



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LEILA MARIA MENDES SANTOS

**REMEDIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE PESTICIDA
ORGANOFOSFORADO EMPREGANDO FOTOCATALISADORES
A BASE DE ZnO E TiO₂ E UMA ARGILA NATURAL**

Salvador

2019

LEILA MARIA MENDES SANTOS

**REMEDIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE PESTICIDA
ORGANOFOSFORADO EMPREGANDO FOTOCATALISADORES
A BASE DE ZnO E TiO₂ E UMA ARGILA NATURAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química, Instituto de Química, Universidade
Federal da Bahia.

Orientadora: Prof. Dra. Luciana Almeida da Silva

Agradecimentos

“Agora, nosso Deus, damos-Te graças, louvamos o Teu glorioso nome.”

1Cr 29,13

Tudo que vivi até aqui, serviu para provar que Deus existe e embora eu não mereça, Ele me sustentou! Por isso, gratidão eterna a Deus, o Senhor do tempo! Pelo sustento e por ter enviado anjos para me ajudar a chegar ao fim dessa etapa.

Agradeço a professora Luciana pela orientação e paciência.

Aos alunos de Iniciação Científica Vitória, Elton, Eduarda e principalmente a Sheila, que foram essenciais para este projeto.

Aos Laboratórios Multi-Usuário de Microscopia Eletrônica da UFBA (LAMUME), pelas análises de MEV e EDX superficial, Laboratório de Catálise e Materiais (LabCat), pelas análises de EDX do bulk, dentre outros auxílios durante outros procedimentos realizados no trabalho, a Paula Aparecida e a professora Zênis Novais pelas análises de DRS e a Vilberto Nascimento, pelos difratogramas de raios X realizados no laboratório do Departamento de Química Geral e Inorgânica da UFBA.

A Madson e ao CIENAN pelo intenso apoio no projeto.

À CAPES, pela bolsa de estudo do doutorado.

Aos professores e amigos do grupo LPQ pela parceria nessa jornada, todos eles tiveram sua devida importância no decorrer deste processo. Porém em especial, melhores que fotocatalisadores numa reação fotocatalítica, foram: Cris, Tuany, Grazi, Paulinha, Lari, Milena e Dalila, a elas eu serei eternamente grata.

Por fim, minha família, meu alicerce, minha fortaleza! Eles protagonizaram esta conquista, e a mesma é dedicada a todos vocês: meu pai José Reginaldo (*in memoriam*), minha mãe Maria das Graças, por representarem o amor na minha vida, meus irmãos, sobrinhos e cunhados(as) pelo incentivo e torcida, meu esposo Edson Fernandes pelo companheirismo e a meu bebê Théo, ele quem me motivou todos os dias a chegar até aqui e com toda certeza me motivará a chegar ainda mais longe.

Gratidão!

Resumo

Nos últimos anos a utilização de pesticidas tornou-se mais intensa para atender a demanda de alimentos da crescente população mundial. Com a geração de uma maior quantidade de resíduos de pesticidas é necessária uma abordagem eficaz e sustentável para degradação desses poluentes ambientais. Um processo baseado na fotocatalise é apresentado neste trabalho como uma alternativa sustentável, eficiente e de baixo custo para remediação desse tipo de poluente. Nesse contexto, a atividade fotocatalítica de materiais livres de metais tóxicos com potencial uso de radiação solar foi avaliada na degradação do pesticida organofosforado fention. Os fotocatalisadores avaliados foram os óxidos TiO_2 e ZnO puros e dopados com nitrogênio ($\text{TiO}_2\text{-N}$ e ZnO-N), bem como na forma de compósitos com uma argila natural rica em hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) conhecida pelo nome de origem indígena *tauá* ($\text{TiO}_2/\text{Tauá}$ e $\text{ZnO}/\text{Tauá}$). Os fotocatalisadores foram preparados pelos métodos de síntese sol-gel e Pechini. As análises de difração de raios X confirmaram as fases TiO_2 e ZnO dos óxidos nos materiais dopados e nos compósitos, que foram também caracterizados por MEV, EDX e DRS. O estudo da química de superfície pelo método de adsorção foi capaz de identificar a condição ideal de pH para melhor atividade fotocatalítica. Os fotocatalisadores foram irradiados com luz visível e ultravioleta e auxiliados com o oxidante H_2O_2 e o monitoramento do decréscimo da concentração do fention durante a irradiação foi realizado empregando um método espectrofotométrico após extração com diclorometano. Os compósitos $\text{ZnO}/\text{Tauá}$ e $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$ foram os fotocatalisadores mais ativos quando comparados aos componentes individuais e aos óxidos dopados, alcançando 90,3% e 87,0% de fotodegradação, respectivamente. A concentração inicial do pesticida e a concentração do oxidante auxiliar H_2O_2 foram estudadas como parâmetros reacionais que influenciam na atividade fotocatalítica. A otimização dos parâmetros reacionais para o fotocatalisador mais ativo ($\text{ZnO}/\text{Tauá}$) resultou na fotodegradação do fention em 30 minutos quando a concentração inicial do pesticida foi de 30 mg L^{-1} e a concentração de H_2O_2 de 100 mg L^{-1} .

Palavras-Chave: Pesticidas, fotocatalise, fention, óxido de zinco, dióxido de titânio, *tauá*, dopagem.

Abstract

In recent years pesticide use has become intense to meet the food demand of the world's growing population. The increase in the generation of more pesticide residues requires an effective and sustainable approach capable to degradate these environmental pollutants. A process based on the photocatalysis is presented in this work as a sustainable, efficient and low cost alternative for remediation of this type of pollutant. In this context, the photocatalytic activity of toxic metal-free materials with potential use of solar power was evaluated in the degradation of fenthion, an organophosphate pesticide. The photocatalysts evaluated were pure and nitrogen-doped TiO₂ and ZnO (TiO₂-N and ZnO-N), as well as in the form of composites with a hematite-rich natural clay (TiO₂/*Tauá* and ZnO/*Tauá*, where *tauá* is a Brazilian indigenous word that means red clay). The photocatalysts were prepared by sol-gel and Pechini methods of synthesis. X-ray diffraction analysis has confirmed the presence of TiO₂ and ZnO phases in the doped materials and composites, which were also characterized by SEM, EDX and DRS. The study of surface chemistry by the adsorption method was able to identify the ideal pH condition for better photocatalytic activity. The photocatalysts were irradiated with visible and ultraviolet light aided with the oxidant H₂O₂. The monitoring of fenthion concentration during irradiation was performed using a spectrophotometric method after dichloromethane extraction. ZnO/*Tauá* and TiO₂/*Tauá* composites were the most active photocatalysts when compared to individual components and doped oxides, reaching 90.3% and 87.0% photodegradation, respectively. The optimization of reaction parameters for the most active photocatalyst (ZnO/*Tauá*) resulted in fenthion photodegradation within 30 minutes when the initial pesticide concentration was 30 mg L⁻¹ and the H₂O₂ concentration was 100 mg L⁻¹.

Keywords: Pesticides, photocatalysis, fenthion, zinc oxide, titanium dioxide, *tauá*, doping.

SIGLAS e ABREVIATURAS

BC: Banda de Condução

BV: Banda de Valência

EDX: Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X

DI-SPME: *Direct Immersion-Solid Phase Microextraction*

DRX: Difractometria de Raios-X

DRS: Espectroscopia de Reflectância Difusa

Eg: Energia de *band gap*

GC-MS: *Gas Chromatography–Mass Spectrometry*

ICSD: *Inorganic Crystal Structure Database*

LMR: Limite Maximo de Resíduo

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

OMS: Organização Mundial de Saúde

POA: Processos Oxidativos Avançados

UV: Ultravioleta

Vis: Visível

SDME: *Single Drop Microextraction*

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Quantidade de agrotóxicos liberados desde o ano de 2005	17
Figura 2	Estrutura química geral de pesticida organofosforado. X: representa O, S e Se; L: representa halogênios, grupos alcóxidos, grupos alquil aminas, etc. e R1 e R2, geralmente são representações dos grupos alquil, SR', OR' ou NHR'	26
Figura 3	Tipos de pesticidas quanto à natureza da praga controlada e ao grupo químico que a pertencem	27
Figura 4	Estrutura química do fention	28
Figura	Mecanismo de inibição da acetilcolinesterase por um pesticida organofosforado	33
Figura 6	Respectivas energias das bandas ocupadas e vazias em (a) um isolante, (b) de um metal com a banda inferior está somente parcialmente ocupada, (c) um metal no qual as bandas ocupada e vazia sobrepostas, e (d) um semicondutor	39
Figura 7	Diagrama de energias de <i>band gap</i> e as posições das bandas em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio de vários semicondutores em contato com uma solução aquosa de pH 1	42
Figura 8	a) Argila vermelha da Baía de Todos os Santos denominada Tauá (Foto de Railson Oliveira, 2010). b) Paleta cromática com tintas artesanais produzida com tauá no Projeto BTS em retalhos (Foto de Railson Oliveira, 2010).	45
Figura 9	Fluxograma da Síntese de TiO ₂ -N pelo método sol-gel..	52
Figura 10	Fluxograma da Síntese de ZnO pelo método Pechini	54
Figura 11	Fluxograma da Síntese de ZnO/ <i>Tauá</i> pelo método Pechini.	55
Figura 12	Fluxograma da Síntese de ZnO-N pelo método Pechini.	56
Figura 13	Esquema do sistema utilizado nas reações fotocatalíticas.	60
Figura 14	Mistura confinada no fotorreator sob irradiação ultravioleta.	61
Figura 15	Sólidos semicondutores utilizados na fotodegradação do fention (a) <i>Tauá</i> (b) <i>Tauá</i> calcinado 500°C por 4h (c) ZnO (d) ZnO/ <i>Tauá</i> (e) ZnO-N (f) TiO ₂ (g) TiO ₂ / <i>Tauá</i> (h) TiO ₂ -N.	66
Figura 16	Difratogramas de Raios X das amostras de ZnO e ZnO-N e comparação com padrão da base de dados ICSD.	66
Figura 17	Difratogramas de Raios X das amostras ZnO, da argila <i>Tauá</i> e do compósito ZnO/ <i>Tauá</i> e comparação com padrões da base de dados ICSD.	68
Figura 18	Difratogramas de Raios X das amostras de TiO ₂ e TiO ₂ -N e comparação com padrão da base de dados ICSD	69
Figura 19	Difratogramas de Raios X das amostras da argila <i>Tauá</i> , do compósito TiO ₂ / <i>Tauá</i> e do TiO ₂ e comparação com padrões da base de dados ICSD.	71
Figura 20	Imagem de MEV da amostra ZnO	72

