com interior escuro; **b)** lâmpada com emissão UV-A e UV-B, Osram Ultra-Vitalux 300w; **c)** Copo metálico para recirculação de ar frio; **d)** bequer com a solução de agrotóxico; **e)** mangueiras com circulação; **f)** banho termostático.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos na realização da pesquisa, com a síntese e caracterização dos compostos baseados em óxidos de ferro e dióxido de titânio, bem como suas aplicações como fotocatalisadores na degradação de Basagran®.

3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Difração de Raios X para as partículas de Fe_3O_4 puro resultou em picos condizentes com os encontrados na literatura de Cornell e Schwertmann, 2003, demonstrando que o óxido presente é predominantemente magnetita, como mostra a Figura 9a. [58]

O resultado das difrações nas partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, não apresentaram grandes alterações comparando-as com a DRX Fe_3O_4 , a única diferença percebida foi o aumento no nível de ruído da amostra, que pode ser atribuído à adição de material amorfo de TiO_2 proveniente do Isopropóxido.

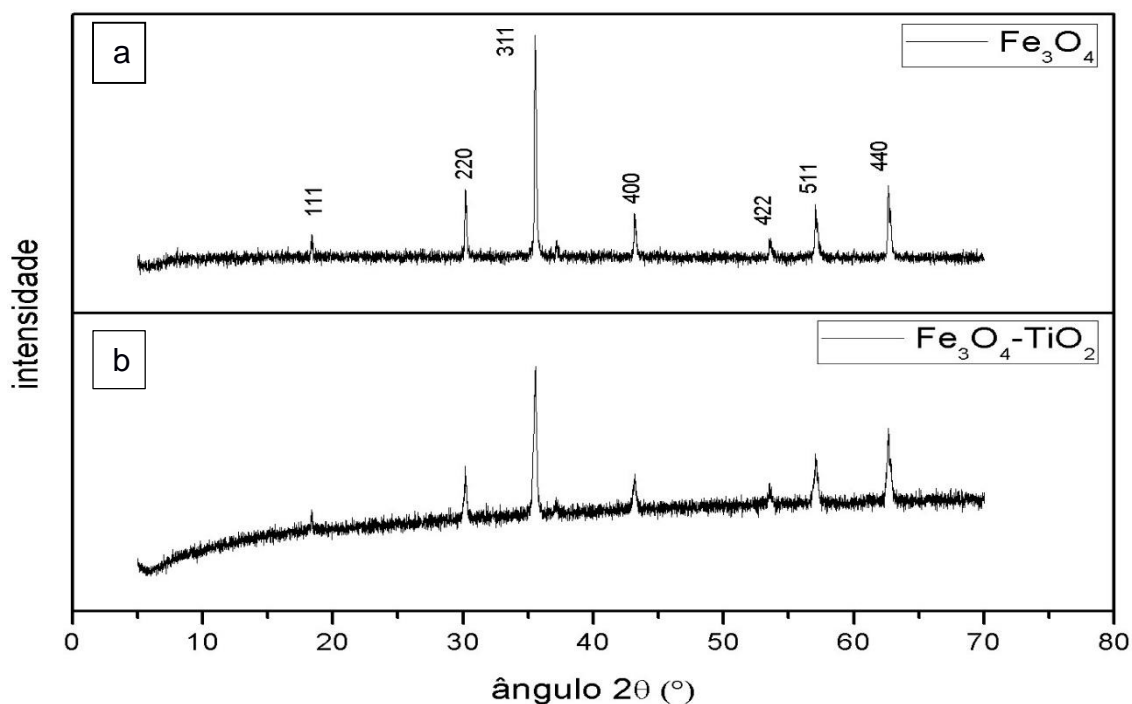


Figura 9: Difração de Raios-X de partículas: **a)** Fe_3O_4 puro, **b)** $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ sintetizada

É possível observar nas Figuras 9a e 9b que os picos não tiveram alterações significativas. Ambos os difratogramas caracterizam a presença do Fe_3O_4 (magnetita), porém, não é possível afirmar a presença de TiO_2 na amostra com esse parâmetro de análise.

Com a integração da área dos picos cristalinos é possível calcular o grau de cristalinidade das substâncias. Essa propriedade apresentou características distintas. O Fe_3O_4 puro apresentou grau de cristalinidade 60%, enquanto a partícula sintetizada de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ apresentou 24% de cristalinidade. Esses dados sugerem o recobrimento da superfície do óxido de ferro com camada predominantemente amorfa de TiO_2 . Essa alteração da cristalinidade do Fe_3O_4 indica uma mudança na estrutura inicial, que pode ser relacionado ao recobrimento do óxido de ferro com dióxido de titânio.

Pela análise em DRX foi possível obter o tamanho do menor cristalito. Após a síntese, o tamanho do cristalito de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ teve diminuição no tamanho em relação às partículas de Fe_3O_4 puro, partindo de 53,5nm para 35,2nm após o processo. Como esse dado refere-se à apenas ao menor cristalito, não é possível fazer maiores extrapolações quanto ao tamanho médio das partículas, porém, se a diminuição das partículas ocorrerem de forma geral no composto, essas partículas com menores tamanhos podem agregar melhores propriedades ao processo de fotodegradação, pois agrega maior área superficial ao material.

A Figura 10 mostra os difratogramas para a) TiO_2 , b) Fe_2O_3 e c) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, respectivamente. As partículas de óxido de ferro vermelho tem uma granularidade maior que as partículas de magnetita, que é nanoparticulada, além disso, essas partículas apresentaram uma porcentagem maior de material amorfo em relação a magnetita. Por essa razão, a difração de Raio X de Fe_2O_3 apresenta os picos característicos presentes no trabalho de Cornell e Schwertmann (2003), porém com resolução e intensidade diminuídas, como pode ser visto na Figura 10b. [58]

O TiO_2 foi sintetizado em laboratório pelo mesmo método de síntese utilizado para $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. O difratograma obtido da amostra mostrou uma banda pequena e alargada, característica de material amorfo, comprovando que com esse tipo de síntese o material de óxido de titânio obtido é do tipo amorfo FIG 10a. Isso explica o padrão obtido nas curvas do material composto de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sintetizado em não ter modificações nos difratogramas em comparação com os óxidos de ferro sem adição

de TiO_2 , pois como este apresenta banda amorfa, não haverá modificações nos difratogramas dos materiais compostos, FIG 10c. [84]

A cristalinidade desses materiais também foi calculada. O material puro de Fe_2O_3 apresentou 13,4 % de material cristalino e 86,6 % de material amorfo, que explica os padrões com poucos picos aparentes. Na partícula de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a cristalinidade foi de 45%, sendo 55% de material amorfo, parâmetros esses que melhoraram a apresentação dos picos, porém com pouca intensidade, por esse motivo, tamanho do menor cristalito não foi possível de ser calculado.

Diferindo-se do óxido de ferro magnético quando ligado ao dióxido de titânio, o óxido de ferro III com TiO_2 apresentou maior percentual de cristalinidade, o que pode contribuir para que essa partícula funcione como superfície fotocatalítica e realize degradação do agrotóxico.

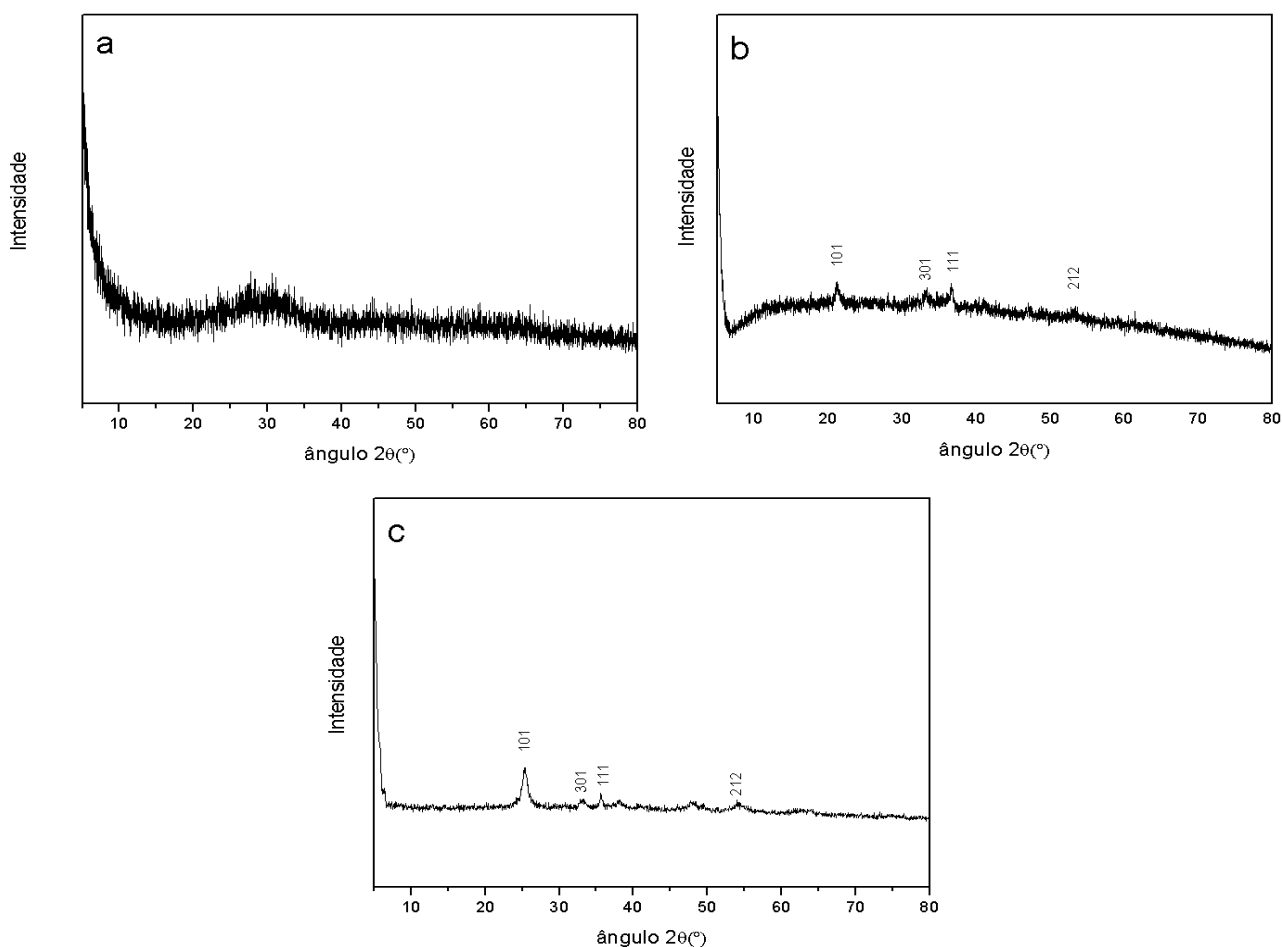


Figura 10: Difratogramas para: a) TiO_2 ; b) Fe_2O_3 e c) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

3.1.2 ANÁLISE FTIR

Na Figura 11 estão apresentados os espectros de FTIR das amostras de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, Fe_3O_4 e TiO_2 . No espectro, foi verificado que na região de 3500 cm^{-1} há uma banda alargada e intensa. Essa banda foi atribuída a possível presença de água nas amostras. Após pesquisa bibliográfica, Cornell e Schwertmann (2003) denotam que geralmente, em sínteses dessa natureza essas bandas são provenientes do alongamento e flexão vibracionais da ligação O-H de água residual das amostras, mesmo com a secagem. Outra hipótese que pode estar relacionada ao aparecimento dessa banda é a formação de hidróxido de ferro devido à umidade presente no reagente estoque, que mesmo mantido em local seco, por vezes pode receber umidade do ambiente, agregando OH ao reagente. [58]

As curvas de FTIR evidenciam que, além de magnetita o reagente inicial de óxido de ferro pode conter $\delta\text{-FeOOH}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2$, concordando com a literatura de Cornell e Schwertmann. A Figura 11 apresentam os espectros infravermelhos dessas estruturas obtidos pelos pesquisadores e as curvas em 584 e 3400 cm^{-1} são semelhantes as obtidas nesta pesquisa. [58]

Essa última banda do Fe_3O_4 , possui alargamento com seu máximo em 3400 cm^{-1} , característico de estiramento da banda O-H presente na amostra devido a existência de hidróxidos de ferro ocasionados por oxidação do reagente.

Na região entre 447 e 589 cm^{-1} , característica da magnetita, mostram que a única diferença nesses picos entre o composto puro e o dopado é que a intensidade da banda após a síntese diminuiu. Assim como essa banda, praticamente todo o espectro permaneceu igual em relação à posição dos picos apresentados, sendo que na maioria do espectro da substância sintetizada foi maior, sendo a mudança mais significativa entre as bandas de 2000 e 1200 cm^{-1} .