Figura 21	Imagens de MEV da amostra ZnO-N (a) 100x de alcance (b) 10000x de alcance	73
Figura 22	Imagem de MEV das amostras (a) <i>Tauá</i> e (b) <i>Tauá</i> Calcinado	74
Figura 23	Imagens de MEV da amostra ZnO/ <i>Tauá</i> (a) 100x de alcance (b) 10000x de alcance	75
Figura 24	Imagem de MEV da amostra TiO ₂	76
Figura 25	Imagens de MEV da amostra TiO ₂ /N (a) 100x de alcance (b) 10000x de alcance	77
Figura 26	Imagens de MEV da amostra TiO ₂ / <i>Tauá</i> (a) 100x de alcance (b) 10000x de alcance	78
Figura 27	Espectro EDX de nanopartículas de ZnO	80
Figura 28	Espectro EDX da amostra dopada de ZnO-N	81
Figura 29	Espectro EDX do compósito de ZnO/ <i>Tauá</i>	82
Figura 30	Espectro EDX do compósito de TiO ₂	83
Figura 31	Espectro EDX do compósito de TiO ₂ -N	84
Figura 32	Espectro EDX do compósito de TiO ₂ - <i>Tauá</i>	84
Figura 33	Espectros UV-Vis das amostras de ZnO, <i>Tauá</i> , <i>Tauá</i> Calcinado e compósito ZnO/ <i>Tauá</i> .	86
Figura 34	Espectros UV-Vis das amostras de ZnO e ZnO-N.	87
Figura 35	Espectros UV-Vis das amostras de TiO ₂ , <i>Tauá</i> , <i>Tauá</i> Calcinado e compósito TiO ₂ / <i>Tauá</i> .	88
Figura 36	Espectros UV-Vis das amostras de TiO ₂ e TiO ₂ -N.	89
Figura 37	Gráfico $\hbar^2 \times E$ (eV) para determinação da energia de <i>band gap</i> pelo método geométrico das amostras (a) ZnO e (b) ZnO/ <i>Tauá</i> .	90
Figura 38	Estudo do equilíbrio químico na superfície do TiO ₂ -N.	93
Figura 39	Estudo do equilíbrio químico na superfície da amostra de <i>Tauá</i> calcinado à 500°C por 4 horas.	93
Figura 40	Estudo do equilíbrio químico na superfície dos óxidos ZnO, ZnO/ <i>Tauá</i> e ZnO-N.	94
Figura 41	Espectros de absorção UV-vis da solução de partida e após irradiada por 120 minutos em um teste fotocatalítico preliminar empregando o compósito ZnO/ <i>Tauá</i> ($\lambda > 370$ nm).	95
Figura 42	Cartucho com fases estacionárias usadas na separação do fention: (a) Florisil (b) C18	96
Figura 43	Espectros de absorção UV-vis das soluções resultantes do teste exploratório para a escolha de extração do solvente ($\lambda > 370$ nm)	97
Figura 44	Espectros de absorção UV-vis das soluções de lavagem e extrato com DCM para os fotocatalisadores (a) ZnO/ <i>Tauá</i> ; (b) <i>Tauá</i> ; (c) ZnO após os testes fotocatalíticos.	99
Figura 45	Curvas de degradação fotocatalítica do pesticida organofosforado fention empregando ZnO/ <i>Tauá</i> , ZnO, ZnO-N, <i>Tauá</i> calcinado, <i>Tauá</i> e um teste sem semiconductor ($\lambda > 370$ nm).	101

Figura 46	Curvas de degradação fotocatalítica do pesticida organofosforado fention empregando $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$, TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, <i>Tauá</i> calcinado, <i>Tauá</i> e teste sem semicondutor ($\lambda > 370$ nm).	102
Figura 47	Cinética de pseudo-primeira ordem para a fotodegradação do fention empregando $\text{ZnO}/\text{Tauá}$, ZnO , ZnO-N , <i>Tauá</i> calcinado, <i>Tauá</i> , Fotólise ($\lambda > 370$ nm) e Teste sem fonte de luz usando o $\text{ZnO}/\text{Tauá}$.	104
Figura 48	Cinética de pseudo-primeira ordem para a fotodegradação do fention empregando $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$, TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, <i>Tauá</i> calcinado, <i>Tauá</i> , Fotólise ($\lambda > 370$ nm) e Teste sem fonte luz usando o $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$.	105
Figura 49	Curvas de degradação fotocatalítica do pesticida organofosforado fention empregando $\text{ZnO}/\text{Tauá}$, ZnO , ZnO-N , <i>Tauá</i> e <i>Tauá</i> calcinado ($\lambda > 420$ nm).	107
Figura 50	Curvas de degradação fotocatalítica do pesticida organofosforado fention empregando $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$, TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, <i>Tauá</i> calcinado e o <i>Tauá</i> ($\lambda > 420$ nm)	108
Figura 51	Cinética de pseudo-primeira ordem para a fotodegradação do fention empregando $\text{ZnO}/\text{Tauá}$, ZnO , ZnO-N , <i>Tauá</i> e <i>Tauá</i> calcinado ($\lambda > 420$ nm).	110
Figura 52	Cinética de pseudo-primeira ordem para a fotodegradação do fention empregando $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$, TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, <i>Tauá</i> e <i>Tauá</i> calcinado ($\lambda > 420$ nm).	110
Figura 53	Efeito da concentração inicial do fention sobre a fotodegradação do fention com: (a) $\text{ZnO}/\text{Tauá}$ e (b) $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$.	113
Figura 54	Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio sobre a fotodegradação do Fention com: (a) $\text{ZnO}/\text{Tauá}$ e (b) $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$.	115
Figura 55	Curva cinética de degradação fotocatalítica para o pesticida Fention para os melhores parâmetros utilizando o $\text{ZnO}/\text{Tauá}$, com irradiação de luz visível ($\lambda > 420$ nm).	117
Figura 56	Esquema de geração e transferência de carga nos compósitos (a) $\text{ZnO}/\text{Tauá}$ e (b) $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$ com irradiação de luz visível.	118
Figura 57	Cromatograma de um padrão de fention com concentração analítica de 500 ppb	119
Figura 58	Espectro de massa correspondente à fragmentação do fention	119
Figura 59	Cromatograma da amostra irradiada com Vis utilizando o ZnO-Tauá	120
Figura 60	(a) Espectro produto de degradação (b) Espectro correspondente ao mesulfenfos	120
Figura 61	Etapas da oxidação do fention no processode degradação fotocatalítica	122

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Tipos de pesticidas quanto à natureza da praga controlada e ao grupo químico que a pertencem	23
Tabela 2	Tipos de pesticidas quanto à natureza da praga controlada e ao grupo químico que a pertencem	24
Tabela 3	Reagentes utilizados na síntese dos semicondutores.	49
Tabela 4	Reagentes utilizados nas extrações e reações fotocatalíticas	49
Tabela 5	Condições de operação do DRX	57
Tabela 6	Melhores condições de pH e as respectivas soluções tampão utilizadas nos testes fotocatalíticos	59
Tabela 7	Composição estimada pela análise de EDX (% m m ⁻¹) da superfície das amostras de <i>Tauá</i> e <i>Tauá</i> calcinado.	79
Tabela 8	Composição estimada pela análise de EDX (% m m ⁻¹) da superfície e a análise de EDX do bulk (% m m ⁻¹) das amostras ZnO, ZnO/ <i>Tauá</i> e ZnO-N.	79
Tabela 9	Composição estimada pela análise de EDX (% m m ⁻¹) da superfície e a análise de EDX do bulk (% m m ⁻¹) das amostras TiO ₂ , TiO ₂ / <i>Tauá</i> e TiO ₂ -N.	82
Tabela 10	Energias de <i>band gap</i> (<i>E_g</i>) para as amostras ZnO, TiO ₂ , ZnO-N, TiO ₂ -N, <i>Tauá</i> , <i>Tauá</i> calcinado e dos compósitos ZnO/ <i>Tauá</i> e TiO ₂ / <i>Tauá</i>	90
Tabela 11	Valores em percentagem para a fotodegradação do pesticida organofosforado fention usando irradiação UV-vis ($\lambda > .370$ nm).	103
Tabela 12	Constantes de velocidade aparentes e respectivos coeficientes de determinação para a cinética de fotodegradação do fention ($\lambda > 370$ nm).	105
Tabela 13	Valores em percentagem para a fotodegradação do pesticida organofosforado fention usando irradiação Vis ($\lambda > 420$ nm).	109
Tabela 14	Constantes de velocidade aparentes e respectivos coeficientes de determinação linear para a cinética de fotodegradação do fention ($\lambda > 420$ nm).	111
Tabela 15	Constantes de velocidade aparentes para a cinética de fotodegradação do pesticida fention em diferentes concentrações iniciais do pesticida em presença de ZnO/ <i>Tauá</i> .	113
Tabela 16	Constantes de velocidade aparentes para a cinética de fotodegradação do pesticida fention em diferentes concentrações iniciais do pesticida em presença de TiO ₂ / <i>Tauá</i> .	113

ÍNDICE

1 Introdução	14
2 Objetivos	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos Específicos	19
3 Revisão Bibliográfica	21
3.1 Pesticidas	21
3.1.1 Pesticidas Organofosforados	25
3.1.1.1 Fention	27
3.1.2 Efeitos ambientais e mecanismo de ação dos organofosforados	30
3.2 Processos Oxidativos Avançados (POA's) na degradação fotoquímica de pesticidas	36
3.2.1 Fotocatalise Heterogênea na degradação de Pesticidas e fatores que interferem na reação	37
3.2.1.1 Alguns semicondutores utilizados na fotodegradação de pesticidas	41
4. Materiais e Métodos	48
4.1 Reagentes	48
4.2 Preparo do <i>Tauá</i>	50
4.3 Síntese dos Materiais	50
4.3.1 Síntese de óxido de TiO_2, do compósito $TiO_2/Tauá$ e do óxidos dopados TiO_2-N e $ZnO-N$	50
4.3.1.1 Preparo do TiO_2 e do compósito $TiO_2/Tauá$	51
4.3.1.2 Preparo do TiO_2-N	51
4.3.2 Síntese de ZnO e dos compósitos $ZnO/tauá$	52

4.3.2.1 Preparo do ZnO	53
4.3.2.1 Preparo do compósitos ZnO/tauá	54
4.3.2.3 Preparo do oxido ZnO-N	55
4.4 Caracterização dos materiais	56
4.4.1 Difratometria de Raios X (DRX)	56
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
4.4.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	57
4.4.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)	58
4.4.5 Estudo da química de superfície	58
4.5 Teste fotocatalítico	59
4.6 Variação dos parâmetros reacionais	61
4.7 Extração da fase líquida	62
4.8 Análise da fase líquida	62
4.9 Análise da amostra irradiada por GC-MS	63
5 Resultados e Discussão	64
5.1 Caracterização	65
5.1.1 Difratometria de raios X (DRX)	65
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	71
5.1.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDX)	79
5.1.4 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)	85
5.1.5 Estudo da química de superfície	92
5.2 Teste Fotacatalítico	95
5.2.1 Otimização dos parâmetros da extração da fase líquida	95
5.2.2 Testes fotocatalíticos utilizando radiação UV-Vis ($\lambda > 370$ nm)	97
5.2.3 Testes fotocatalíticos utilizando radiação Visível ($\lambda > 420$ nm)	106

5.2 Efeitos dos Parâmetros da reação de fotodegradação	111
5.3.1 Efeito da Concentração do Pesticida	112
5.3.2 Efeito da Concentração do Oxidante Auxiliar: Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂)	114
5.3.3 Melhores parâmetros da reação	116
5.4 Proposta de Mecanismo Fotocatalítico	117
5.5 Identificação de produtos de degradação na fase líquida	118
6 Considerações Finais	123
7 Referências Bibliográficas	123
Anexo A - Espectros de absorção UV-vis	137

Capítulo 1

1.0 Introdução

A busca de materiais adequados para remoção de poluentes orgânicos da água e de outras matrizes têm sido uma das maiores preocupações entre pesquisadores do mundo inteiro (PHUONG et al., 2016). Dentre os perigosos poluentes orgânicos encontram-se os pesticidas. Em média, na ordem de 1kg/ha em um campo onde pratica-se a agricultura, cerca de um terço da massa total de pesticidas aplicada ao solo acaba como resíduo ligado ao solo. Dessa forma a sua significância ambiental é potencialmente elevada (BOESTEN, 2016).

Assim, vários métodos de descontaminação têm sido investigados nas últimas décadas, devido a um cenário onde a poluição ambiental é constante e o custo energético é elevado, tornando ainda mais difícil e imediata à missão da sociedade científica (PHUONG et al., 2016).

Desde a década de 1940, herbicidas, inseticidas e fungicidas são considerados como essenciais para agricultura e também para culturas não agrícolas. O uso descontrolado é justificado para controlar pragas, o que aumenta a qualidade da colheita, eleva a produção e reduz gastos (OLIVEIRA et al., 2016). No entanto, ao utilizar estas substâncias, pode haver sua liberação para matrizes ambientais, incluindo corpos de água doce (superficiais e subterrâneas), águas costeiras e marinhas, (ABDENNOURI, et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2016) e pode gerar uma contaminação generalizada, pois os pesticidas possuem propriedades associadas a produtos químicos com um risco potencial à vida (BUSTOS et al., 2018).

Os riscos associados à saúde estão relacionados principalmente a exposição de várias espécies vivas à água, ao solo e ao ar contaminados (OLIVEIRA et al., 2106; BUSTOS et al., 2018). Em relação ao homem, o aumento da incidência em alguns tipos de câncer e defeitos congênitos, entre

outras doenças, tem sido associados à exposição a pesticidas, resultando até em mortes, a maioria ocorrendo em países em desenvolvimento (BUSTOS et al., 2018).

Dentre os vários ecossistemas existentes, os corpos aquáticos são os mais prejudicados, pois são contaminados por pesticidas através do escoamento superficial quando se encontram próximos às áreas de plantação (TEXEIRA & CANELA, 2007).

Muitos países documentaram vários incidentes de contaminação causada pela migração de pesticidas para águas subterrâneas e superficiais. Pesticidas organofosforados como o *metil paration* e *diclorvos* são comumente usados na Índia para aumentar a produtividade e contaminaram várias matrizes ambientais como o solo, água e ar (SENTHILNATHAN & PHILIP, 2011). Assim, além de contaminar o solo, a percolação de resíduos de pesticidas atinge também os lençóis freáticos, diminuindo a qualidade dessas águas (BESSEGATO & SANTOS, 2012).

Estudos de monitoramento nos cinco continentes chamaram a atenção para o risco de pesticidas contaminando recursos hídricos naturais (SOUSA et al., 2018). Em áreas rurais da África Subsaariana foi observada a contaminação da água por pesticidas onde a agricultura é praticada de forma intensa, para fins lucrativos. Fungicidas, herbicidas e, em particular, pesticidas organoclorados, foram monitorados. Estes últimos atingiram concentrações na faixa de microgramas por litro (BRANCHET, et al., 2018).

No mundo, cerca de 2,4 milhões de toneladas de substâncias ativas são lançadas no meio ambiente a cada ano e a Europa é o maior consumidor de pesticidas do planeta. Estima-se que o uso de pesticidas aumentou drasticamente entre 1960 e 2000 e ainda aumenta na maioria dos países (STORCK et al., 2017; STEINGRÍMSDOTTIR et al., 2018). Desta forma, as últimas legislações europeias relativas ao monitoramento e controle de micropoluentes no campo da política da água classificaram as várias classes de pesticidas como “*Priority Substances*” (BUSTOS et al., 2018).

Nos EUA, entre 80% e 90% das casas empregam pelo menos um pesticida sintético, como matadores de ervas daninhas para canteiras e jardins, assim como em controles de piscinas, combate a pulgas em animais domésticos e aerossóis para matar, principalmente, baratas (BAIRD & CANN, 2011).

No Brasil, entre 2007 e 2017, a demanda por pesticidas no mercado interno teve uma elevação de 190%, enquanto que no mercado mundial o aumento foi de 90%. Assim, o Brasil é o país que lidera o comércio mundial de agrotóxicos (CAMPOS et al., 2017).

Especialmente neste ano de 2019, a quantidade de pesticidas liberada no Brasil é 14% superior ao de 2018 e maior do que no ano de 2015 em que houve uma grande liberação desses produtos (Figura 1) (MELO, 2019).

Agrotóxicos liberados no Brasil

Número de registros cresce significativamente desde 2015

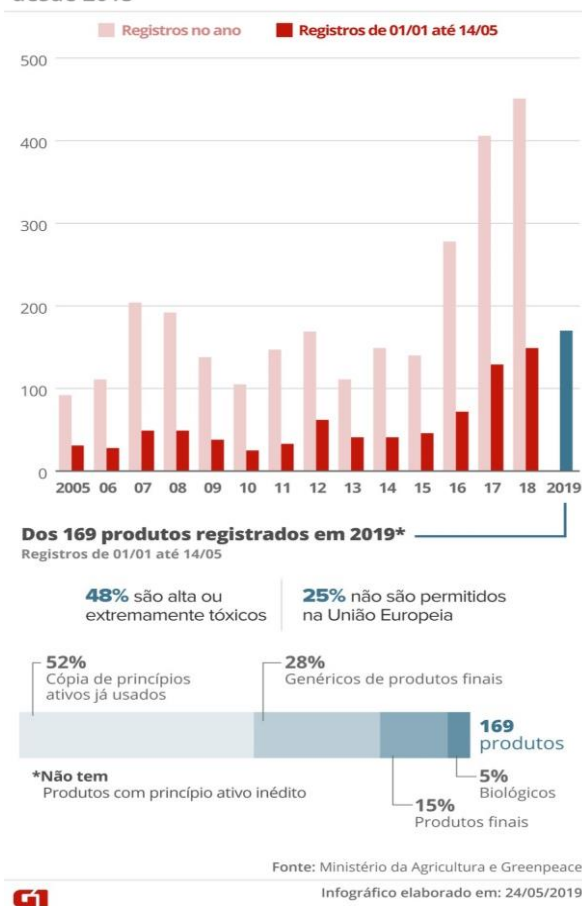


Figura 1. Quantidade de agrotóxicos liberados desde o ano de 2005

Fonte: MELO, 2019

Outras consequências observadas com o uso constante de pesticidas são o desaparecimento de insetos que trazem benefícios, tais como abelhas e polinizadores selvagens, por exemplo, promovendo o aparecimento de novas pragas e a evolução da resistência da população de pragas a estas substâncias (OLIVEIRA et al., 2016). Assim é necessário o desenvolvimento de processos que minimizem os problemas causados pelo intenso uso de pesticidas.

Alguns autores mostram que processos convencionais de tratamento de águas superficiais para obtenção de água potável (como a floculação,

decantação, filtração e desinfecção), não são suficientes para a remoção de pesticidas nestas matrizes, sendo necessária a inclusão de processos alternativos mais eficientes para o tratamento da água. (KRALJ, 2007; ZHANG, 2010; PEREIRA et al., 2018)

Processos mais simples como a precipitação química, adsorção em carbono ativado, biossorção e extração com solvente são citados para a descontaminação de rios, lagoas, mananciais e podem ser usados na remediação de pesticidas (DEMIRBAS, 2008). Além desses, tratamentos mais complexos, como fotólise, nanofiltração por membranas, tratamentos combinados e os processos oxidativos avançados (POA), também são apresentados como métodos de tratamento com boas remoções de pesticidas em águas de abastecimento (DIAS et al., 2018; PEREIRA et al., 2018).

Porém, a aplicação de processos oxidativos avançados (POAs) tem sido uma das maneiras mais atrativas de realizar a mineralização desses tipos de substâncias. Os POAs são caracterizados pela geração de radicais livres muito reativos e oxidantes em soluções aquosas os quais alcançam um grande poder de degradação (ABDENNOURI, et al., 2016).

Dentre as diferentes tecnologias propostas como POA, a fotocatalise heterogênea é uma técnica eficiente para destruir poluentes orgânicos na água (ABDENNOURI et al., 2016). Neste caso, um fotocatalisador, material com propriedades semicondutoras, é utilizado e considerado como crítico para a eficiência da reação de degradação (ZHENG et al., 2016).

Considerando os problemas citados sobre a poluição ambiental por pesticidas, é indispensável uma avaliação da eficiência da fotocatalise como método de tratamento de soluções aquosas contendo estas substâncias. Assim, a fotocatalise heterogênea, com o uso de semicondutores associado à utilização de luz ultravioleta e visível (UV-vis), surge como uma das opções promissora devido, principalmente, à sua capacidade de destruir pequenas quantidades destes poluentes orgânicos presentes em água.

Capítulo 2

2.0 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O trabalho teve como objetivo desenvolver um sistema fotocatalítico ambientalmente amigável capaz de promover a remediação de um pesticida organofosforado, o Fention, com luz solar. Para tanto, avaliou-se a atividade fotocatalítica de óxidos metálicos (MO) puros (ZnO e TiO₂) e na forma de compósitos empregando uma argila natural rica em hematita (α -Fe₂O₃), conhecida como *Tauá*, sob irradiação de luz Uv-vis e visível. Além disso, a atividade fotocatalítica dos óxidos dopados com nitrogênio, ZnO-N e TiO₂-N também foi avaliada.

2.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar os óxidos metálicos puros (ZnO e TiO₂) e dopados com nitrogênio (ZnO-N e TiO₂-N) pelos métodos Pechini e sol-gel;
2. Sintetizar os compósitos dos óxidos com a argila natural (ZnO/*Tauá* e TiO₂/*Tauá*) pelos métodos Pechini e sol-gel;
3. Caracterizar os materiais sintetizados por difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de reflectância difusa (DRS);

4. Avaliar a atividade fotocatalítica dos óxidos puros, dopados com nitrogênio e na forma de compósitos *MO/Tauá* irradiados com luz ultravioleta e visível na degradação de um pesticida organofosforado solúvel em água, o Fention;
5. Otimizar a metodologia de análise dos pesticidas para monitorar sua concentração durante o processo de degradação fotocatalítica;
6. Avaliar o efeito de parâmetros reacionais na reação de fotodegradação, tais como: ação do oxidante auxiliar peróxido de hidrogênio, pH e concentração inicial do pesticida.

Capítulo 3

3.0 Revisão Bibliográfica

3.1 Pesticidas

Segundo a OMS (Organização Mundial de Saúde), é difícil encontrar frutas e vegetais com gosto, tamanho, cheiro e até mesmo cor natural atualmente. Em alguns casos, por exemplo, o tomate, pode ser encontrado em um grande tamanho anormal. Este fato deve-se ao excessivo consumo e uso indevido dos pesticidas sintéticos nas fazendas (MFARREJ & RARA, 2019).

Considerados um componente vital da agricultura moderna, os pesticidas desempenham um papel importante na manutenção da produtividade agrícola em níveis elevados (JALLOW et al., 2017). Também conhecidos como agrotóxicos, os pesticidas são substâncias ou misturas de substâncias químicas, ou ainda, agentes biológicos utilizados para controlar, prevenir, destruir, repelir ou atrair qualquer organismo biológico considerado uma praga. Insetos, ratos e outros animais, ervas daninhas e fungos, entre outros são considerados como pragas (KARASALI & MARAGOU, 2016) e estas pragas competem com os seres humanos por alimentos e espalham doenças (ANIRUDHAN, SHAINY & MOHAN, 2018).

O termo pesticida engloba uma variedade de compostos tais como inseticidas, fungicidas, herbicidas, rodenticidas, moluscicidas e outros (PERES et al., 2003). Os riscos à saúde e riscos ambientais geralmente estão associados ao uso destes pesticidas devido à sua composição e de substâncias utilizadas na sua produção em processos industriais.