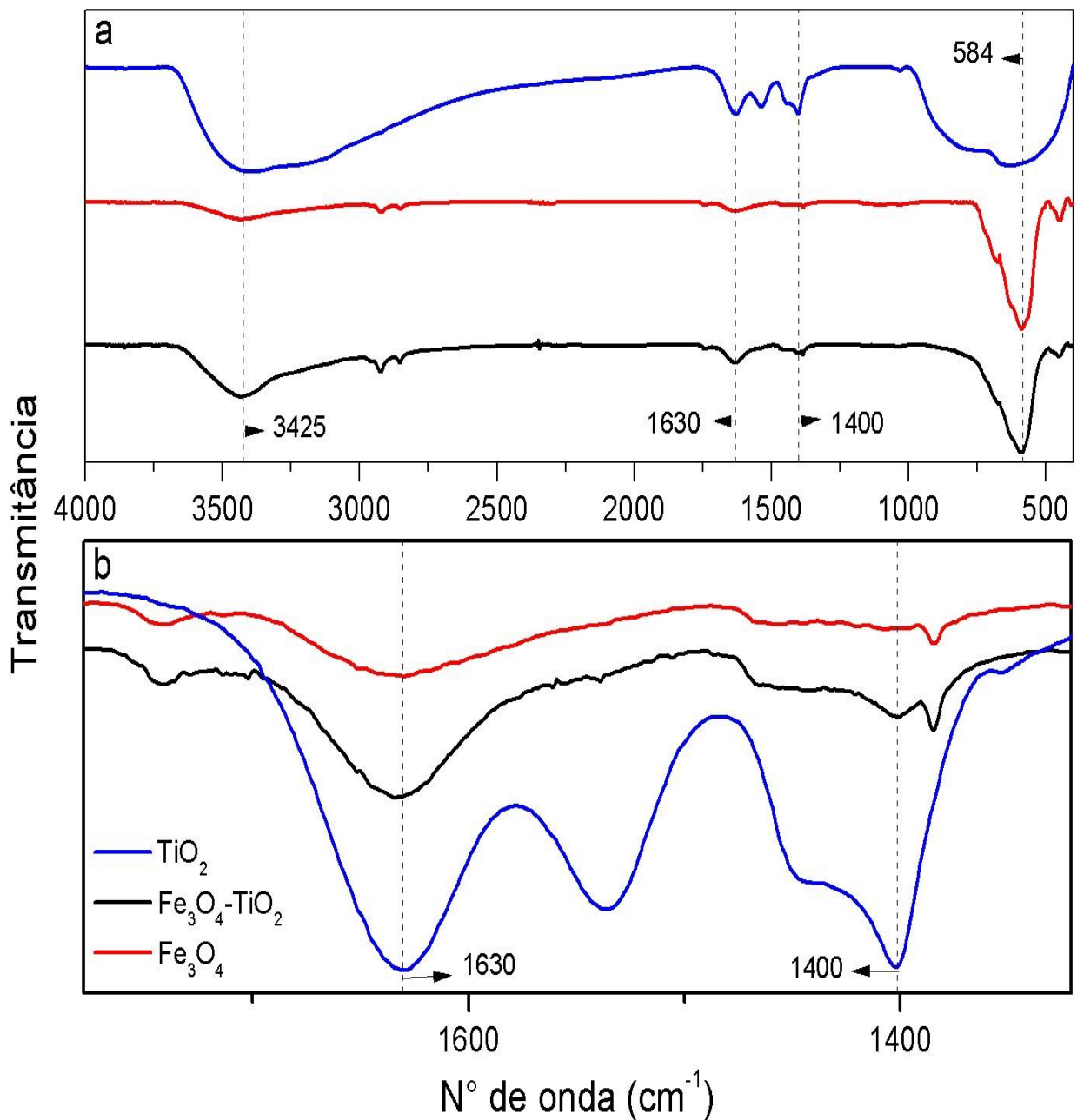


Figura 11: a) Espectro FTIR de TiO_2 , Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$, b) aumento na banda de 1300 a 1800 cm^{-1} .

No TiO_2 sintetizado, a banda ocorre entre 3000 e 3500 cm^{-1} e tem grande intensidade e alargamento sendo a maior intensidade em 3300 cm^{-1} , relacionado ao estiramento da ligação de O-H proveniente de água residual presente na amostra. Bandas entre 1400 e 1630 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento da ligação C-C derivado

do residual orgânico do precursor da síntese, o isopropóxido de titânio, assim como a banda observada em 1317, atribuído as ligações C-O. O pico em 618 cm^{-1} é relacionado a deformação axial das ligações Ti-O, como pode ser visto na Figura 11a.

Comparando as curvas de FTIR de Fe_3O_4 e TiO_2 com a curva de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, as bandas que apresentaram maiores diferenças significativas foram entre 1400 e 1630 cm^{-1} , FIG 11b, que indicam a presença de TiO_2 na amostra sintetizada, podendo ser admitido a adsorção do TiO_2 na superfície do Fe_3O_4 .

Essa hipótese foi levantada a partir da comparação entre essa banda do composto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, com as bandas formadas no mesmo comprimento de ondas em TiO_2 puro e Fe_3O_4 puro. No próprio espectro, houve formação de uma banda alargada em 1630 cm^{-1} em 1384 cm^{-1} na banda da partícula magnética de óxido de ferro. Cornell e Schwertmann, 2003, verifica-se a formação de uma banda por TiO_2 na mesma faixa de comprimento do espectro e com formato parecido, porém com intensidade muito maior, tendo picos em 1629, 1535 e 1400 cm^{-1} , conforme Figura 11b. [58]

Essa banda em questão, quando no composto dopado tem mudança em seu formato, assumindo uma pequena banda em 1400, antes não evidenciada na curva de Fe_3O_4 , assemelhando-se como uma soma entre as duas bandas de seus compostos precursores.

Para a análise da segunda síntese, realizada com Fe_2O_3 , foram repetidos os mesmos processos, utilizando também a técnica de pastilhas de KBr com concentração menor ou igual a 1%. A Figura 12 mostra as curvas FTIR de TiO_2 , Fe_2O_3 e $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Os espectros demonstraram que o óxido de ferro vermelho utilizado para essa síntese é composto de mistura de goethita e hematita, pois as curvas apresentam-se com padrão da goethita em números de ondas entre 500 a 1750 cm^{-1} , apresentando banda alargada em 3500 cm^{-1} , demonstrando a presença de água, condizente com os espectros infravermelho dessas estruturas encontrados na literatura de Cornell e Schwertmann, 2003. [58]

A goethita tem 36 vibrações tanto axiais como angulares possíveis relacionados a ligação Fe-O e 12 hidroxí-vibrações, sendo que 12 das vibrações do tipo Fe-O e 5 do tipo hidroxí são ativas em Infravermelho, porém nem todas são observadas experimentalmente. As bandas entre 3500 e 3100 cm^{-1} são atribuídas as vibrações de grupos hidroxila em superfície. A banda em 625 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico da ligação de Fe-O, essa posição pode variar conforme o tipo de partícula.

A hematita possui seis possíveis bandas ativas em infravermelho referente ao momento dipolo da estrutura, todas essas bandas apresentam-se entre 600 e 500 cm^{-1} . A hematita não possui grupos OH em sua estrutura, logo as bandas que aparecem ativas no infravermelho são provenientes de goethita presente na mistura.

Após a síntese do fotocatalisador com TiO_2 , as bandas da goethita foram

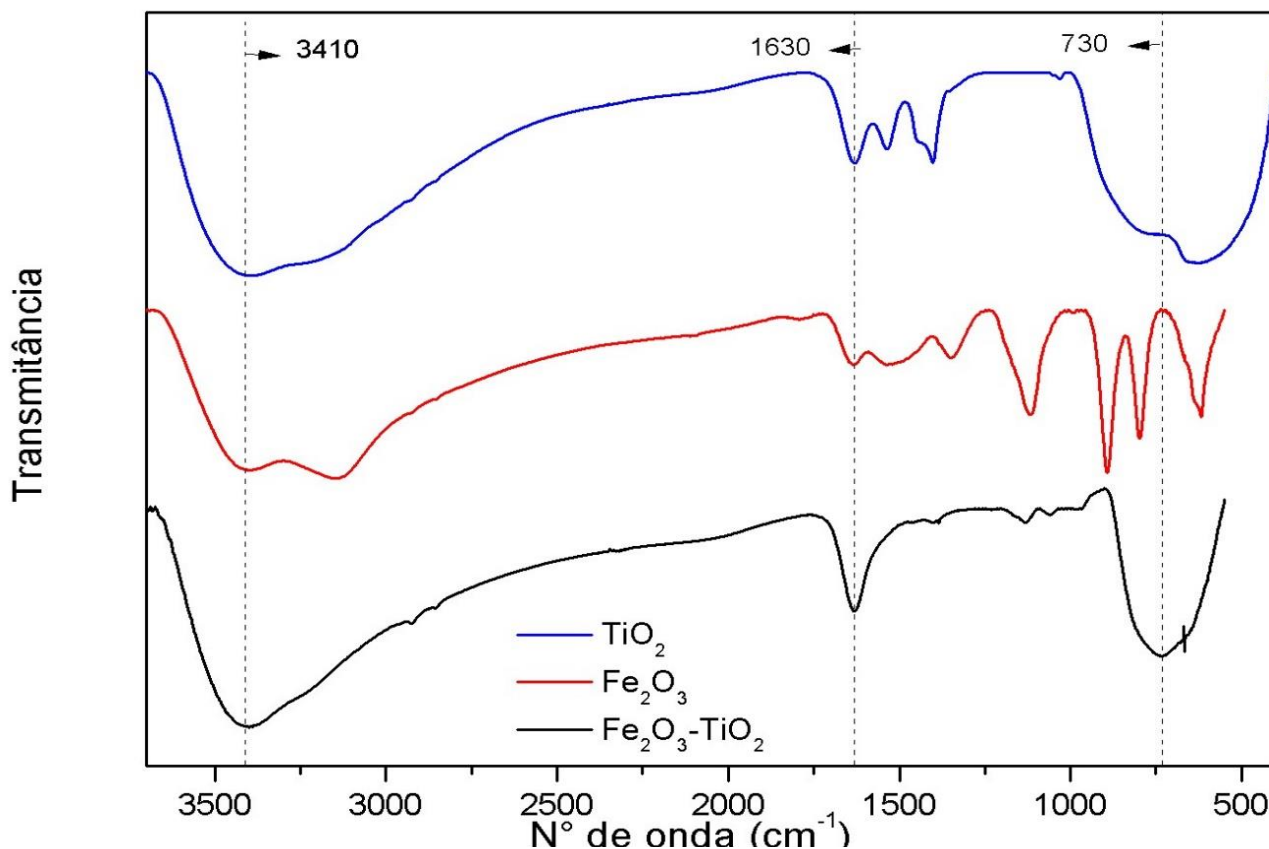


Figura 12: Curvas FTIR de TiO_2 , Fe_2O_3 e $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

suprimidas pela banda intensa de TiO_2 , com isso a banda que ocorreu em 618cm^{-1} das ligações Ti-O teve um deslocamento para 718cm^{-1} . Também houve o deslocamento nas bandas entre 1250 e 1650cm^{-1} , após a adição de TiO_2 , devido a esse conter residual orgânico e possuir intensa banda nessa mesma região com três picos aparentes. No fotocatalisador houve o suprimento dos picos tanto do TiO_2 como do Fe_2O_3 , apresentando apenas a banda intensa em 1630cm^{-1} , observado na Figura 12.

3.1.3 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

As partículas de Fe_3O_4 magnéticas foram analisadas por MEV para caracterização dos tamanhos de partículas. As imagens obtidas por MEV demonstram partículas com dimensões variando entre 150 a 300nm, FIG 13.