Os pesticidas também estão associados a produtos fitofarmacêuticos, utilizados principalmente na agricultura para manter as culturas saudáveis e

evitar que elas sejam destruídas como consequência de doença e infestação de pragas (KARASALI & MARAGOU, 2016). Além disso, muitos materiais naturais contêm componentes ativos que têm eficácia contra os insetos e pode ser usado como um pesticida, atuando como alternativas aos produtos químicos. Exemplos destes materiais estão disponíveis quase em todas as casas, como vinagre, hortelã ou pimenta vermelha. Ao contrário dos pesticidas sintéticos, os pesticidas de origem natural frequentemente se decompõem rapidamente, enquanto os pesticidas sintéticos persistem no ar, solo, água e nas plantas por um longo tempo e são perigosos para ecossistemas e seres humanos (MFARREJ & RARA, 2018). Porém, para minimizar recursos como tempo, dinheiro e mão de obra, pesticidas sintéticos ainda são frequentemente aplicados em plantações como tanques ou misturas preparadas o que, segundo os agricultores, gera um custo/benefício vantajoso para a produção agrícola (METER et al., 2018).

Apesar do custo/benefício, o uso de pesticidas apresenta um grande risco para os trabalhadores agrícolas, fazendo-se necessário que os mesmos tenham acesso a informações relevantes sobre estes produtos (ROTHER, 2018).

Nas Tabelas 1 e 2 são mostrados os principais pesticidas empregados no mundo, de acordo com o tipo de praga que controla e com o grupo químico a que pertencem.

Tabela 1. Tipos de pesticidas quanto à natureza da praga controlada e ao grupo químico a que pertencem

<i>Quanto à natureza da praga</i>	<i>Quanto ao grupo químico</i>	<i>Produto/ Substância/ Agente</i>
Inseticida (Controle de insetos)	Inorgânicos	Fosfato de alumínio; Arsenato de cálcio
	Extratos Vegetais	Oleos Vegetais
	Organoclorados	Aldrin*; DDT*; BHC*
	Organofosforados	Fention, Malation, Paration, Metil-Paration
	Carbamatos	Carbofuran, Aldicarb, Carbaril
	Piretroides Sintéticos Microbiais	Deltametrina, Permetrina. <i>Bacillus Thuringiensis</i>
Fungicidas (Controle de fungos)	Inorgânicos	Calda Bordalesa; enxofre
	Ditiocarbamatos	Mancozeb; Tiram; Metiram
	Dinitrofenóis	Binapacril
	Organomercuriais Antibióticos Trifenil estânico Compostos de Fromilamina	Acetato de fenilmercúrio, Estreptomicina, Ciclo-hexacimida Duter, Brestam Triforina; Cloranifometan
	Fentalamidas	Captafol; Captaim
	Herbicidas (Controle a plantas invasoras)	Inorgânicos
Dinitrofenóis		Bromofenoxim, Dinoseb; DNOC
Fenoxiacéticos		CMPP; 2,4-D; 2,4,5-T
Carbamatos		Profam; Cloroprofam; Bendiocarb
Dipiridilos		Diquat; Paraquat, Bendioquat
Desfoliantes (controle a folhas indesejadas)	Dinitroanilinas	Nitralin; Profluralin
	Benzonitrilas	Promoxinil; Diclobenil
	Glifosato	Round up
	Dipiridilos	Diquat; Paraquat
	Dinitrofenóis	Dinoseb; DNOC

Tabela 2. Tipos de pesticidas quanto à natureza da praga controlada e ao grupo químico que a pertencem

<i>Quanto à natureza da praga</i>	<i>Quanto ao grupo químico</i>	<i>Produto/ Substância/ Agente</i>
Fumigantes (controle a bactérias do solo)	Hidrocarbonetos halogenatos	Brometo de metila, cloropicrina
	Geradores de Metil-isocianatos	Dazomet, Metam
Rodenticidas/Raticidas (controle aos roedores/ratos)	-	Formaldeído
	Hidroxycumarinas	Cumatetralil; Difenacum
Moluscidas (controle aos moluscos)	Indationas	Fenil-metil-pitozonlona; pindona
	Inorgânicos (aquáticos)	Sulfato de cobre
Nematicidas (controle aos nematoides)	Carbamatos (terrestres)	Aminocarb; Metiocarb; Mexacarbato
	Hidrocarbonetos halogenados	Diclopropeno; DD
Acaricidas (controle aos ácaros)	Organofosforados	Diclofention; Fensulfotion
	Organoclorados	Dicofol; Tetradifon
	Dinitrofenóis	Dinocap; Quinometionato

*Proibidos em vários países e no Brasil

Fonte: PERES et al., 2003

Dentre os tipos de pesticidas mais utilizados no mundo, os inseticidas e herbicidas ocupam as primeiras posições. Em 1960, os inseticidas organoclorados foram proibidos de serem utilizados, pois até então eram usados com êxito no controle de doenças. Após esse fato foram introduzidos inseticidas organofosforados classificados de acordo com o tipo de praga a ser controlada, a estrutura química das substâncias ativas e efeitos a saúde do homem e ao meio ambiente (PERES et al., 2003).

3.1.1 Pesticidas Organofosforados

Compostos organofosforados foram acumulados em enormes estoques em muitos países desde a Segunda Guerra Mundial até a Guerra Fria. Ainda hoje, existem estoques destes compostos, sendo utilizados como gases agentes de guerra química, como na guerra Irã-Iraque (1980-1988), e a recente guerra civil na Síria (MANCO et al., 2018).

Devido à alta eficácia na prevenção, controle ou erradicação de insetos e pragas e o aumento da produção de culturas e hortaliças, os compostos organofosforados possuem um papel expressivo na agricultura moderna (SONG et al., 2017; LI et al., 2018).

Em 1944, o alemão G. Schrader sintetizou o paration. Desde então, os pesticidas organofosforados, por mais de 60 anos, vêm sendo utilizados na produção e no armazenamento agrícola (JIANG & HE, 2011).

Os organofosforados estão entre os pesticidas mais comumente usados. Nas Américas, os organofosforados são amplamente vendidos e usados como ingredientes por todos os setores no mercado industrial agrícola, respondendo por aproximadamente 35% de todo o uso de pesticidas. No mundo, eles representam quase 38% do total de pesticidas empregados (HU et al., 2017; MANCO et al., 2018).

Quimicamente, os organofosforados são instáveis e por isso foram escolhidos para substituir os organoclorados. Além disso, são biodegradáveis, com período de um a três meses no solo (FARIA, 2009). Mas alguns pesticidas organofosforados são tóxicos e foram assim classificados devido à ameaça para a saúde humana, mesmo em concentrações muito baixas (WANG et al., 2017; LIN et al., 2018).

Os pesticidas organofosforados possuem pelo menos uma ligação P-C, uma ligação relativamente forte, nada fácil de ser quebrada (BARBOZA et al., 2018), são substâncias orgânicas derivadas do ácido fóstico (H_3PO_4) e seus homólogos (FARIA, 2009). Em suas estruturas, apresentam fosfotriésteres com várias combinações de oxigênio, carbono, enxofre e nitrogênio. O átomo de

fósforo central está ligado a um átomo de oxigênio ou enxofre por uma ligação dupla e a grupos alcóxi ou amino por ligações éster e a outro grupo químico tal como halogênio, um grupo alifático e ou um grupo aromático (MANCO et al., 2018). Usualmente têm a estrutura geral descrita na Figura 2.

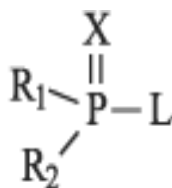


Figura 2. Estrutura química geral de pesticida organofosforado. X: representa O, S e Se; L: representa halogênios, grupos alcóxidos, grupos alquil aminas, etc. e R1 e R2, geralmente são representações dos grupos alquil, SR', OR' ou NHR'

Fonte: MANCO et al., 2018

As diferentes atividades dos compostos organofosforados estão relacionadas com características estruturais, tais como o tipo de heteroátomo ou grupo funcional ligado ao átomo de fósforo e seu estado de oxidação. Com maior interesse comercial e toxicológico, os inseticidas organofosforados são a classe cujas estruturas possuem ésteres ou tióis derivados de ácidos fosfóricos, fosfônico, fosfínico ou fosforamídico (SANTOS et al., 2007) podendo ter as correspondentes variações simplesmente pela troca do oxigênio (P=O) pelo enxofre (P=S) ou pelo selênio (P=Se) para gerar os tio-compostos e seleno-compostos, conforme observa-se na Figura 3 que apresenta estruturas químicas de alguns inseticidas organofosforados (BARBOZA et al., 2018).

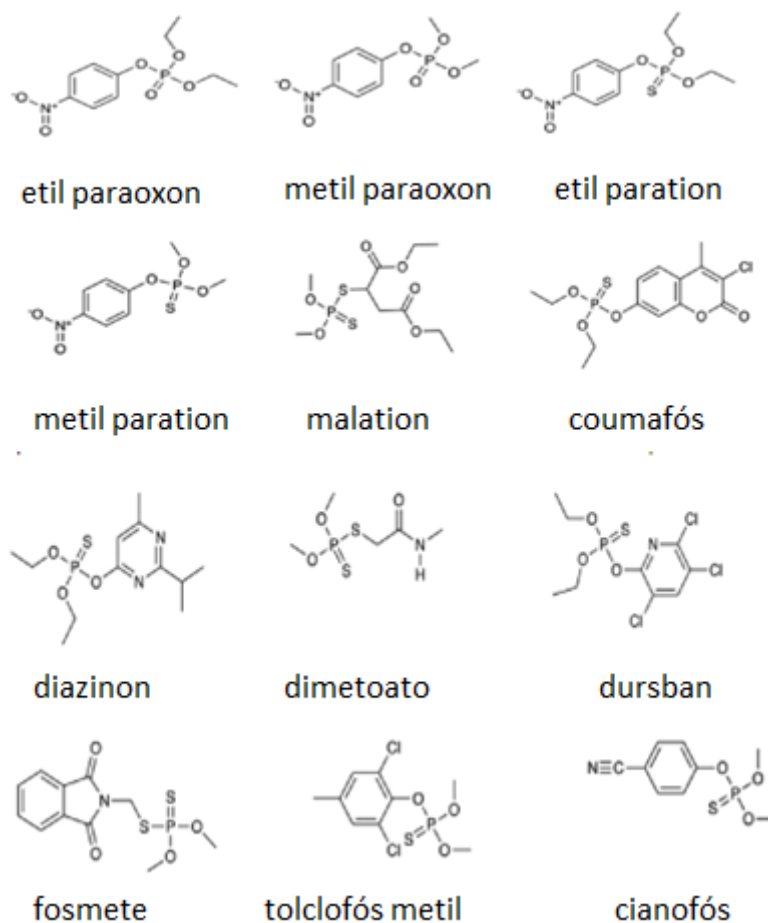


Figura 3. Estruturas químicas de pesticidas comumente usados.

Fonte: MANCO et al., 2018

3.1.1.1 Fention

Usado de forma ampla em todo planeta como inseticida, o fention (O,O'-Dimetil O"-[3-metil-4-(metilsulfanil)fenil] tiofosfato) é um pesticida organofosforado (OP) (LAVADO et al., 2009) que possui outros nomes comerciais: DMTP, lebaycid e fention 4E (KYRIAKIDIS et al., 2005).

O fention está disponível em forma de pó, granular, emulsão concentrada, líquido concentrado e spray concentrado (KYRIAKIDIS et al., 2005). Possui massa molar 278,33 g/mol, cuja estrutura química molecular está apresentada na Figura 4.