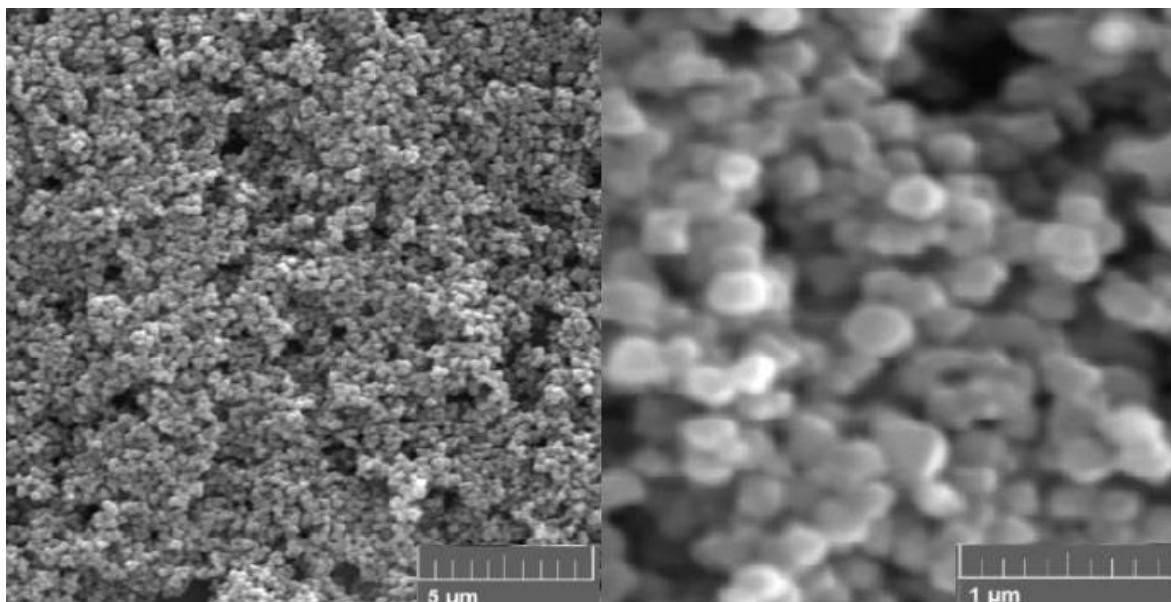


Figura 13: MEV de Fe_3O_4 Sigma Aldrich com aumento de 10mil e 60mil vezes

As partículas de Fe_2O_3 vermelho, utilizado na síntese, também foram analisadas por MEV para caracterização de seus tamanhos de partícula. As imagens obtidas resultaram em um tamanho de partícula de 200 nm, conforme pode ser visualizado na Figura 14. O óxido de ferro vermelho também foi analisado por MEV. As imagens obtidas desse composto tiveram ampliação de 50 mil e 10 mil vezes respectivamente. As análises demonstraram que as pequenas partículas se aglomeram, formando grânulos de maiores diâmetros. Esses grânulos formados possuem tamanhos por volta de 1µm, sendo por vezes até maiores.

O tamanho dos grânulos pode explicar a pouca resolução dos picos na DRX bem como o ruído apresentado pela análise, que apesar de apresentar pequenos picos nas regiões características do Fe_2O_3 , esses foram pouco intensos.

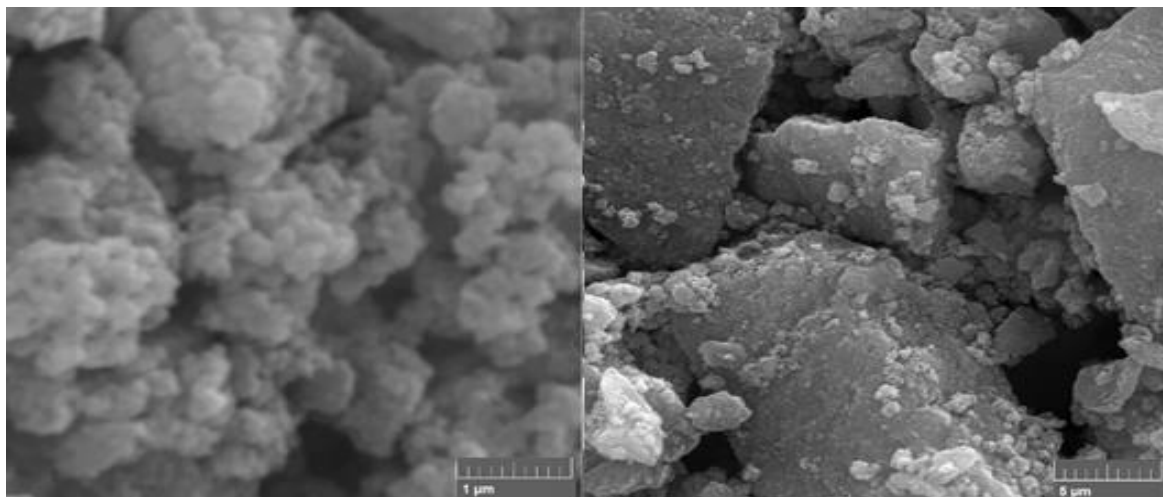


Figura 14: Imagem em MEV de Fe₂O₃ com aumento de 50 mil e 10 mil vezes, respectivamente.

3.1.4 ANÁLISE DE FLUORECÊNCIA DE RAIOS POR REFLEXÃO TOTAL (TXRF)

As partículas foram analisadas por TXRF, a fim de verificar a presença de TiO₂ na amostra. A Tabela 6 apresenta os elementos presentes na análise pelo método e destaca-se os elementos Fe e Ti que compõem a amostra. Destes os elementos Si, Ga, Mo e Ar não são analisados pois fazem parte do material do detector, do disco e do padrão interno da amostra.

Tabela 6: Elementos presentes na análise de TXRF

Número	Elemento	Número	Elemento	Número	Elemento
1	Al	11	V	21	As
2	Si	12	Cr	22	As
3	P	13	Mn	23	Se
4	S	14	Fe	24	Se
5	Cl	15	Co	25	Br
6	Ar	16	Ni	26	Br
7	K	17	Cu	27	Sr
8	Ca	18	Zn	28	Sr
9	Sc	19	Ga	29	Ba
10	Ti	20	Ga		

Com os dados da análise, foi construído os gráficos de concentração desses elementos na amostra, como mostra a Figura 15, mostra o gráfico para a partícula de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$.

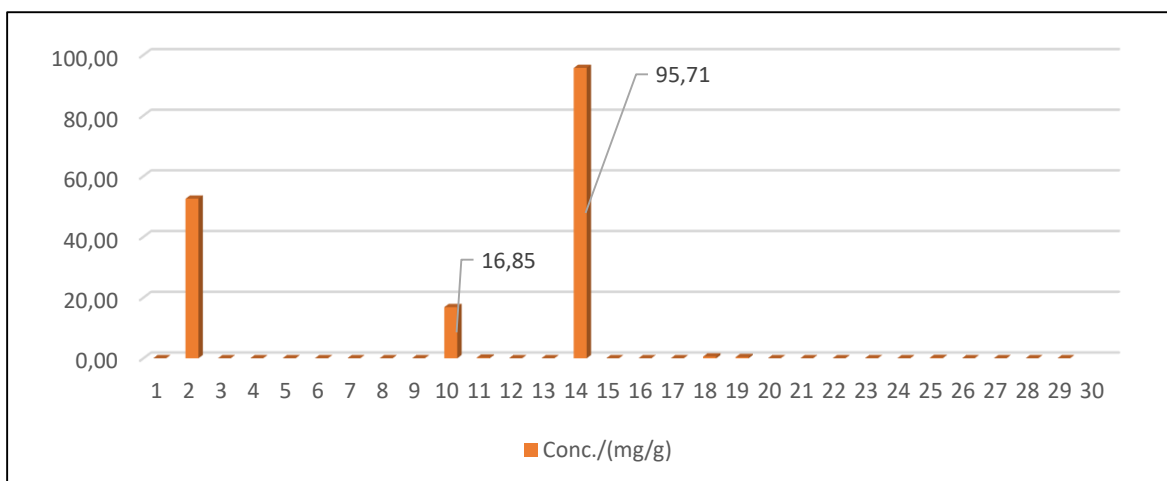


Figura 15: Concentração em mg g^{-1} de Ti (10) e Fe (14) na amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$.

O gráfico apresenta três valores em destaque, desses o Silício (2) não é analisado, pois faz parte do equipamento de análise. O gráfico apresenta também a concentração de TiO_2 que nessa amostra teve incorporação de 16,85 mg por grama da amostra, demonstrando a eficiência da síntese. O ferro constituiu uma fração de 95,71 mg por grama da amostra.

Para a amostra de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ tratada a $360\text{ }^\circ\text{C}$ também foi realizada a análise de TXRF, os elementos presentes na amostra são os mesmos da Tabela 6 e as análises levaram em conta as mesmas considerações. A Figura 16, traz o gráfico construído com as concentrações dos elementos presentes na amostra.

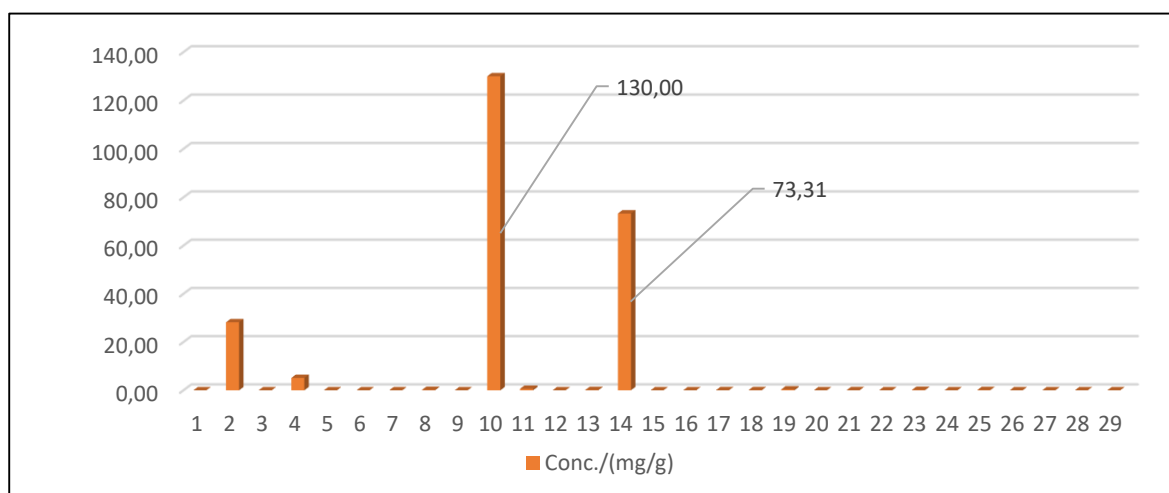


Figura 16: Concentração em mg g^{-1} de Ti (10) e Fe (14) na amostra de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ tratada a $360\text{ }^\circ\text{C}$

Os dados revelam uma quantidade maior de titânio adsorvida na amostra de Fe₂O₃-TiO₂ tratada a 360 °C, o que mostra que o tratamento térmico auxilia na adsorção das partículas titânio, agregando melhores propriedades fotocatalíticas à partícula. Nesse caso a concentração de titânio na amostra foi de 130 mg por grama da amostra e 73,31 mg de ferro por miligrama da amostra.

3.1.4 ANÁLISE DSC

Para avaliar a composição e possíveis transformações com relação a temperatura, foram realizadas análises em Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para os compostos puros e após a síntese, conforme pode ser visualizado nos gráficos das Figuras 17 e 18.

As análises em DSC para o Fe₃O₄ mostraram uma transformação endotérmica entre 100 e 200 °C devido à perda de água e por desidroxilação até 300 °C, pois como já dito anteriormente, nesta amostra de reagente, este possui traços de hidróxidos de ferro e, além disso, mesmo em reagentes puros contém algumas estruturas OH. Tipicamente os hidróxidos de ferro tem esse comportamento de curva de perda de água adsorvida na superfície por volta dos 100 °C e uma reação de desidroxilação: $2 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, na faixa até os 300 °C, como acontece com a magnetita. [58]

A magnetita possui, além da perda de água adsorvida, duas outras transformações endotérmicas na transformação em maghemita (de 300 a 500 °C) e hematita (600 °C). A primeira transformação é observada na análise, no qual por volta dos 400 °C existe um padrão endotérmico de reação. [58]

A DSC para TiO₂ sintetizado demonstrou duas transformações relacionadas à temperatura, uma endotérmica e outra exotérmica. Uma das transformações, a endotérmica, acontece por volta de 100 °C e se dá devido à perda de água residual proveniente da síntese. A transformação exotérmica está relacionada com a transformação de fase do óxido de titânio, transformando-se para fase rutilica. Essa transformação acontece a 445 °C, apresentando um pico bastante intenso, como pode ser visto na Figura 17a. [85]

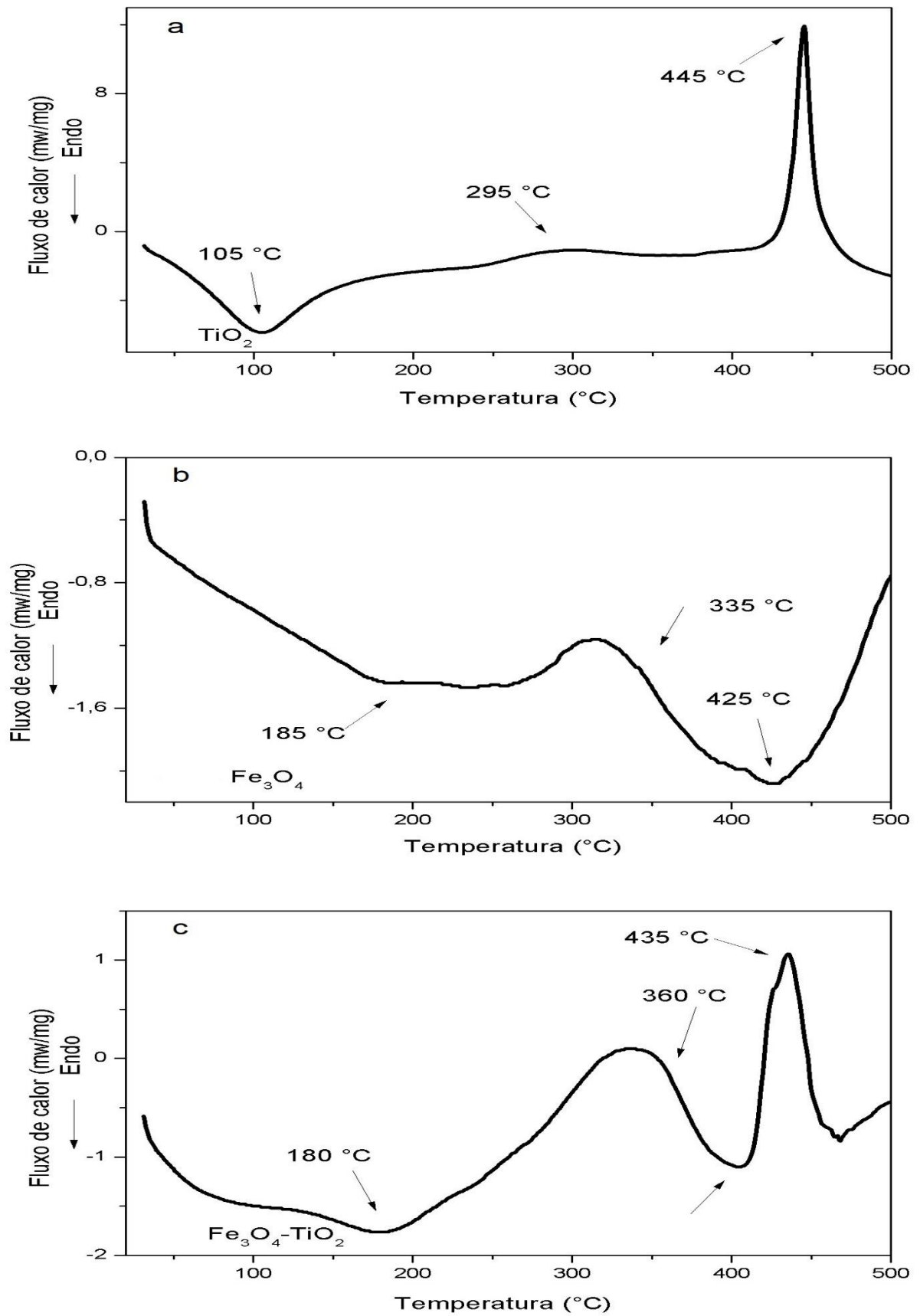


Figura 17: DSC de: **a)** TiO₂; **b)** Fe₃O₄ e **c)** Fe₃O₄-TiO₂

Realizando a análise da partícula de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ percebe-se que ocorreu a adsorção da partícula de dióxido de titânio nas partículas de magnetita, uma vez que o padrão das curvas de transformações exotérmicas e endotérmicas presentes nas duas amostras em separado, ocorre na partícula dopada, apenas com pequenos deslocamentos nas temperaturas de transformação, que é explicada pela dopagem. A transformação de magnetita em maghemita, por exemplo, foi de $450\text{ }^\circ\text{C}$ para $475\text{ }^\circ\text{C}$, porém o comportamento dos dois compostos tem padrão mantido.

As análises de DSC foram realizadas para o Fe_2O_3 puro e sintetizado com TiO_2 . Para a análise de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sintetizado, a porcentagem de massa teve que ser aumentada para que fosse possível ter uma resolução melhor das bandas das transformações, mantendo todos os outros parâmetros iguais aos da análise com Fe_3O_4 .

As curvas de Fe_2O_3 é possível verificar o pico endotérmico de perda de água adsorvida até $100\text{ }^\circ\text{C}$. A goethita presente na amostra possui um pico entre 260 e $320\text{ }^\circ\text{C}$ devido a cristalização. Esse pico pode ser percebido no gráfico, numa variação endotérmica a $300\text{ }^\circ\text{C}$, atribuído a cristalização e também a desidroxilação do composto devido a porções de hidróxidos presentes em sua composição.

Com a síntese do $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, as curvas de DSC mostraram a formação da banda de perda de água adsorvida a $100\text{ }^\circ\text{C}$, assim como uma mudança da linha base entre 200 e $400\text{ }^\circ\text{C}$, atribuído as transformações do óxido de ferro. Além dessa transformação, houve a apresentação do pico exotérmico de transformação de fase do TiO_2 acima dos $500\text{ }^\circ\text{C}$, assim como na DSC do próprio TiO_2 .

Essas características apontam que houve a formação das partículas com óxido de ferro e dióxido de titânio, que também foram testadas como fotocatalisadores com o agrotóxico Basagran®. A Figura 18 mostra os gráficos de DSC de Fe_2O_3 , TiO_2 e $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

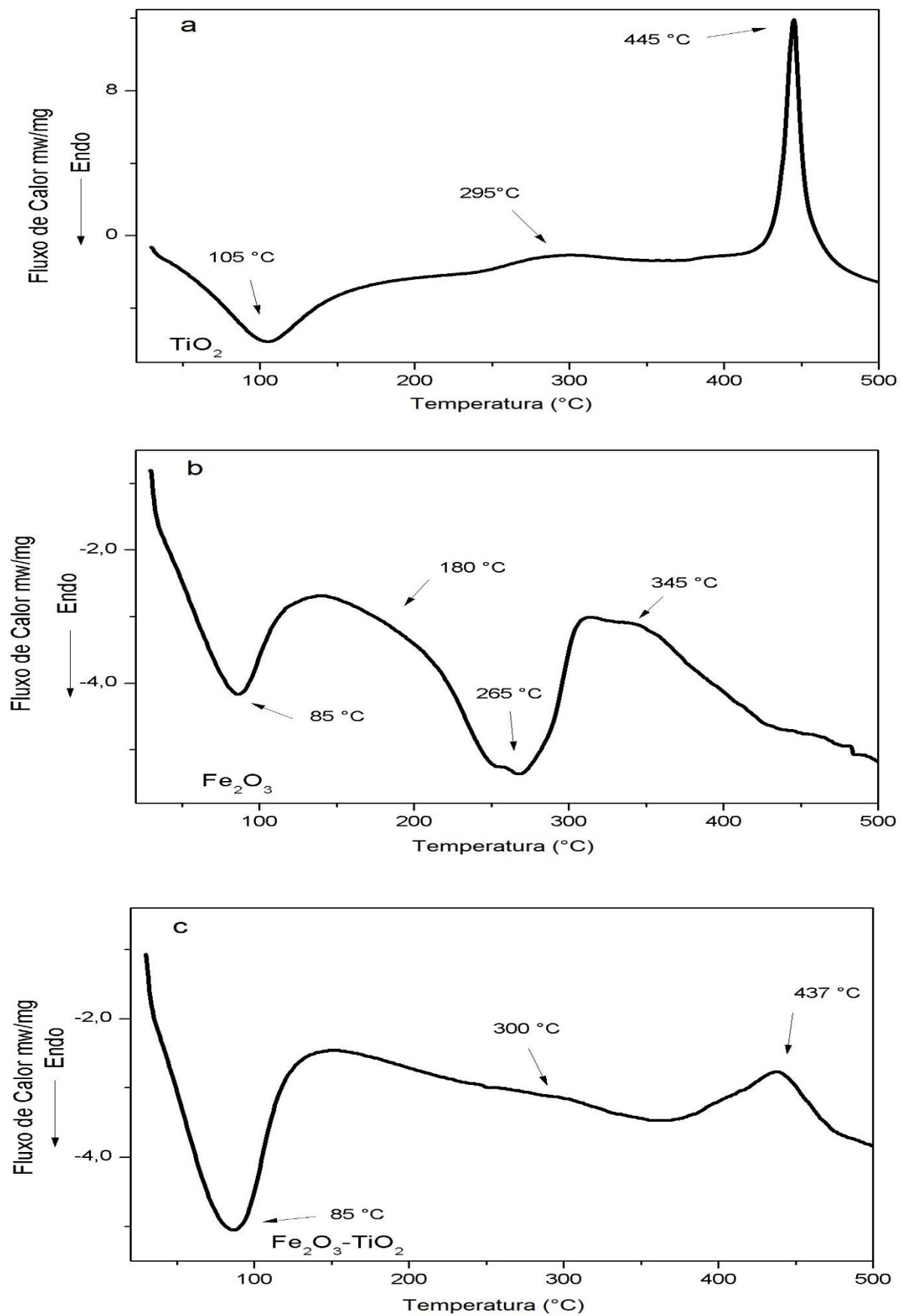


Figura 18: DSC de a) TiO₂; b) Fe₂O₃ e c) Fe₂O₃-TiO₂

3.2 TESTES DE DEGRADAÇÃO DE BASAGRAN®

Nesta seção serão demonstrados os resultados dos testes de degradação do agrotóxico Basagran® com as partículas de óxidos de ferro puro (Fe_3O_4 e Fe_2O_3) e após a dopagem com TiO_2 .

3.2.1 DEGRADAÇÃO DE BASAGRAN® COM Fe_3O_4

Os espectros de absorção molecular do agrotóxico obtidos demonstraram duas bandas de absorção por volta de 334 nm e em 225nm, condizente com os encontrados na literatura. [86-87]

Como a curva de 220nm está muito próxima ao limite do aparelho, sua precisão é diminuída, logo, a curva de 334nm foi utilizada para verificar a alteração da absorção em relação ao tempo de exposição da amostra à luz. A Figura 19 apresenta a curva padrão de absorção para o herbicida Basagran®.

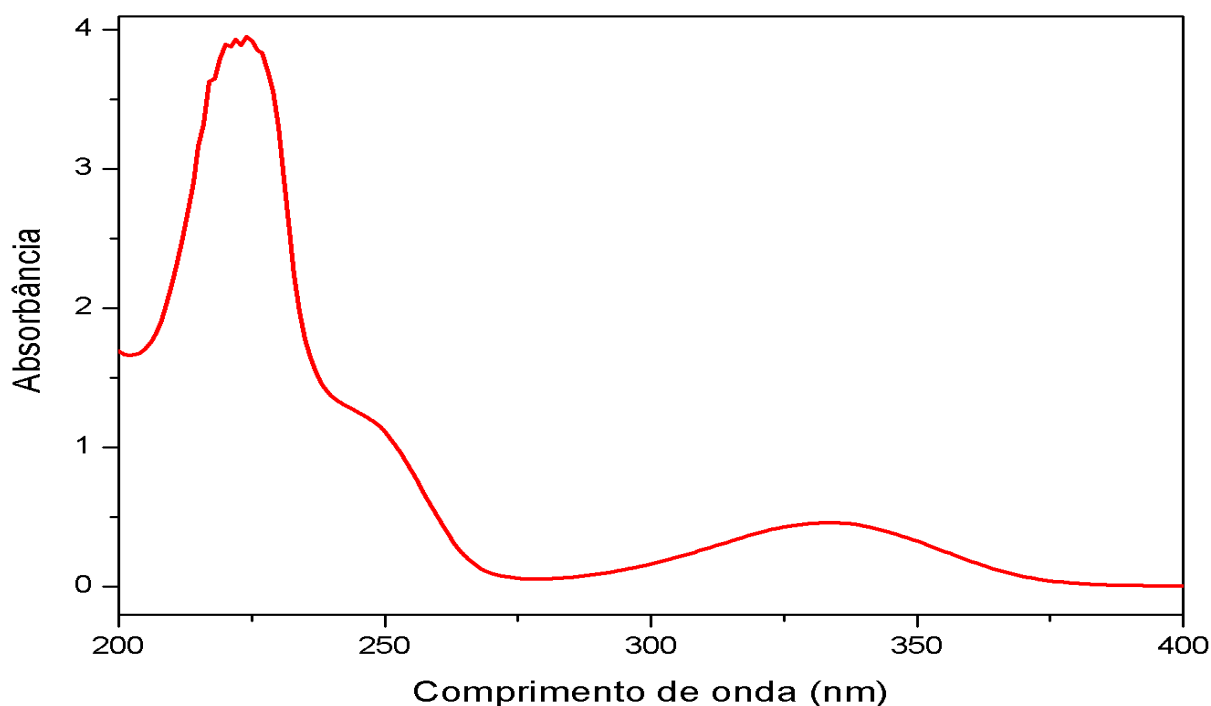


Figura 19: Curva de absorção da Basagran®.