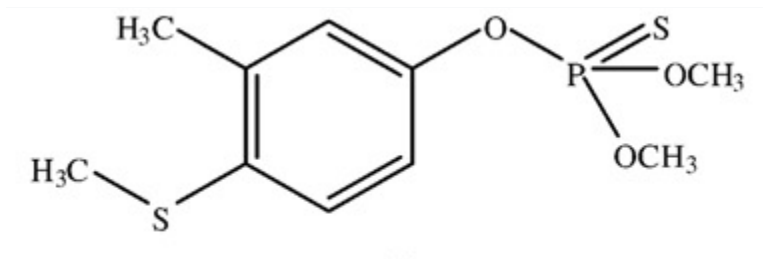


Figura 4. Estrutura química do fention

Fonte: LAVADO et al., 2009

Classificado pelo Departamento de Meio Ambiente dos EUA (*Protection Agency*) como pesticida de uso restrito por causa de seus efeitos tóxicos em aves, répteis e peixes (LAVADO et al., 2009), o fention, está entre os pesticidas mais usados em muitos países no combate a pragas de plantações de trigo e horticultura (HIRAHARA et al., 2003), entre elas o cultivo de arroz, frutas, vegetais e beterrabas (YAMADA et al., 2010).

Como um inseticida, o fention é muito eficiente para o controle de moscas-de-frutas, larvas comedoras de folhas, brocas-tronco, insetos e várias outras pragas de insetos de arroz, frutas, legumes, beterraba, dentre outros (HIRAHARA et al., 2003). No entanto, este pesticida é moderadamente tóxico para mamíferos e possui elevada toxicidade para as aves com exposição por aproximadamente 4 a 6 semanas (KYRIAKIDIS et al., 2005). Por isso, foi banido das listas de proteção de plantas nos países da União Europeia, Estados Unidos, Canadá e Nova Zelândia (BAKAS et al., 2014). E ainda, já foi usado intensamente nos Estados Unidos para controle de vermes intestinais. Entretanto, o fention não tem mais Aprovação do FDA (*Food and Drug Administration*), devido a mortes por envenenamento (KYRIAKIDIS et al., 2005).

No Brasil, ele é permitido para uso agrícola em aplicação foliar nas culturas de abóbora, algodão, ameixa, café, caqui, citros, fumo, goiaba, maçã, manga, maracujá, marmelo, melancia, melão, nêspera, noz pecan, pepino, pêra, pêssego e uva. Além disso, no controle a formigas e cupins, conforme aprovação em rótulo e bula (RODRIGUES, 2003).

Atualmente, o fention tem sido muito utilizado para o controle de um tipo de traça, *Carposina niponensis*, e lagartas em frutas e legumes. No entanto, seu uso excessivo e inadequado leva a resíduos. Estes resíduos gerados podem induzir a danos persistentes na natureza (WENG et al., 2018).

Os resíduos de fention possuem tempo de meia-vida de 45 dias, quase o dobro do valor encontrado por Meinzingen et al. 1989. A persistência de resíduos de fention no ar é de 64 horas, enquanto que no solo, os resíduos produzidos por este pesticida podem permanecer durante 46 dias. (CHEKE & SIDATT, 2019).

O fention é adsorvido fortemente sobre as partículas do solo, e por isso não é provável que seja totalmente lixiviado (KYRIAKIDIS et al., 2005). Caso haja lixiviação para fora do solo, o fention ainda pode ser detectável cinco meses depois do uso (CHEKE & SIDATT, 2019).

Em um estudo de sua persistência em água, 50% do fention aplicado permaneceram na água do rio 2 semanas depois, enquanto 10% permaneceram após 4 semanas. Foi observado também que este pesticida é mais rapidamente degradado sob condições alcalinas (KYRIAKIDIS et al., 2005).

Porém, a persistência deste pesticida no ambiente depende de vários fatores, como fotólise, metabolismo em plantas e em insetos e degradação bacteriológica a produtos de degradação no meio ambiente que podem potencialmente ser ingeridos por seres humanos com os produtos agrícolas (HIRAHARA et al., 2003).

A fotólise é um processo eficaz na degradação de fention, uma vez que o mesmo é apresentado como um dos mais fotossensíveis inseticidas. Além disso, o fention possui um átomo de enxofre ligado ao anel aromático e uma ligação de fosforotioéster na sua estrutura molecular (Figura 4). Assim, pode-se especular que os processos cinéticos de fotólise estão intimamente relacionados com o comprimento de onda da luz de irradiação. Geralmente, os compostos produzidos pela degradação do fention são derivados da oxidação

dos átomos de enxofre e das reações de clivagem da ligação éster (YAMADA et al., 2010). Porém, estudos indicam que a luz visível não induz a fotodegradação do fention, podendo ocorrer com a luz UV (BURROWS et al., 2002).

Um estudo mostrou que fention foi o mais sensível à fotólise por irradiação UV entre 79 pesticidas, incluindo pesticidas organofosforados, organonitrogenados, organoclorados e piretróides. Sendo a taxa de degradação deste sob a faixa da irradiação UV-B (280-320nm) é maior do que sob a radiação UV-A (320–400nm) ou sob luz visível, indicando que a irradiação UV-B é a mais eficiente na decomposição de fention no meio ambiente (HIRAHARA et al., 2003). Além disso, tal degradação sob irradiação UV-B identificaram compostos oxidados e fenólicos como os principais no processo de fotodegradação (YAMADA et al., 2010).

Utilizando luz UV como fonte de irradiação, os sulfóxidos resultantes foram identificados como produtos de fotólise, que são fotoestáveis em condições ambientais (BURROWS et al., 2002). Dentre os principais produtos de degradação do fention, o mais abundante é o fention sulfóxido, seguido por fention sulfona, oxon fention, fention sulfona oxona e fention oxon sulfóxido (KYRIAKIDIS et al., 2005). No entanto, alguns destes produtos muitas vezes mostram maior toxicidade do que o composto de origem. Por isso, a avaliação toxicológica deste pesticida bem como dos produtos de decomposição é importante do ponto de vista do seu efeito no ambiente e sobre a saúde humana (HIRAHARA et al., 2003).

3.1.2 Efeitos ambientais e mecanismo de ação dos organofosforados

Diante de crescentes impactos negativos sobre questões de saúde humana e ambientais, é notável o aumento da preocupação em relação ao uso

de pesticidas organofosforados (MANCO et al., 2018). Isso se dá principalmente devido ao uso extensivo e do descarte inadequado destes compostos que apresentam séria ameaça aos ciclos de sensíveis ecossistemas do planeta (LI et al., 2018).

No geral, compostos organofosforados têm propriedades como alta lipofilicidade, fácil enriquecimento no organismo, baixa persistência no ambiente e alta toxicidade (HU et al., 2017). Os organofosforados podem ser utilizados para combater insetos sugadores, desfolhadores e alguns rizófagos.

Pesticidas podem atingir a superfície da água através de pulverização destes compostos. Em regiões de grandes plantações, por exemplo, os pesticidas organofosforados são espalhados e formam gotas que acabam atingindo a superfície da água próxima a estas regiões. Outras formas de atingir ambientes aquáticos são a chuva, água de irrigação e águas residuais. A partir daí os pesticidas chegam aos rios ou oceanos e afeta os organismos vivos, como crustáceos e pequenos peixes. Os organofosforados são os inseticidas mais tóxicos para os vertebrados, como mamíferos e peixes (FARIA, 2009).

Nos mamíferos, os compostos organofosforados invadem o sistema nervoso central, inibindo sua função normal e causando convulsões, paralisia e morte. Sua presença como contaminantes em ambientes aquáticos pode causar sérios problemas aos seres humanos (WU et al., 2010).

Há uma relação direta entre o meio ambiente e a saúde do ser humano. Quando o ambiente é poluído por pesticidas ou qualquer outra fonte de poluição, certamente o homem será afetado, pois o ser humano vive no meio ambiente e extrai dele tudo que é necessário (MFARREJ & RARA, 2018). E de fato, o envenenamento por pesticidas organofosforados se tornou um problema de saúde global (MANCO et al., 2018).

Pesticidas organofosforados pode afetar o homem por várias vias de exposição por inalação, ingestão e dérmica. Dentre os muitos problemas de saúde que podem ocorrer devido à exposição a estes compostos, observa-se o câncer e mutações em fetos (MFARREJ & RARA, 2018).

Milhões de pessoas no mundo inteiro já foram intoxicadas por pesticidas organofosforados, considerando intoxicações não intencionais agudas e crônicas (MANCO et al., 2018). Dados de 108 países do mundo, mostraram uma estimativa de que houve aproximadamente 110.000 mortes por auto-envenenamento entre os anos de 2010 a 2014, compreendendo 13,7% de todos os suicídios globais (MEW, et al., 2017).

Estudos comprovaram que os compostos organofosforados causam alguns efeitos neurotóxicos principais no homem. Doenças como a síndrome colinérgica, polineuropatia retardada e transtorno neuropsiquiátrico crônico são adquiridas pelo contato constante com organofosforados. Uma possível ligação com a exposição a pesticidas organofosforados também pode causar doenças neurodegenerativas e do desenvolvimento neurológico como a demência, esclerose lateral amiotrófica (ELA), transtorno do déficit de atenção e hiperatividade, autismo assim como a doença de Parkinson e Alzheimer (JOKANOVIĆ, 2018; MOSTAFALOU & ABDOLLAHI, 2018). Isso ocorre porque os compostos organofosforados residuais, mesmo em concentrações muito baixas, podem inativar de forma irreversível a acetilcolinesterase (AChE) (Figura 5), uma enzima chave na neurotransmissão do sistema nervoso (LI et al, 2018). Então, esse efeito tóxico agudo dos compostos organofosforados está associado à sua capacidade de fosforilação catalítica irreversível do grupo hidroxila da serina no sítio ativo da enzima, fazendo com que o neurotransmissor acetilcolina (ACh) cause desordem e efeitos prejudiciais ao homem podendo ser fatal (WANG et al., 2017).

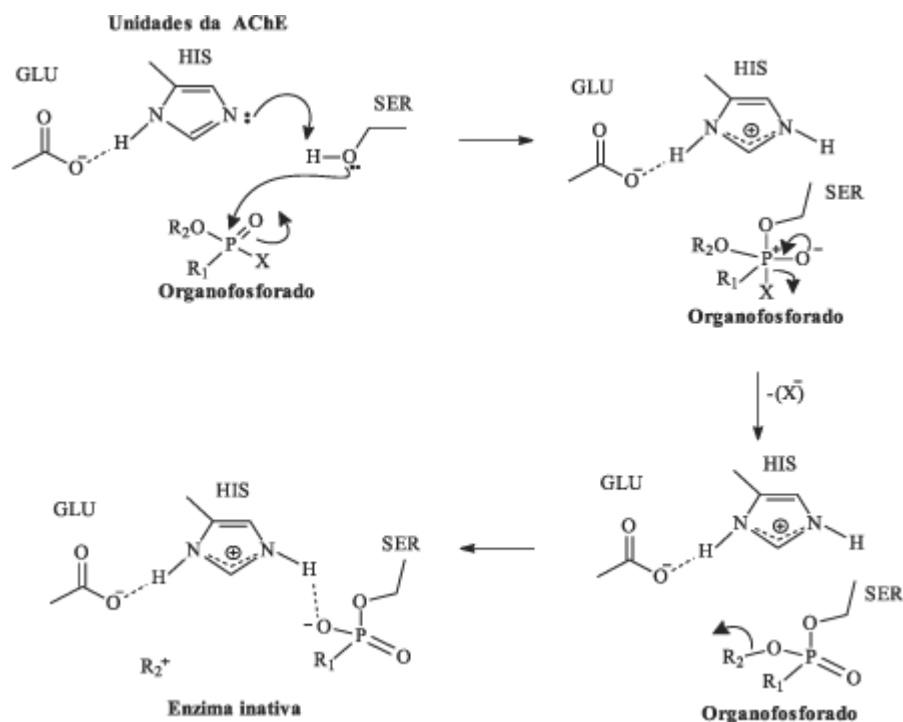


Figura 5. Mecanismo de inibição da acetilcolinesterase por um pesticida organofosforado

Fonte: SANTOS et al., 2007

Assim agem os inseticidas e os herbicidas, que são projetados para romper ou imitar uma única proteína biologicamente ativa que é crítica para a sobrevivência de um organismo considerado como praga. Alguns inseticidas, além de atingir o sistema nervoso, também afetam o crescimento e o desenvolvimento destes insetos. Já os herbicidas têm como alvo enzimas envolvidas na fotossíntese ou nos padrões de crescimento de ervas daninhas invasoras (GOULD et al., 2018).