Primeiramente, foi realizado teste de degradação com Fe_3O_4 , que após uma hora de reação, mostrou que não houve diminuição da absorbância a 334 nm, o que indicaria diminuição na concentração do agrotóxico. Porém o que aconteceu foi um

acréscimo na absorção na região de 330nm devido ao espalhamento de luz causado pelas nanopartículas de Fe_3O_4 que, sem estar sob ação do ímã, ficam em suspensão em meio aquoso e também a possível formação de complexo entre o óxido de ferro II, III e o Basagran®. Na curva de 220nm é perceptível um pequeno decréscimo na absorção, porém, como dito anteriormente esse dado pode não ser preciso, logo foi considerada para efeito de comparação de degradação a banda em 330nm, que indica a não degradação do Basagran® por esse sistema, como pode ser visualizado na Figura 20.

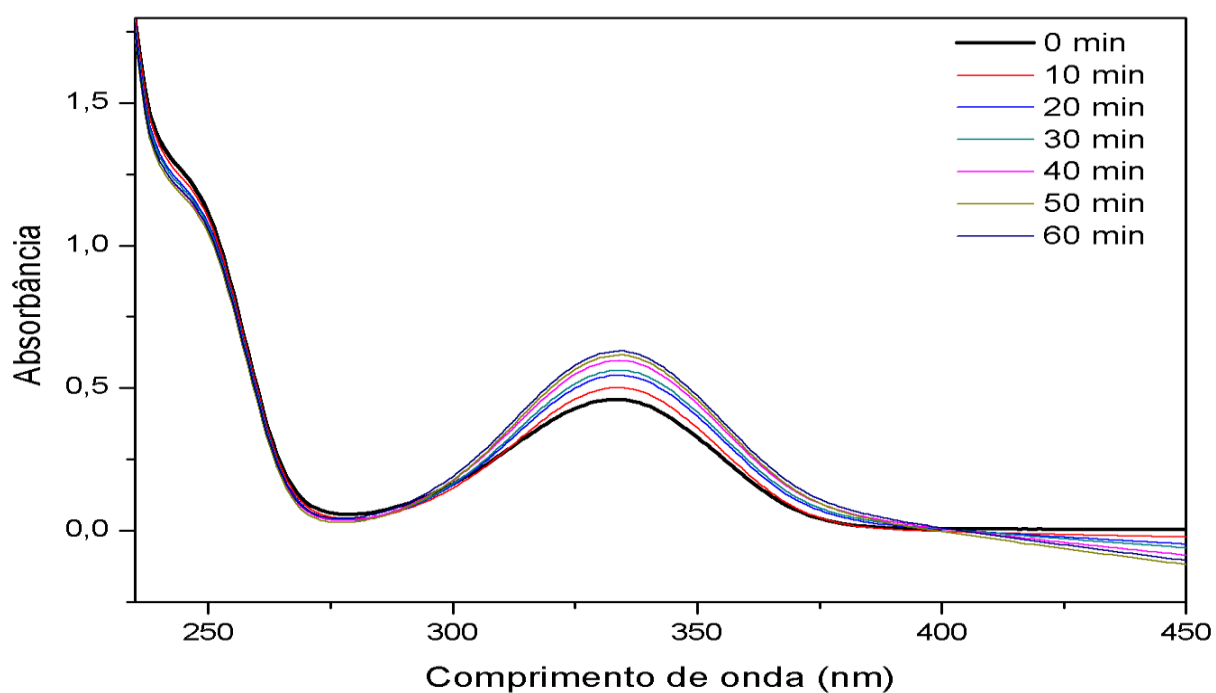


Figura 20: Absorção de Basagran com a partícula Fe_3O_4 puro.

É possível notar o espalhamento de luz causado pelas partículas em suspensão pela flutuação da linha base. Essa flutuação influencia diretamente no aumento da intensidade das curvas de absorção. Logo, com essa análise foi possível verificar que a partícula de Fe_3O_4 quando pura não funciona como fotocatalisador.

Essa característica foi apresentada na literatura onde a autora realizou a síntese de óxidos de ferro misto e utilizou óxido de ferro II, III para remoção de Basagran®, porém pelo método de adsorção. No estudo a autora afirma que além de

não ocorrer a adsorção do agrotóxico nas partículas do óxido pela formação de um complexo que mascara a adsorção e inviabiliza esse tipo de processo há um aumento na intensidade da absorção causada pelo complexo formado. Assim como o trabalho de Clausen e Fabricius que denotam pouca adsorção de bentazona pelas partículas dos óxidos de ferro magnéticos [86,88]

3.2.2 DEGRADAÇÃO DE BASAGRAN® COM $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$

As mesmas condições foram utilizadas para o teste de degradação de Basagran® com a partícula de fotocatalisador sintetizada de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$. A Figura 21 apresenta o gráfico de absorção de Basagran® com as partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$. A absorção, nesse caso, apresentou uma diminuição pouco significativa, evidenciando que não houve degradação do agrotóxico.

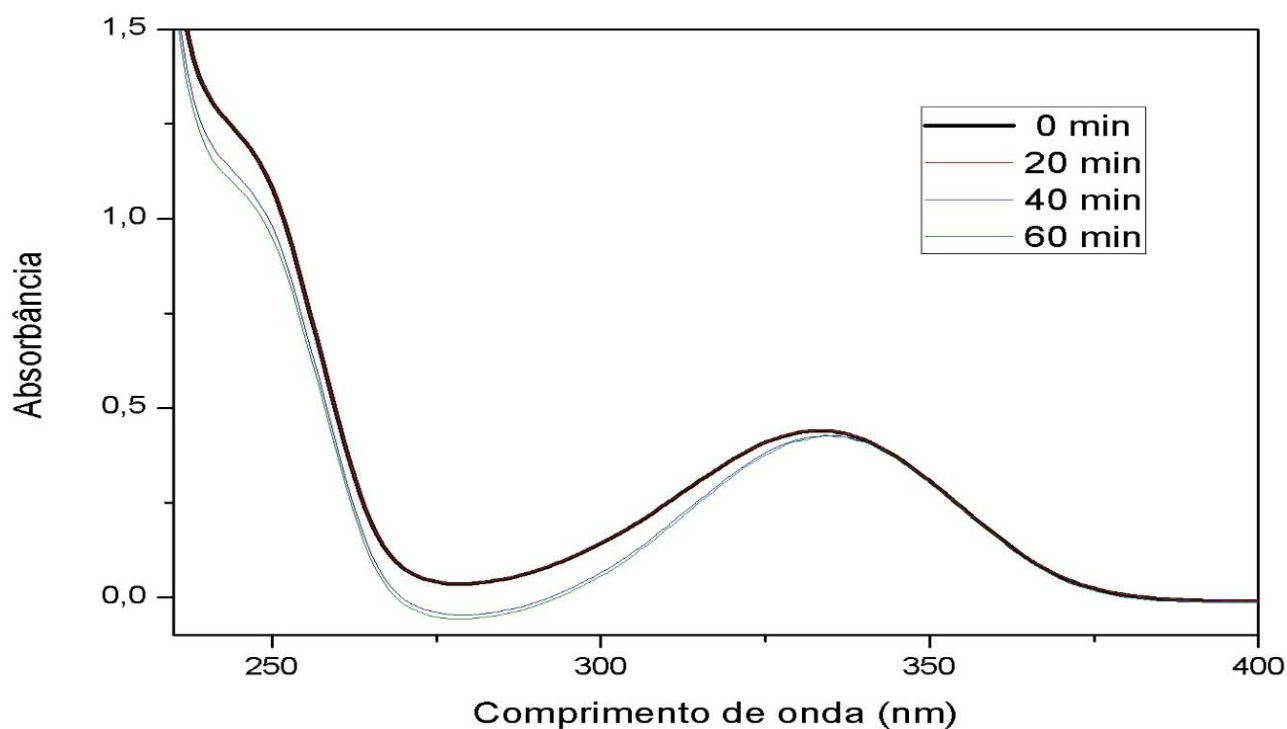


Figura 21: Gráfico de absorção de Basagran® com $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$

Além de não haver degradação significativa, nesse caso houve uma flutuação na linha base que hora estava mais próxima de zero, hora mais afastada. Esta flutuação foi causada pelo desprendimento de TiO_2 da amostra, que além de ser evidenciado pelo espectro era visualizado no momento experimento quando a solução se tornava esbranquiçada com o passar do tempo de exposição à luz.

Com a correção da linha base, foi possível calcular a pequena porcentagem de degradação causada pela partícula de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$, tendo uma taxa de 3% em uma hora de reação. Esse resultado demonstra que apesar de realizar a degradação, o herbicida ainda continua em grande concentração na amostra, provando que o $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ não mostrou ser um fotocatalisador eficiente para a degradação deste agrotóxico.

3.2.3 DEGRADAÇÃO DE BASAGRAN® COM $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ TRATADO A 360 °C

Não havendo a degradação do agrotóxico com as duas partículas contendo magnetita, foi realizado tratamento térmico a 360 °C para aumentar a adsorção das partículas de TiO_2 no Fe_3O_4 , a fim de evitar o desprendimento destas partículas de TiO_2 adsorvidas no momento da realização da fotodegradação buscando melhorar a funcionalidade desta partícula como fotocatalisadora (FIG 22).

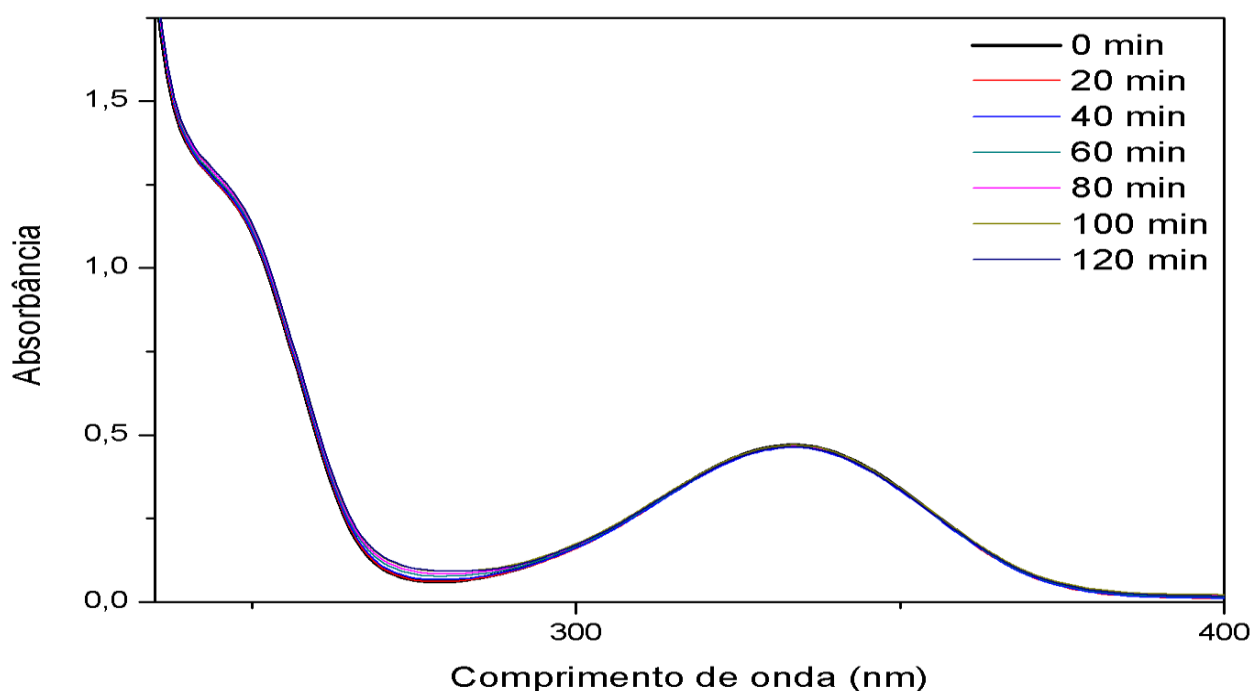


Figura 22: Gráfico de absorção de Basagran® com $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ tratado a 360 °C

Novamente, não houve degradação do agrotóxico e nesse caso, os dados mostraram que a concentração se manteve durante todo o processo, não alterando a absorção em nenhum dos comprimentos de onda de absorção característicos do Basagran®, como pode ser visto na Figura 22. Mesmo não havendo degradação o tempo de exposição foi aumentado para 2 horas para verificar se haveria dessorção

do TiO₂ e com isso possível verificar que não houve desprendimento do TiO₂, pois a linha base na análise não alterou em relação ao tempo.