A fauna e a flora residente em volta dos campos de aplicação destes compostos, também ficam bastante comprometidas. Para as plantas, há uma diminuição na taxa de desenvolvimento, que resulta numa diminuição nas colheitas destas áreas próximas à aplicação (MFARREJ & RARA, 2018).

Um estudo realizado em Changchun, capital da província de Jilin, uma das mais importantes áreas de produção de hortaliças da China, foram encontrados resíduos de pesticidas em vegetais frescos. Neste estudo

observaram que os níveis de pesticidas organofosforados são maiores nos vegetais folhosos que nos não folhosos. Concluiu-se que há um grande risco potencial à saúde de adultos que se alimentam destas hortaliças da região e que este risco é maior em crianças (YU et al., 2016).

Outro importante estudo de determinação de resíduos de pesticidas aplicado em amostras reais de água de coco natural e industrializada de três marcas diferentes em Salvador, na Bahia, Brasil foi realizado através de um método simples de microextração (SDME), seguido por análise cromatográfica (GC-MS). Neste trabalho, pesticidas de diferentes classes de substâncias químicas como o sulfotep, demeton-O, dimetoato, dissulfoton, fenitrotion e o malation foram identificados e quantificados. As maiores concentrações destes pesticidas foram detectadas em amostras de coco industrializadas em concentrações variando de <LOQ a $12,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (ANJOS & ANDRADE, 2014). Utilizando a mesma técnica, amostras de vinho branco e vinho rosé foram analisadas e, simultaneamente, dezoito resíduos de pesticidas de diferentes classes químicas foram estudados. Resultados encontrados mostraram que 11 resíduos de pesticidas foram detectados (carbofurano, molinato, diazinon, disulfoton, malation, endossulfon, etion, bifentrina, permetrina I, permetrina II e azoxistrobina) com concentrações, que variaram de não detectado a $65,3 \mu\text{g L}^{-1}$ (ANJOS & ANDRADE, 2015).

Também na Bahia, a manga, uma fruta tropical de gosto saboroso, foi estudada e nela foram detectados resíduos de azoxistrobina, fention, permetrina, abamectina e bifentrina através de um método simples e simultâneo envolvendo extração de DI-SPME e HPLC / UV – Vis. As concentrações foram inferiores aos valores estabelecidos pela ANVISA, mas embora abaixo dos LMR estabelecidos pela legislação brasileira, pesticidas como a permetrina e bifentrina foram detectados em um grande número de amostras e também foram os únicos compostos detectados nas polpas, deixando uma alerta para os consumidores desta fruta (MENEZES FILHO et al., 2011).

Em amostras de água, 16 pesticidas de sete grupos químicos diferentes, foram investigados SPME seguida da cromatografia em fase gasosa - espectrometria de massa com monitoramento de íons selecionados (GC-MS, SIM). O método SPME proposto foi aplicado em 26 amostras de água coletadas no Platô de Neópolis, Estado de Sergipe, Brasil. Dentre os pesticidas organofosforados estudados, analisou-se o triclorfon, diazinon, metil paration, malation, fention e etion. O metil paration foi detectado em cinco amostras com concentração média de $0,17 \text{ ng mL}^{-1}$ e resíduos de bifentrina, piraclostrobina e azoxistrobina também foram encontrados em três amostras com concentrações médias de 2,28, 3,12 e $0,15 \text{ ng mL}^{-1}$, respectivamente (MENEZES FILHO et al., 2010).

Nos animais, o envenenamento por pesticidas tem impacto na cadeia alimentar; por exemplo, quando um pássaro come insetos ou vermes que consumiram pesticidas organofosforados, o pesticida poderá bioacumular nos seus tecidos e este não é eliminado com o passar do tempo (MFARREJ & RARA, 2018).

Em função de tantos danos ambientais e à saúde do homem associados a pesticidas, algumas autoridades no mundo pretendem regulamentar o mercado para alguns pesticidas organofosforados. Os pesticidas ainda são um dos grupos de poluentes mais difundidos em todo o mundo e a proibição de um pesticida não significa necessariamente que ele esteja totalmente fora do mercado. Como é pouco provável que ocorra a proibição total desses produtos, é necessária uma regulamentação mais restritiva para o uso baseado em todo conhecimento gerado com pesquisas científicas, bem como o desenvolvimento de tecnologias ambientalmente amigáveis para sua mitigação em ambientes poluídos.

3.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs) na degradação fotoquímica de pesticidas

Das diferentes tecnologias de tratamento de águas que estão disponíveis, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são muito eficientes para a recuperação de efluentes industriais tóxicos e compostos orgânicos biorecalcitrantes presentes em águas superficiais e subterrâneas (ALALM et al., 2016). Estes processos são versáteis e têm maior eficiência do que os processos convencionais de oxidação (M'BRA et al., 2019).

Os POAs incluem vários métodos, como Fenton, foto-Fenton, sonólise, fotocatalise, ozonização, etc., que operam com base na geração de radicais livres muito reativos e oxidantes em soluções aquosas que atingem um grande poder de degradação (MOSLEH & RAHIMI 2017).

Dentre as espécies com alto poder de reatividade e oxidação formadas, estão os radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$). Estas espécies reativas são fortes oxidantes ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) geradas por reações químicas em soluções aquosas e tem a capacidade de degradar moléculas orgânicas, mais resistentes, em compostos orgânicos benignos e/ou outros produtos finais, como CO_2 e H_2O e íons inorgânicos (ALALM et al., 2016).

Neste contexto, os POAs se caracterizam pela produção "in situ" de radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$), que devido à sua reatividade, o ataque é não seletivo, o que é muito útil para o tratamento de águas residuais contendo muitos poluentes diferentes. Além disso, os vários POAs podem ser aplicados com irradiação solar, uma vez que o sol (fonte limpa de energia renovável) fornece fótons com o comprimento de onda necessário para esses processos (CRUZ et al., 2017).

Para que haja o ataque não seletivo, os radicais $\bullet\text{OH}$ são gerados à temperatura e pressão ambientes. Dessa forma, há a degradação em compostos menos tóxicos e/ou mineralização sob condições operacionais ótimas (HOSSAINI et al., 2014). Os radicais hidroxil são considerados as

principais espécies ativas durante a reação de oxidação fotocatalítica. (M'BRA et al., 2019).

A fotocatalise heterogênea é apresentada como um dos métodos mais eficientes para remoção de poluentes orgânicos dentre os diversos POAs (ANIRUDHAN, SHAINY & MOHAN, 2018). Compostos orgânicos persistentes, como compostos fenólicos, pesticidas e produtos farmacêuticos, são completamente degradados utilizando a fotocatalise heterogênea (ALALM et al., 2016). Além disso, o processo de oxidação fotocatalítica heterogênea tem se mostrado uma tecnologia vantajosa (CRUZ et al., 2017).

A reação fotocatalítica ocorre com a absorção de luz por um material semiconductor. A partir daí, uma série de reações de oxidação-redução envolvendo elétrons excitados na banda de condução (e^-_{BC}) e lacunas fotogeradas na banda de valência (h^+_{BV}) é desencadeada na interface do semiconductor e solução, produzindo espécies oxidantes (ANIRUDHAN, SHAINY & MOHAN, 2018).

Desta forma, o processo de oxidação fotocatalítica pode ser muito eficaz no tratamento de pesticidas mesmo em baixas concentrações. Embora o custo de operação seja elevado para, por exemplo, tratar água residual usando o dióxido de titânio (TiO_2), como semiconductor, sob luz UV, a utilização de luz solar na oxidação fotocatalítica é uma alternativa simples e econômica (SENTHILNATHAN & PHILIP, 2011). Neste caso, algumas estratégias de modificação na estrutura do semiconductor são consideradas saídas para ativá-lo com luz visível, que corresponde a 43% da luz solar contra 4% de luz UV (SANTOS et al., 2017).

3.2.1 Fotocatálise Heterogênea na degradação de Pesticidas e fatores que interferem na reação

Um só contaminante não é responsável pela destruição ambiental, e sim o acúmulo de vários contaminantes emergentes. Neste contexto, o uso da

fotocatálise apresenta-se como um grande potencial para remediação ambiental, amenizando os problemas relacionados com a água do planeta. (KUMAR, 2017).

Nas duas últimas décadas, a fotocatálise heterogênea, em especial, tem dado notórias contribuições na degradação de pesticidas, apresentando métodos “verdes” e eficazes para a purificação e desinfecção da água. A grande vantagem da fotocatálise é a capacidade de mineralizar, sem seletividade, a maioria dos compostos orgânicos, incluindo pesticidas (M’BRA et al., 2019).

Diante disso, o processo fotocatalítico heterogêneo empregando catalisador, que atua como semicondutor, como TiO_2 , ZnO , entre outros, e luz UV tem se demonstrado promissor para a degradação de poluentes orgânicos persistentes, que é o caso dos pesticidas, ou produzir substâncias mais biodegradáveis e menos tóxicas (AHMED et al., 2011).

Os fotocatalisadores são materiais semicondutores que são caracterizados por uma banda de condução (BC) vazia, região de mais alta energia capaz de aceitar elétrons fotoexcitados que estarão livres para se moverem através do cristal, e uma banda de valência (BV), região de mais baixa energia com maior nível de ocupação por elétrons (TEXEIRA & JARDIM, 2004; SCHMAL, 2011). A região entre a BV e a BC é chamada de zona proibida e é a barreira energética entre as bandas, conhecida como energia de *band gap* (E_g). Na Figura 6, está ilustrado um diagrama com a diferença básica das energias de banda de materiais condutores, semicondutores e isolantes.

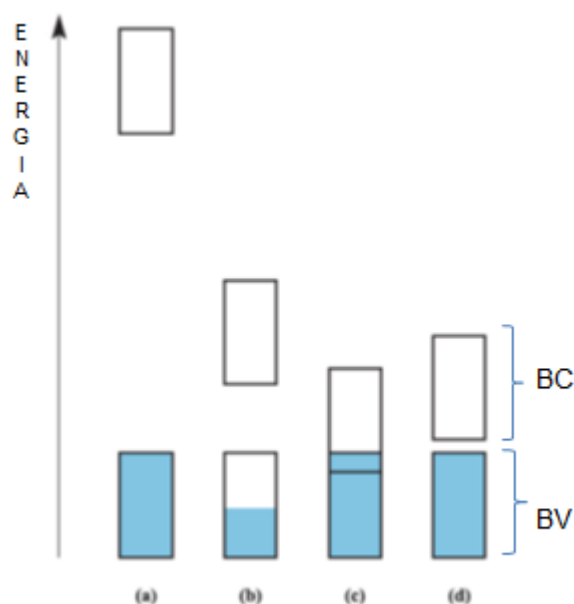


Figura 6. Respectivas energias das bandas ocupadas e vazias em (a) um isolante, (b) um metal com a BV parcialmente ocupada, (c) um metal com a BV e sobreposta à BC, e (d) um semicondutor

Fonte: Adaptado de LOPES, 2014

Semicondutores cristalinos possuem propriedades ópticas e elétricas do estado sólido e são descritas pela teoria de bandas. Nesta teoria, cada orbital corresponde a um nível energético isolado que, ao se combinarem, perdem a identidade e formam bandas eletrônicas, ou seja, a aproximação e interação de orbitais ocorre com a perda da identidade quando infinitas espécies de átomos ou íons estão presentes nos retículos cristalinos dos sólidos (SCHMAL, 2011).