3.2.4 DEGRADAÇÃO DE BASAGRAN® COM Fe₂O₃

Outra partícula foco de estudo foi o óxido de ferro III de cor vermelha. Esse óxido, diferentemente da magnetita, possui fraco ferromagnetismo quando puro, sendo atraído por ímãs fortes. Um dos objetivos do trabalho era possuir uma forma de recuperação eficiente do fotocatalisador e a ideia de utilizar uma fonte magnética para essa finalidade pode ser uma possibilidade.

Os testes de degradação para Fe₂O₃ seguiram as mesmas condições da última amostra, com duas horas de reação. Porém, como a degradação observada era pequena, as alíquotas foram retiradas a cada 10 minutos até que se completasse uma hora de reação. Depois foram coletadas mais duas alíquotas com uma hora e trinta minutos e com duas horas, para se ter a concentração ao final do processo. O gráfico foi construído e mostrado na Figura 23.

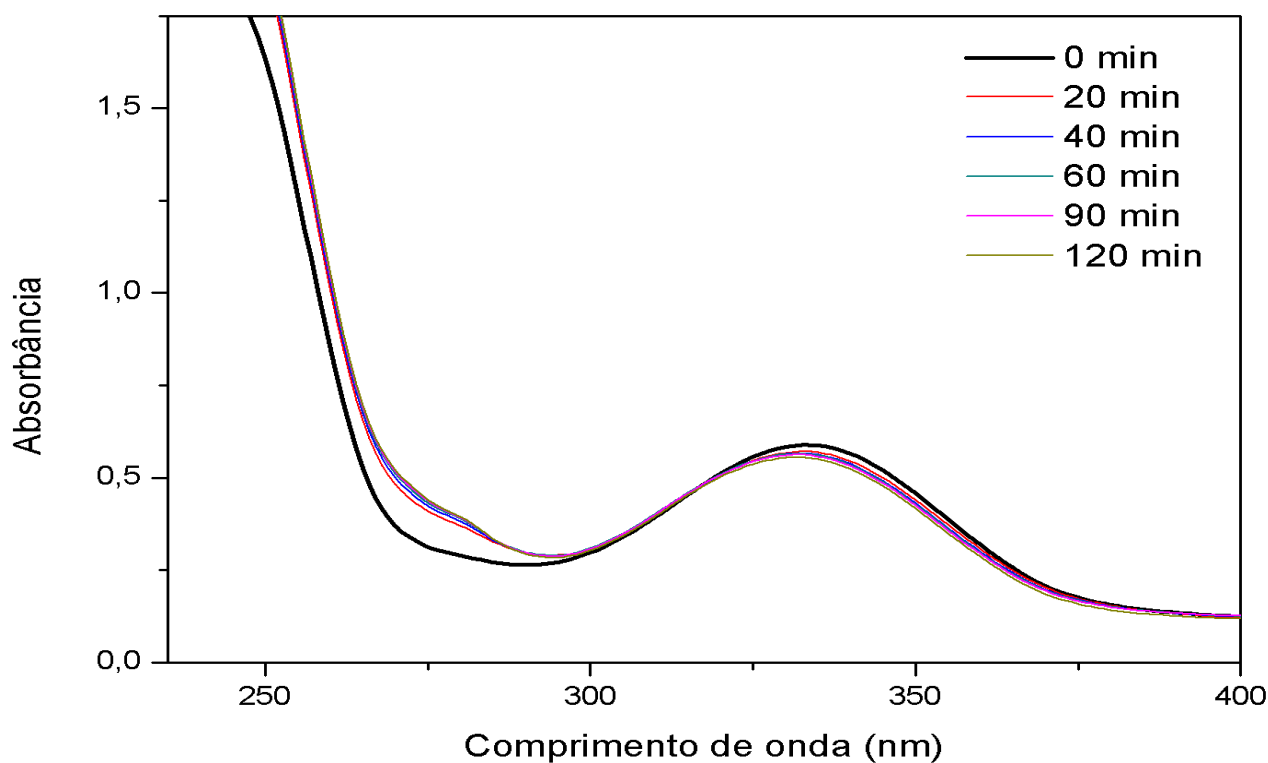


Figura 23: Gráfico de absorção de Basagran com Fe₂O₃ puro.

Os cálculos de degradação para a amostra com a partícula fotocatalisadora de Fe_2O_3 demonstraram que em duas horas de reação foi degradado 8% do princípio ativo do Basagran®, ou seja, a partícula funciona como fotocatalisadora, porém o processo de degradação com a lâmpada utilizada, cuja emissão de UV-A e UV-B perfazem aproximadamente apenas 3% de sua emissão total pode ser um limitante no processo.

3.2.5 DEGRADAÇÃO DE BASAGRAN® COM $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ TRATADO A 360 °C

Com as partículas óxido de ferro III dopada com dióxido de titânio, foram feitos os testes de degradação somente com a partícula tratada em alta temperatura, pois esse tratamento foi realizado com o material logo após a síntese, para agregar melhor na adsorção das partículas de TiO_2 na superfície do Fe_2O_3 .

A realização da dopagem e o tratamento em temperatura elevada fizeram com que as partículas que anteriormente eram fracamente ferromagnéticas perdessem totalmente essa propriedade. Essa característica demandou maior tempo para realização dos testes de degradação, pois o material tinha de ser decantado antes da coleta das alíquotas para leitura no espectro. Além disso, a recuperação antes idealizada com uma fonte eletromagnética ficou prejudicada.

Em contrapartida, os testes de degradação com essa partícula de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ tratado a 360 °C, foram promissores, realizando a degradação do princípio ativo do Basagran®, dados que podem ser vistos nas duas bandas de absorção do gráfico da Figura 24.

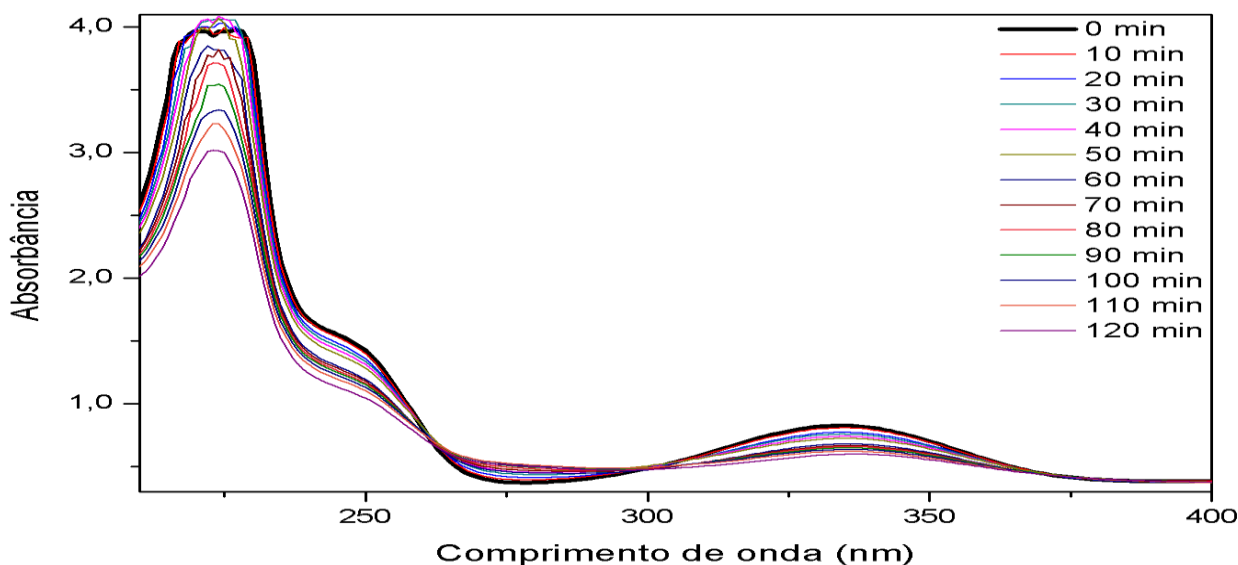


Figura 24: Gráfico de absorção de Basagran® com $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ tratado a 360 °C

Os resultados mostraram eficiência na degradação de Basagran® com a partícula sintetizada de Fe₂O₃-TiO₂ tratada a 360 °C. Na Figura 25, foi realizada ampliação na faixa entre 235 a 400 nm e diminuído o número de espectros para melhor visualização do decréscimo da absorbância apresentado quando o efluente foi irradiado com Fe₂O₃-TiO₂ tratada a 360 °C, que reflete na diminuição da concentração do efluente.

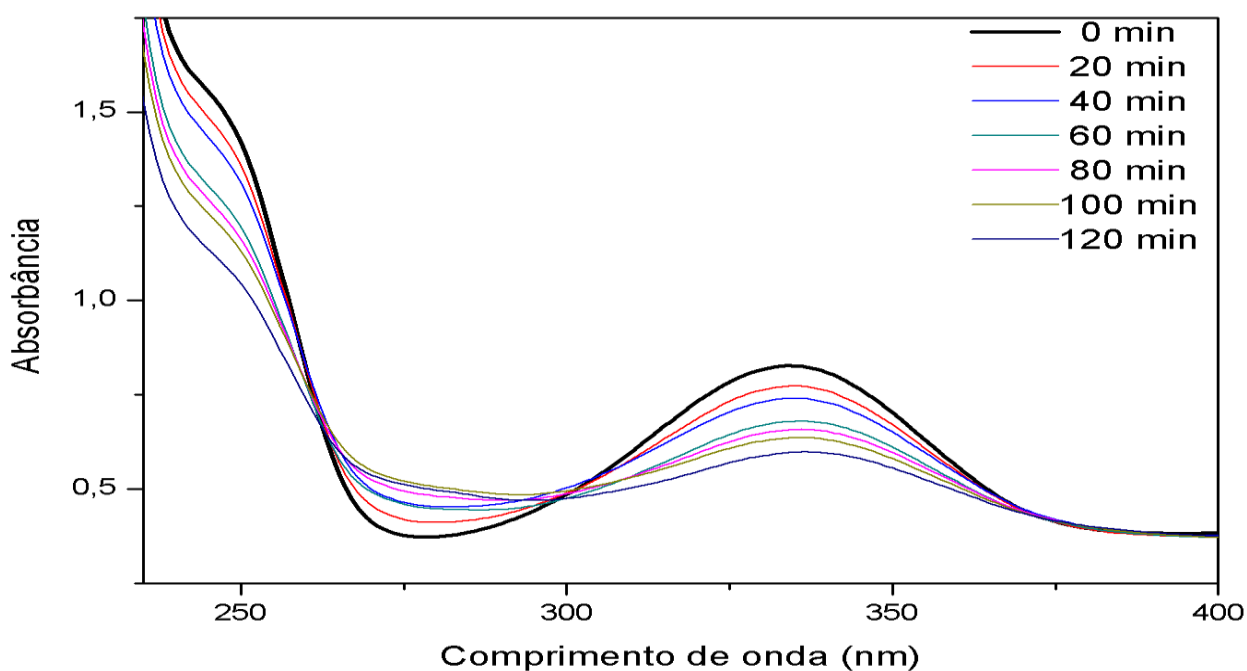


Figura 25: Absorção com Fe₂O₃-TiO₂ tratado a 360 °C, ampliação entre 235 a 400nm.

É possível observar a formação de um ponto isobéptico na região de 300 nm, evidenciando a existência de equilíbrio químico ácido-base ou tautomérico ou ainda ambos. Esse ponto demonstra a possível formação de produto intermediário da degradação da Bentazona. Segundo Santos, 2018, o composto bentazona pertence a função orgânica enoaminona apresentando estrutura conjugada N-C=C-C=O, levando a ocorrência de equilíbrio imino-enamina em meio aquoso. O ponto isobéptico, que pode ser visualizado na Figura 25, pode evidenciar então a formação dos intermediários apresentados no levantamento bibliográfico pelo ataque contínuo do radical OH. [89,90]

Para verificar a taxa de degradação foram calculadas as concentrações em cada leitura realizada, utilizando o coeficiente de absorvidade molar do princípio ativo do Basagran® (TAB 5) e expressadas tanto em mol L⁻¹ como em porcentagem restante do agrotóxico na solução. A Tabela 7 apresenta os valores da concentração remanescente da Bentazona na solução irradiada em relação ao tempo de irradiação no comprimento de onda de 334nm. [91]

Com os dados da Tabela 7 é possível verificar que em duas horas de reação com a lâmpada, em condições controladas, houve uma degradação de 51% do herbicida Basagran®, demonstrando que o processo de fotodegradação com as partículas de Fe₂O₃-TiO₂ tratada a 360 °C mostram-se promissores para a remediação de meios aquosos que contenham este herbicida.

Tabela 7: Diminuição da concentração do princípio ativo do Basagran® em relação ao tempo de fotoreação e a porcentagem remanescente do agrotóxico.

Tempo (minutos)	Concentração Bentazona (mol L ⁻¹)	Porcentagem
0	1,32E-04	100%
10	1,27E-04	96%
20	1,16E-04	88%
30	1,12E-04	85%
40	1,07E-04	81%
50	1,02E-04	77%
60	8,88E-05	67%
70	8,53E-05	64%
80	8,23E-05	62%
90	7,95E-05	60%
100	7,59E-05	57%
110	7,15E-05	54%
120	6,45E-05	49%

Com os dados de concentração calculados (TAB 7), foi construído o gráfico de degradação do Basagran® em relação ao tempo de exposição à luz UV, apresentado na Figura 26.

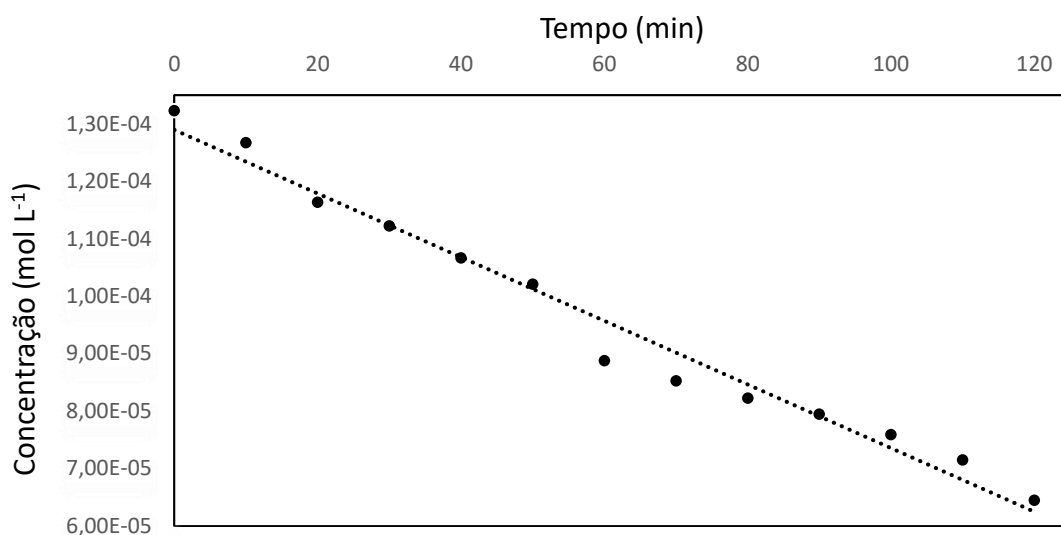


Figura 26: Gráfico de concentração (mol L⁻¹) relação ao tempo (min).

Schneider et al, 2014, realizou a degradação de 100% do princípio ativo do Basagran® em 270 min, utilizando TiO₂ e lâmpada de mercúrio de alta pressão. Diferente deste trabalho, a lâmpada de mercúrio tem mais emissão de raios UV-A e UV-B, o que faz com que a quebra das moléculas de bentazona seja facilitada. Em nosso trabalho, a emissão de UV produzida pela lâmpada é pequena, porém traz como vantagem maior comodidade ao pesquisador ao trabalhar com uma emissão controlada. [79]

3.2.5.1 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE BASAGRAN® COM Fe₂O₃-TiO₂ TRATADO A 360 °C

Para avaliar a cinética da reação de degradação do agrotóxico um modelo de pseudo-primeira ordem foi considerado. Nesse modelo cinético, o tratamento matemático relaciona a variação da concentração de Basagran® com o tempo de irradiação (Equação 22). Ao realizar a integração de t=0 e t_f, e que em t= a concentração de Basagran® é igual a concentração inicial, temos a relação da Equação 23. [79]

$$-\frac{d[\text{Basagran}]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{Basagran}] \quad (22)$$

$$\ln \left(\frac{[\text{Basagran}]_0}{[\text{Basagran}]} \right) = k_{\text{obs}} \times t \quad (23)$$

O gráfico de $\ln (C_0/C)$ foi plotado e a degradação de Basagran® pela partícula de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ tratada a $360\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou comportamento linear e a constante de velocidade do processo foi determinada pelo coeficiente angular da curva, que foi de $k=0,0058\text{ min}^{-1}$, obedecendo cinética de reação de pseudo-primeira ordem. No gráfico da Figura 27 estão apresentados os dados da cinética da degradação.

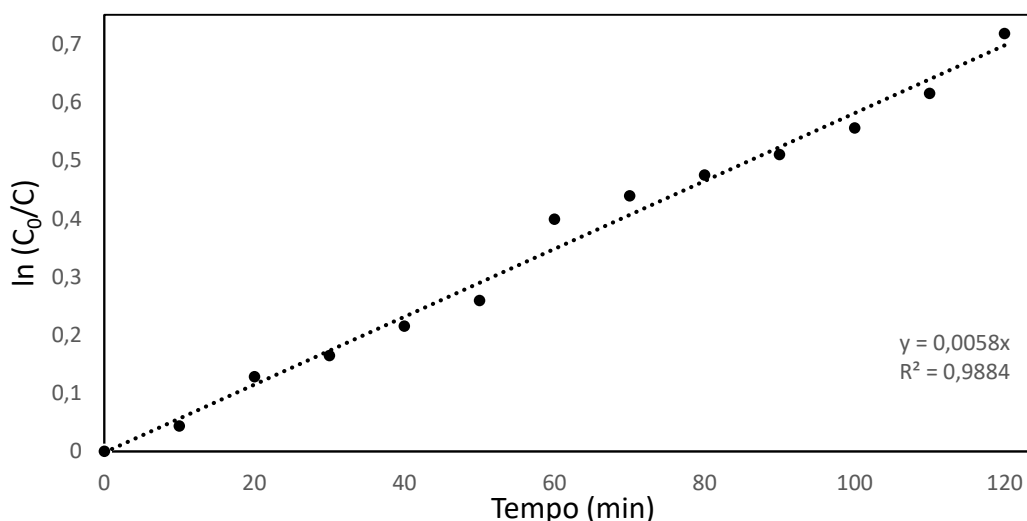


Figura 27: Gráfico de $\ln (c_0/c)$, no qual o coeficiente angular é igual a constante cinética de degradação.

O processo com magnetita mostrou-se pouco eficiente para a degradação de Bentazona, ao contrário do trabalho de Zheng, 2016, o qual foi referência para a síntese das partículas, que realizou a degradação de Monocrotophos em 100% no período de 1 hora, com redução de 71% do carbono orgânico total, porém, a pesquisa foi realizada com a fotorreação com lâmpada de alta pressão e potência de 100W. Essa lâmpada possui uma emissão de UV muito maior que a utilizada nessa pesquisa e pode ter sido crucial na eficiência do processo.[83]

Uma hipótese para melhores resultados sem que seja preciso alterar o tipo de lâmpada é realizar um tratamento em alta temperatura para secagem da amostra e melhor adesão das partículas de TiO_2 na superfície da magnetita logo após a realização da síntese, tal qual foi realizado com as partículas de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ que apresentaram resultados positivos, ou ainda trabalhar com uma mistura de 30 % de magnetita e 70% de óxido de ferro III, que apresentou atividade catalítica na degradação do agrotóxico. Desse modo agrega-se a propriedade magnética no fotocatalisador que efetivamente auxiliaram na degradação do agrotóxico, fazendo com que a recuperação deste catalisador por meio de um sistema magnético seja possibilitado ao final da degradação.

CAPÍTULO 4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando os objetivos do trabalho e os resultados obtidos, as conclusões são expostas:

Com o trabalho foi possível observar que ocorreu a incorporação do TiO_2 na superfície do Fe_3O_4 e do Fe_2O_3 , confirmando a síntese das partículas com o precursor Isopropóxido de titânio ocorreu de maneira efetiva.

Quanto a atividade fotocatalítica, foi observado que o óxido de ferro III de cor avermelhada composto por hematita e goethita apresentou propriedades fotocatalítica na degradação de Basagran® quando dopado com TiO_2 e tratada a $360\text{ }^\circ\text{C}$, ao passo que a partícula de óxido de ferro II, III magnético apresentou pouca ou nenhuma propriedade fotocatalítica quando aplicado à fotodegradação do agrotóxico Basagran®.

O tratamento térmico aplicado nas partículas mostrou-se eficiente para a melhorar a adsorção de TiO_2 nos óxidos de ferro, evitando que esse se desprendesse na solução de agrotóxico quando submetida a reação de fotodegradação.

Por fim, foi observado que a atividade catalítica da partícula sintetizada de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ tratada a $360\text{ }^\circ\text{C}$ realizou a degradação do agrotóxico Basagran®, apresentando uma degradação de 51% do agrotóxico em duas horas em condições controladas, seguindo cinética de pseudo-primeira ordem com a constante de $k=0,0058\text{ min}^{-1}$.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Evgenidou E, Fytianos K. Photodegradation of triazine herbicides in aqueous solutions and natural waters. *Journal of agricultural and food chemistry*. 2002; 50 (22):6423-6427.
2. Agência de Defesa Agropecuária do Paraná – ADAPAR. Dados do SIAGRO 2013 a 2017, disponível em: <http://www.adapar.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=389> acessado em: 15 de dezembro, 2018.
3. Carneiro FF. Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde EPSJV/Expressão Popular. 2015.
4. ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária; UFPR. Seminário Mercado de Agrotóxico e Regulação. 2012; Em: <http://www2.camara.leg.br/atividade-legislativa/comissoes/comissoes-permanentes/capadr/audiencias-publicas/audiencias-2012/rap-09-de-maio-de-2012-anvisa-agenor>. Acessado em: 15 de dezembro, 2018
5. Neto SA, De Andrade AR. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA® compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. *Electrochimica Acta*. 2009; 54 (7):2039-2045.
6. BASF - <https://agriculture.basf.com/br/pt/Protec%CC%A7a%CC%83o-de-Cultivos/Basagran.html>. Acessado em 15 de dezembro 2018.
7. Santos AK, Antonelli R, Gaydeczka B, et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*. 2016; 11 (2): 387-401.
8. Acton QA. *Issues in Life Sciences: Botany and Plant Biology Research*. Atlanta: Scholarly Editions, 2012.
9. Pires EC, Momenti TJ. Combination of an anaerobic process with O₃, UV and O₃/UV for cellulose pulp bleaching effluent treatment. *Desalination and Water Treatment*, 2009; 5(1-3):213-222.
10. Conceição JCPR, Conceição PHZ. *Agricultura: Evolução e importância para a balança comercial Brasileira, Texto para Discussão, Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA)*. Brasília. 2014:36.
11. Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (CEPEA).. Disponível em <http://cepea.esalq.usp.br/pib/>. Acessado em 22 de março de 2018.

12. Brasil; Ministério Da Agricultura, Pecuária E Abastecimento - MAPA. Brasil avança na produção mundial de alimentos. 2011; Disponível em <http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2011/06/brasil-avanca-na-producao-mundial-de-alimentos>. Acessado em setembro de 2018.
13. Peres F, Rozemberg B, Lucca SR. Percepção de riscos no trabalho rural em uma região agrícola do estado do Rio de Janeiro, Brasil: agrotóxicos, saúde e meio ambiente. Caderno de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 2005; 21(6):1836-1844.
14. Rodrigues BN, Almeida FS. Guia de Herbicidas, 5ª ed., Londrina: Grafmarke, 2005.
15. Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais-IPEF, Norma Reguladora Rural - NRR-5 - Produtos Químicos. 2008; Disponível em: <http://www.ipef.br/legislacao/bdlegislacao/detalhes.asp?id=5153>. Acessado em setembro de 2018
16. USEPA. Pesticide Registration and Classification Procedures (FR 53). U.S. Environmental Protection Agency. 2006; Disponível em: <https://www.epa.gov/pesticide-registration/pesticide-registration-and-classification-procedures-fr-53>. Acessado em setembro de 2018.
17. Spadotto CA, Gomes MAF, Luchini LC, De Andréa MM. Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações. Embrapa Meio Ambiente. Documentos, 2004.
18. Benbrook CM. Impacts of genetically engineered crops on pesticide use in the US-The first sixteen years. Environmental Sciences Europe. 2012; 24(1): 24.
19. Almeida VES, Friedrich K, Tygel AF, et al. Uso de sementes geneticamente modificadas e agrotóxicos no Brasil: cultivando perigo. Ciência & Saúde Coletiva. 2017; 22(10): 3333-3339.
20. Rosa IF, Pessoa VM, Rigotto RM. Introdução: agrotóxicos, saúde humana e os caminhos do estudo epidemiológico. Rigotto RM (Org.). Agrotóxicos, Trabalho e Saúde: vulnerabilidade e resistência no contexto da modernização agrícola no Baixo Jaguaribe/CE. Fortaleza: Edições UFC, Expressão Popular. 2011:217-256.
21. Rigotto RM, Silva AMC, Ferreira MJM, et al. Tendências de agravos crônicos à saúde associados a agrotóxicos em região de fruticultura no Ceará, Brasil. Rev Bras Epidemiol. 2013; 16(3): 763-773.
22. Flores AV, Ribeiro JN, Neves AA, Queiroz ELRD. Organoclorados: um problema de saúde pública. Ambiente & Sociedade. 2004; 2(2): 111-125.
23. Sousa JA, Feitosa HO, Carvalho CM, et al. Perceptions of farmers on the pesticide use. Revista Brasileira de Agricultura Irrigada. 2016; 10(5):976-989.