Num processo fotocatalítico de degradação de poluentes, um semicondutor é utilizado e, ao absorver fóton de luz com energia maior que sua energia de *band gap* (E_g), ocorre a excitação de um elétron da banda de valência (BV) à banda de condução (BC), produzindo assim pares de elétrons/lacunas foto gerados (QUINONES, D.H. et al., 2015; M'BRA et al., 2019). Durante o processo de transferência de elétrons e devido às lacunas do semicondutor, iniciam-se as reações redox com espécies adsorvidas à sua superfície (CHENCHANA et al., 2019).

Em soluções aquosas, as lacunas são capturadas por grupos hidroxila de superfície para gerar radical hidroxil fortemente oxidante ($\bullet\text{OH}$). Os elétrons reagem com as espécies adsorvidas de oxigênio molecular (O_2) e (H_2O) na superfície de fotocatalisador para, então, produzir de radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (ANIRUDHAN, SHAINY & MOHAN, 2018).

A maioria dos trabalhos, no ramo da fotocatalise, envolve o uso do TiO_2 como semicondutor utilizando a luz UV (correspondente a 4% da radiação solar). Quando o TiO_2 é irradiado com fótons provenientes da luz UV, cuja energia é igual ou maior que sua energia de *bandgap* ($E_g = 3,2 \text{ eV}$), ou seja, com $\lambda \geq 390 \text{ nm}$, os pares elétrons-lacunas são criados. Estando num sistema aquoso, as lacunas devem reagir com as espécies de H_2O ou OH^- adsorvidas à superfície do semicondutor para produzir radicais $\bullet\text{OH}$ (ABDENNOURI et al., 2016).

Além disso, o processo pode ser conduzido por luz solar utilizando as regiões do UV e do visível. Basta usar uma ação combinada de semicondutores com E_g apropriada, uma fonte de radiação energética e um agente oxidante que vão auxiliar a decomposição de compostos orgânicos recalcitrantes. A luz solar é sugerida como fonte de luz economicamente e ecologicamente viável (AHMED et al., 2011). É apresentada como uma metodologia simples e sua utilização elimina com eficiência o poluente do meio, podendo apresentar custos diminuídos devido à possibilidade de substituição das lâmpadas artificiais pela própria luz solar (TEXEIRA & CANELA, 2007).

Fatores como o pH, adição/concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), temperatura, tipo e intensidade da fonte de luz, também interferem durante o processo de fotodegradação de compostos orgânicos, como os pesticidas (COUTINHO et al., 2005).

Um importante pesticida organofosforado, utilizado como inseticida e acaricida, denominado fenitrothion, apresenta alta estabilidade sob condições ácidas e neutras em temperatura de $37 \text{ }^\circ\text{C}$. Porém, em condições fracamente alcalinas, sua meia-vida é de três dias e em pH acima de 11 ele é fotodegradado em menos de 24 horas (COUTINHO et al., 2005). Já o

thiamethoxam, um inseticida de ação sistêmica, do grupo dos neonicotinóides, no estudo realizado por Rocha et al. (2015), foi citado como pesticida que sofre degradação rápida na presença de luz, enquanto que no escuro o processo de biodegradação é bem lento quando comparado a exposição à luz. Além disso, em condições de pH alcalino, mais precisamente pH 10, e em temperatura controlada (25°C), o thiamethoxam degrada rapidamente, corroborando a influência do pH, temperatura e presença de luz no processo.

Já a presença do H_2O_2 , aliada a fotocatalise heterogênea, pode aumentar o poder de oxidação do processo, pois além de ser um bom receptor de elétrons, evitando a recombinação do par elétron/lacuna, o H_2O_2 libera os sítios reacionais e aumenta a taxa de degradação dos contaminantes a partir da deterioração dos subprodutos encontrados na superfície do fotocatalisador utilizado no processo (TEXEIRA & CANELA, 2007).

Dessa forma as condições durante o processo da fotodegradação de pesticidas são muito importantes e influenciam diretamente na eficácia do processo.

3.2.1.1 Alguns semicondutores utilizados na fotodegradação de pesticidas

A estrutura eletrônica dos semicondutores, que é caracterizada por uma BV preenchida e uma BC vazia, permite que os mesmos atuem como fotocatalisadores nos processos de oxirredução assistidos por luz. Isto ocorre por que as lacunas produzidas na BV são poderosos oxidantes (+1,0 a +3,5 V vs NHE dependendo do semicondutor e pH) e os elétrons que são fotogerados para a BC são bons redutores (+0,5 a -1,5 vs NHE). Na fotodegradação de poluentes orgânicos, este poder oxidante das lacunas da BV é utilizado direta ou indiretamente (HOFFMAN et al., 1995).

Cada semicondutor possui estrutura optoeletrônica própria. Três fatores associados com a estrutura da banda dos semicondutores são essenciais na fotocatalise, são eles a energia de *bandgap*, o nível energético da borda da BC

e o nível da borda da BV. A equação de Planck ($\lambda = hc/E$, na qual λ o comprimento de onda (nm); E , neste caso, é a energia de *bandgap*, E_g (eletron-volt: eV); h é a constante de Planck ($4,136 \times 10^{-15}$ eV s) e c é a velocidade da luz no vácuo ($2,998 \times 10^8$ m s⁻¹)) relaciona o λ com o *gap* energético de um material, determinando qual comprimento de onda de luz é mais eficaz nas reações fotocatalíticas (FELTRIN et al., 2013).

A Figura 7 apresenta as energias de *band gap* e as posições das bandas em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio de vários semicondutores em contato com uma solução aquosa de pH 1.

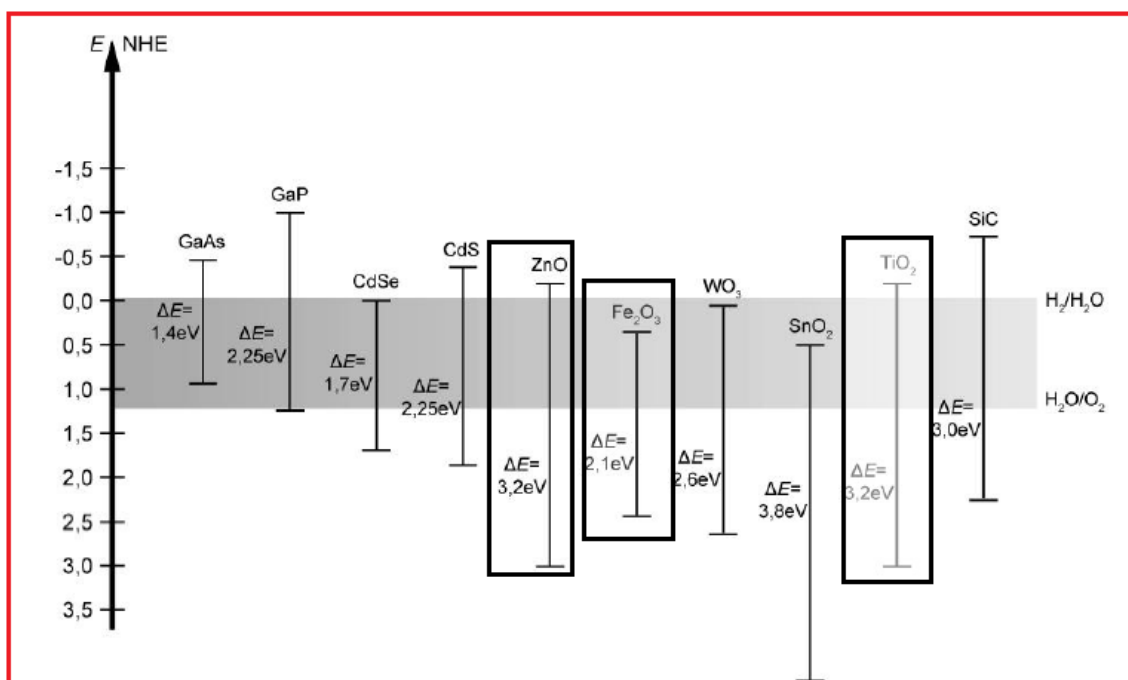


Figura 7. Diagrama de energias de *band gap* e as posições das bandas em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio de vários semicondutores em contato com uma solução aquosa de pH 1

Fonte: Adaptado SILVA et al., 2011

No processo da fotodegradação de pesticidas utilizando a luz UV, o TiO_2 também é o semicondutor mais utilizado (CRUZ et al., 2017). Devido, principalmente, a sua inércia biológica e química, não tóxica, forte propriedade oxidante, boa relação custo-benefício e excelente capacidade de degradação de poluentes orgânicos (ZHENG et al., 2016).

Porém, uma desvantagem associada ao uso do TiO_2 puro no tratamento de águas residuais contaminadas com pesticidas organofosforados é a reciclagem deste material. Neste caso, geralmente, é necessário o uso de processos como a sedimentação (separação de partículas de dióxido de titânio após ajuste de pH) e coagulação - floculação. No entanto, após a aplicação deste método, geralmente, há uma fração de partículas de TiO_2 que permanece nas águas residuais tratadas. Portanto, um procedimento adicional de microfiltração deve ser realizado (ZHENG et al., 2016). Outra forma de recuperação do TiO_2 neste processo é a utilização da fotocatalise suportada que foi desenvolvida por muitos anos. O uso de suportes tridimensionais é necessário para melhorar a superfície de troca entre o fotocatalisador suportado e o poluente orgânico (M'BRA et al., 2019).

Outra limitação é a possibilidade de uso somente da fonte de irradiação UV quando se utiliza o TiO_2 puro. Para melhorar as propriedades físico-químicas, levando à otimização da atividade deste material na região do visível, várias estratégias vêm sendo desenvolvidas.

Uma delas é a dopagem do TiO_2 com elementos não metálicos, como N, C, B, P e F, ou a combinação com metais nobres, como o Au, utilizados para expandir a foto-resposta do TiO_2 na região da luz visível.

Foi provado que a dopagem com não metais como C, S, P, N e B possui uma eficiência capaz de melhorar a absorção óptica do TiO_2 para um nível menos energético. Dentre os elementos não metálicos, o N é o melhor dopante, porque seu tamanho é similar ao do O. Também foi observado que a dopagem do TiO_2 com o N melhorou a característica óptica do óxido, aumentando a qualidade da superfície do mesmo. No geral, o método de dopagem modifica a estrutura eletrônica do TiO_2 , diminuindo a energia de *bandgap* deste óxido (MAULIDIYAH et al., 2017).

Duas principais formas de incorporar o nitrogênio na estrutura do TiO_2 , para melhorar a atividade deste óxido, podem ser utilizadas no processo de dopagem: a dopagem substitucional, que consiste em substituir o oxigênio pelo nitrogênio e a dopagem intersticial, no qual o nitrogênio ocupa lugares intersticiais na estrutura do óxido. As energias envolvidas variam de 396 a 398

eV para a dopagem do nitrogênio por substituição e 400 a 406 eV para a dopagem do nitrogênio intersticial. Alguns autores sugerem que o N se liga ao O^{2-} formando uma ligação do tipo N-O com três átomos de Ti em volta da mesma. Outros defendem a formação da dopagem intersticial do tipo Ti-O-N ou Ti-N-O. Porém, não sugerem o arranjo geométrico dos átomos (FERRARI-LIMA et al., 2015).