24. Ricart M, Guasch H, Barceló D, et al. Primary and complex stressors in polluted mediterranean rivers: Pesticide effects on biological communities, *Journal of Hydrology*. 2010; 383(1-2):52-61.
25. Teijon G, Candela L, Tamoh K, et al. "Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Science of the Total Environment*. 2010; 408(17):3584–3595.
26. Bushway RJ, Hurst HL, Perkins LB, et al. Atrazine, alachlor, and carbofuran contamination of well water in central Maine. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. 1992; 49(1): 1-9.
27. Papadakis EN, Tsaboula A, Kotopoulou A, et al. Pesticides in the surface waters of Lake Vistonis Basin, Greece: Occurrence and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*. 2015; 536: 793-802.
28. Gomes MAF, Spadotto CA, Lanchotte VL. Ocorrência do herbicida tebutiuron na água subterrânea da microbacia do Córrego Espreado, Ribeirão Preto-SP. *Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente*. 2001; 11: 65-76.
29. Stone WW, Gilliom RJ, Ryberg KR. Pesticides in US streams and rivers: occurrence and trends during 1992–2011. 2014; 48(19):11025-11030.
30. Rippy MA, Deletic A, Black J, et al. Pesticide occurrence and spatio-temporal variability in urban run-off across Australia. *Water research*. 2017; 115:245-255.
31. Guo J, Li Z, Ranasinghe P, Bonina S, et al. Occurrence of atrazine and related compounds in sediments of upper Great Lakes. *Environmental science & technology*. 2016; 50 (14): 7335-7343.
32. Andia JPM. Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção [tese]. Rio de Janeiro, PUC-Rio, curso de Engenharia de Materiais; 2009.
33. Gupta VK, Ali I, Saini VK. Adsorption of 2, 4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006; 299(2): 556-563.
34. Ao W, Fu J, Mao X, et. al. Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018; 92:958-979.
35. Teixeira CPAB, Jardim WF. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. *Caderno temático*, 2005; 3:83.
36. Teran F. Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de procesamento de couro. *Monografias Ambientais*. 2014; 13(3): 3316-3325.

37. Bila DM, Azevedo EB, Dezotti M. Ozonização e Processos Oxidativos Avançados. "Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos". Rio de Janeiro: E-papers, 2008:360.
38. Guimarães JR, Farah CRT, Maniero MG, Fadini PS. Degradation of formaldehyde by advanced oxidation processes. *Journal of environmental management*, 2012; 107:96-101.
39. Huang CP, Dong C, Tang Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste management*. 1993; 13(5-7): 361-377.
40. Shu HY, Chang MC. Pre-ozonation coupled with UV/H₂O₂ process for the decoloration and mineralization of cotton dyeing effluent and synthesized C. I. Direct Black 22 wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;121: 127-133.
41. Nogueira RFP, Jardim WFA. Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química nova*. 1998; 21(1): 69-72.
42. Andrade PS, Lima CAP, Sousa JT, et al. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. *Química Nova*, 2007; 30(5):1082-1087.
43. Santos, L. M. et al. Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea [tese]. Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, curso de Química; 2017.
44. Ziolli RL, Jardim WF. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*. 1998; 21(3): 319-325.
45. Teixeira LA, Arellano MT, Marquez CO, Yokoyama L, Araujo FV. Tratamento de efluentes contendo cianeto por oxigênio singlete gerado através da reação de peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio. In: XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, Goiânia. 2013: 427-435.
46. Mattos ILD, Shiraishi KA, Braz AD, Fernandes JR. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. *Química Nova*, 2003; 26(3): 373-380.
47. Araújo FVF, Yokohama L. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. *Química Nova*, 2005; 29 (1): 11-14.
48. Costa MPD, Pancotto JVS, Alcântara MAK, et al. Combinação de processos oxidativos fotoirradiados por luz solar para tratamento de percolado de aterro sanitário: catálise heterogênea (TiO₂ versus catálise homogênea (H₂O₂)). *Revista Ambiente & Água*. 2013; 8(1):290-306.
49. Poyatos JM, Muño MM, Almecija MC, et al. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2010; 205(1-4):187-204.

50. Souza, D. R. et al. Aplicabilidade de reações de Fenton e foto-Fenton no tratamento de glifosato comercial [tese]. Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, curso de Química; 2011.
51. Nogueira RFP, Trovó AG, Silva MRAD, et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, 2007; 400-408.
52. Amorim CC, Leão MMD, Moreira RFPM. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. *Eng Sanit Ambient*. 2009; 14(4): 543-550.
53. Soon A, Hameed BH. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*. 2011; 269(1-3): 1-16.
54. Guo L, Chen F, Fan X, et al. S-doped α -Fe₂O₃ as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of acid orange 7 and phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010; 96(1-2): 162-168.
55. Chou S, Huang C, Huang Y. Heterogeneous and homogeneous catalytic oxidation by supported γ -FeOOH in a fluidized-bed reactor: kinetic approach. *Environmental science & technology*. 2001; 35(6): 1247-1251.
56. Zhang G, Gao Y, Zhang Y, Guo Y. Fe₂O₃-pillared rectorite as an efficient and stable Fenton-like heterogeneous catalyst for photodegradation of organic contaminants. *Environmental science & technology*. 2010; 44 (16): 6384-6389.
57. Xu L, Wang J. Magnetic nanoscaled Fe₃O₄/CeO₂ composite as an efficient Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-chlorophenol. *Environmental science & technology*. 2012; 46(18): 10145-10153.
58. Cornell RM, Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. 2^a edition. Weinheim: John Wiley & Sons; 2003.
59. Liu H, Gao L. Preparation and properties of nanocrystalline α -Fe₂O₃-sensitized TiO₂ nanosheets as a visible light photocatalyst. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006; 89(1): 370-373.
60. Oliveira LC, Fabris JD, Pereira MC. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova*. 2013; 36 (1): 123-130.
61. Magalhaes F. Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos [tese]. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, curso de Química; 2008.
62. Saleiro GT, Cardoso SL, Toledo R, Holanda JN. Evaluation of the crystalline phases of supported titanium dioxide in red ceramic. *Cerâmica*. 2010; 56(338): 162-167.
63. Vogelpohl A. Applications of AOPs in wastewater treatment. *Water Science and Technology*. 2007; 55(12): 207-235.
64. Seiber, JN, Kleinschmidt, LA. Contributions of pesticide residue chemistry to improving food and environmental safety: past and present accomplishments and future challenges. *Journal of agricultural and food chemistry*. 2011; 59(14): 7536-7543.

65. Quan X, Zhao X, Chen S, Zhao H, et al. Enhancement of p, p'-DDT photodegradation on soil surfaces using TiO₂ induced by UV-light. *Chemosphere*. 2005; 60 (2):266-273.
66. Wang JX, Shuo CHEN, Xie QUAN. Enhanced photodegradation of phenolic compounds by adding TiO₂ to soil in a rotary reactor. *Journal of Environmental Sciences*. 2006; 18 (6):1107-1112.
67. Zhang L, Li P, Gong Z, Li X. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO₂ under UV light. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;158 (2):478-484.
68. Burrows HD, Canle M, Santaballa JA, Steenken S. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of photochemistry and photobiology B: Biology*. 2002; 67 (2):71-108.
69. Pozdnyakov IP, Sherin PS, Salomatova VA, et al. Photooxidation of herbicide amitrole in the presence of fulvic acid. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017; 25 (21):20320-20327.
70. Orellana-García F, Álvarez MA, López-Ramón V, et al. Photodegradation of herbicides with different chemical natures in aqueous solution by ultraviolet radiation: Effects of operational variables and solution chemistry. *Chemical Engineering Journal*. 2014; 255:307-315.
71. Jiang, C. et al. Assessment of Photodegradation of Herbicide Prometryn in Soil. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 228, n. 4, p. 135, 2017.
72. Rering C, Williams K, Hengel M, Tjeerdema R. Comparison of Direct and Indirect Photolysis in Imazosulfuron Photodegradation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2017; 65(15):3103-3108.
73. Lindino CA, Ferradoza BC, Hoss, D, Hoff SSC. Degradação do agrotóxico Connect® com fotocatalisador hidroxiapatita. *Ciência e Natura*. 2016; 38(3):1570 – 1579
74. Liu X, Hong H, Wu X, et al. Synthesis of TiO₂-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for Efficient Adsorption and Photodegradation of Herbicides. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2016; 227(1):21.
75. Vieira EDR, Torres JPM, Malm O. DDT environmental persistence from its use in a vector control program: a case study. *Environmental research*. 2001; 86 (2):174-182.
76. Binelli A, Provini A. POPs in edible clams from different Italian and European markets and possible human health risk. *Marine Pollution Bulletin*. 2003; 46(7):879-886.

77. Sivagami K, Vikraman B, Krishna R R, Swaminathan T. Chlorpyrifos and Endosulfan degradation studies in an annular slurry photo reactor. *Ecotoxicology and environmental safety*. 2016; 134:327-331.
78. Amarathunga AAD, Kazama F. Photodegradation of chlorpyrifos with humic acid-bound suspended matter. *Journal of hazardous materials*. 2014; 280: 671–677.
79. Schneider MV, Rosa MF, Lobo VS, Bariccatti RA. Degradação fotocatalítica de bentazona com TiO₂. *Engenharia sanitária e ambiental*. 2014; 19 (1):61-66.
80. Gholami M, Shirzad-Siboni M, Farzadkia M, Yang JK. Synthesis, characterization, and application of ZnO/TiO₂ nanocomposite for photocatalysis of a herbicide (bentazon). *Desalination and water treatment*. 2016; 57 (29):13632-13644.
81. Marchi G, Marchi ECS, Guimarães TG. *Herbicidas: mecanismos de ação e uso*. 1^o edição. Embrapa cerrados, Planaltina, 2008.
82. Salman JM, Njoku VO, Hameed BH. Bentazon and carbofuran adsorption onto date seed activated carbon: kinetics and equilibrium. *Chemical engineering journal*. 2011;173(2):361-368.
83. Zheng I, Xu H, Pi F, Zhang Y, Sun X. Synthesis of Fe₃O₄@mTiO₂ nanocomposites for the photocatalytic degradation of monocrotophos under uv illumination. *Rsc advances*. 2016; 6(90):87273-87281.
84. Oliveira PL, Araújo DS, Costa ACFM, Oliveira, LSC. Analysis of x-ray diffraction of the titanium dioxide (tio_2) synthesized by the pechini method for application in heterogeneous photocatalysis processes. 22^o CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 06 a 10 de Novembro de 2016, Natal. INIS 48069723; v.48 (1):964-974.
85. Zhang WF, He YL, Zhang MS, Yin Z, Chen Q. Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals. *Journal of physics d: applied physics*. 2000; 33 (8), 912-916.
86. Oliveira CD, Bariccatti RA. Síntese de nano partícula de óxidos misto e estudo de adsorção de agrotóxico. 4^o encontro nacional de iniciação científica, tecnológica e inovação. 23 e 24 de outubro de 2018. Cascavel. ISSN 2448-0681.
87. Eyheraguibel B, Ter Halle A, Richard C. Photodegradation of bentazon, clopyralid, and triclopyr on model leaves: importance of a systematic evaluation of pesticide photostability on crops. *Journal of agricultural and food chemistry*. 2009; 57(5):1960-1966.
88. Clausen L, Fabricius I. Atrazine, isoproturon, mecoprop, 2, 4-D, and bentazone adsorption onto iron oxides. *Journal of environmental quality*. 2001; 30(3):858-869.

89. Santos, M. influência da superfície e do processo de semeadura na adesão de filmes de diamante micro/nanocristalino dopados com boro em substrato de titânio e sua aplicação no estudo da degradação eletroquímica do herbicida bentazona. 2018. tese de doutorado. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE. São José dos Campos.
90. Ania CO, Béguin F. Mechanism of adsorption and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions. water research. 2007; 41(15):3372-3380
91. EU Commission. Review Report for the Active Substance Bentazone. Directorate E, Document 7585/VI/97-final (30 Nov 2000). EU Commission. 2000; Disponível Em: http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list1-14_en.pdf (acesso em 15 de dezembro, 2018)