A heterojunção também é uma alternativa eficaz para melhorar a atividade fotocatalítica criada pela combinação de dois tipos de materiais ativos (CRUZ et al., 2017).

O compósito $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, por exemplo, aumenta a atividade fotocatalítica de luz visível. Isto ocorre devido à combinação das estruturas de banda e propriedades ópticas e fotocatalíticas complementares através da heterojunção dos dois materiais. Além disso, pode-se observar a diminuição dos processos de recombinação de carga, pois a heterojunção permite a transferência de carga fotoexcitada da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) para o TiO_2 (SANTOS et al., 2017).

Santos et al. (2017) utilizou uma argila natural, denominada *Tauá*, rica em hematita para desenvolver um compósito com TiO_2 e aplicou na fotodegradação de azul de metileno com sucesso. A *Tauá* é uma palavra de origem indígena que significa barro vermelho (Figura 8a). O *tauá* é uma argila encontrada no distrito de Coqueiros, pertencente ao município de Maragogipe-BA, Brasil, localizado no entorno da Baía de Todos os Santos (BTS). Essa argila é largamente utilizada no acabamento de peças cerâmicas por ceramistas locais e, em 2010, foi objeto de um trabalho no âmbito do Projeto Baía de Todos os Santos (BTS) do Instituto Kirimurê, que tem como objetivo estudar a Baía de Todos os Santos, gerando dados nas áreas de oceanografia, biologia, química e artes (GORDILHO et al., 2012). Esse trabalho resultou na produção de uma expressiva paleta cromática no fabrico de tintas artesanais (Figura 8b), propiciando à comunidade fontes alternativas para seu uso sobre outros suportes.



Figura 8. (a) Argila vermelha da Baía de Todos os Santos denominada Tauá (Foto de Railson Oliveira, 2010). (b) Paleta cromática com tintas artesanais produzida com tauá no Projeto BTS em retalhos (Foto de Railson Oliveira, 2010).

A análise de difração de raios-X (DRX) da amostra da argila *Tauá*, comparando-se o difratograma com a ficha cristalográfica da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (pdf # 01-072-0469) contida na base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) (GORDILHO et al., 2012), confirmou a presença dessa fase. No composto $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$, a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como atuou fotossensibilizador, permitindo absorção de luz na região do visível (SANTOS et al., 2017).

A α - Fe_2O_3 é um semicondutor do tipo n com *gap* energético adequado ($E_g = 2,1$ eV) para atuar como fotocatalisador sensível à luz visível. É quimicamente estável e possui um alinhamento de banda de valência razoavelmente bom para reação de oxidação da água ($E^\circ_{\text{ox}} = -1,229$ V contra NHE) (SANTOS et al., 2017; RAHMAN et al., 2018). Além disso, a hematita (α - Fe_2O_3) não é tóxica para o meio ambiente e é abundante em minerais, tornando-se um material barato para tal fim.

Além do TiO_2 , diversos outros semicondutores foram empregados na fotodegradação de pesticidas em soluções aquosas nos últimos anos, como o sulfeto de cádmio (CdS) e sulfeto de zinco (ZnS) e alguns óxidos como o óxido de zinco (ZnO), o próprio óxido de ferro (III) (Fe_2O_3), trióxido de tungstênio (WO_3) e vanadato de bismuto (BiVO_4) (ANIRUDHAN, SHAINY & MOHAN, 2018).

O ZnO é considerado um semicondutor de banda larga e tem sido investigado de forma intensa nos últimos anos devido às suas propriedades elétricas, ópticas e piezoelétricas, assim, eles têm sido usados extensivamente para a degradação de poluentes orgânicos (ALI et al., 2018).

Atuando como um eficiente fotocatalisador no tratamento de águas residuais, o ZnO possui características importantes como forte natureza oxidante, não tóxico, estabilidade química e mecânica (BABU & ANTONY, 2019). Porém, estudos recentes, demonstram que este material possui algumas limitações como baixa fotoeficiência (devido a larga E_g), rápida recombinação dos pares de elétrons-lacunas fotogerados e pouco rendimento nas reações fotocatalíticas em soluções aquosas (ANIRUDHAN, SHAINY & MOHAN, 2018).

Diante disso, alguns trabalhos usando o ZnO vêm apresentando estratégias para aumentar a fotoeficiência das reações sob fonte de luz UV, como a síntese de nanomateriais, dopagem, formação de compósitos com outros materiais, otimização da engenharia de superfície, entre outras alternativas.

Comparações relacionadas com o ZnO puro e o ZnO dopado com lantânio (La) foram apresentadas no artigo de revisão de Ahmed et al. (2011).

Neste, foi avaliada a fotodegradação de monocrotofós (MCP), um pesticida organofosforado, cuja eficiência da fotodegradação usando o ZnO dopado com diferentes quantidades de La foi 2,5 e 1,5 vezes melhor do que usando o ZnO puro. Os testes foram realizados com irradiação UV e a melhora da eficiência foi atribuída à alta rugosidade e superfície porosa do material, além da forte absorção de íons OH^- na superfície do ZnO dopado causado pelo grande número de vacâncias de oxigênio.

A conversão do ZnO em nanoestrutura também melhora a eficiência da reação fotocatalítica, pois a área superficial deste material aumenta. Neste caso, esta eficiência é alcançada, pois materiais de carbono são usados e atuam como dissipadores de elétrons, evitando a recombinação de pares de elétrons-lacunas. O óxido de grafeno (GO) tem boa capacidade de dispersão por causa da presença de grupos polares, tais como grupos hidroxil, éter, epóxido e carboxilato. Dessa forma, atualmente, os compósitos GO/ZnO são amplamente utilizados para a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos, tais como pesticidas, corantes e antibióticos (ANIRUDHAN, SHAINY & MOHAN, 2018).

Em função da já conhecida atividade fotocatalítica de TiO_2 e ZnO com luz UV, esses óxidos foram empregados no presente trabalho para atuar como fotocatalisadores, na degradação de um pesticida organofosforado após modificações como dopagem com nitrogênio e formação de compósito com a argila natural *Tauá*, com a finalidade de torna-los fotossensíveis à luz visível.

Capítulo 4

4. Materiais e Métodos

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento em Química (LPQ), do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Os espectros de energia dispersiva de raios-X (EDX) foram obtidos no Laboratório de Catálise e Materiais (LabCat) da UFBA. Para obtenção das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), o trabalho contou com a colaboração do Laboratório Multi-Usuário de Microscopia Eletrônica (LAMUME). Os espectros de reflectância difusa (DRS) foram obtidos no LPQ. Os difratogramas de raios-X (DRX) foram obtidos no Departamento de Química Geral e Inorgânica da UFBA.

Os óxidos puros e respectivos compósitos sintetizados, bem como os óxidos dopados com nitrogênio, para uso neste trabalho foram:

- Óxido de Zinco (ZnO) e o compósito ZnO/*Tauá*;
- Óxido de Zinco (ZnO) dopado com Nitrogênio (ZnO-N)
- Dióxido de Titânio (TiO₂) e o compósito TiO₂/*Tauá*;
- Dióxido de Titânio (TiO₂) dopado com Nitrogênio (TiO₂-N)

Todos os compósitos foram sintetizados numa relação mássica óxido:*Tauá* de 1:2 (SANTOS et al., 2017).

4.1 Reagentes

Nas Tabelas 3 e 4 estão apresentados os reagentes utilizados na síntese dos materiais semicondutores e nos testes fotocatalíticos. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Tabela 3. Reagentes utilizados na síntese dos semicondutores.

<i>Reagentes</i>	<i>Fórmula Molecular</i>	<i>Estado Físico</i>	<i>Função</i>	<i>Pureza</i>	<i>Marca</i>	<i>Método</i>
Água	H ₂ O	Líquido	Solvente e hidrólise	Deionizada (18,2 MΩ cm)	-	Pechini e Sol-gel
2-Propanol	C ₃ H ₈ O	Líquido	Solvente	99,7%	J.T. BAKER	Sol-gel
Isopropóxido de titânio	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	Sólido	Fonte de Ti	97%	ALDRICH	Sol-gel
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	Líquido	Precursor polimérico	-	SIGMA-ALDRICH	Pechini
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	Sólido	Complexante	-	ANIDROL	Pechini
Nitrato de Zinco hexahidratado	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Sólido	Fonte de Zn	98%	SIGMA ALDRICH	Pechini
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Líquido	Solvente	99%	V W R CHEMICALS	Pechini
Uréia	CO(NH ₂) ₂	Sólido	Fonte de N	-	NEON	Sol-gel
Ácido Nítrico	HNO ₃	Líquido	Meio ácido	65%	ANIDROL	Sol-gel
Tauá	-	Sólido	Fonte de α-Fe ₂ O ₃	-	Argila natural	-

Tabela 4. Reagentes utilizados nas extrações e reações fotocatalíticas.

<i>Reagentes</i>	<i>Fórmula Molecular</i>	<i>Estado Físico</i>	<i>Função</i>	<i>Pureza</i>	<i>Marca</i>
Água	H ₂ O	Líquido	Solvente	Deionizada (18,2 MΩ cm)	-
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	Líquido	Solvente extrator	99,5%	VETEC
Fention	C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂	Líquido	Molécula alvo	95%	SIGMA ALDRICH
Metanol	CH ₃ OH	Líquido	Solvente	-	J. T. BAKER
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	Líquido	Agente Oxidante	30%	QUÍMICA MODERNA
Hidróxido de sódio	NaOH	Sólido	Meio básico	-	QUEMIS
Ácido Clorídrico	HCl	Líquido	Meio ácido/Tampão	37%	QUEMIS
Cloreto de Potássio	KCl	Líquido	Tampão	-	QUEMIS
Ácido Acético	CH ₃ COOH	Líquido	Tampão	99,9%	MERCK
Acetato de sódio	CH ₃ COONa	Líquido	Tampão	-	VETEC

4.2 Preparo do *Tauá*

Proveniente de Maragogipe, na Bahia, a argila utilizada neste trabalho, o *Tauá*, foi coletada em pequenos aglomerados, numa localidade denominada Coqueiros. Conforme relatado por Santos et al. (2017), após a coleta, as amostras de *Tauá* foram maceradas e peneiradas com peneira de malha fina (200 mesh).

4.3 Síntese dos materiais

4.3.1 Síntese de óxido de TiO_2 , do compósito $\text{TiO}_2/\textit{Tauá}$ e do $\text{TiO}_2\text{-N}$

- **Método Sol-gel**

Considerado como um método eficaz, o método sol-gel possui vantagens como baixo custo, controle na composição e na morfologia dos reagentes, baixa temperatura de processo e ampla aplicabilidade na síntese de materiais (JAFARI et al., 2018). A ampla aplicabilidade dos materiais sintetizados em temperatura ambiente é a característica mais atraente do método sol-gel. Assim, a área da superfície, volume e tamanho dos poros são controlados (SILVA et al., 2018).

Neste processo, a rota de síntese ocorre com uma transformação de uma solução para um sistema gel, através de conexão entre partículas coloidais ou cadeias de polímeros para formar um sólido tridimensional (SILVA et al., 2018). De um modo geral, a preparação do sólido depende do precursor a ser utilizado no método sol-gel, o que pode conduzir a formação de polímeros que refletem as propriedades macroscópicas como área superficial, porosidade, densidade, dentre outras. Apesar dos géis formados serem

instáveis, o processo de preparação pode levar a boa reprodutibilidade, desde que as condições de síntese sejam precisas (AIROLDI & FARIAS, 2004).

4.3.1.1 Preparo do TiO_2 e do compósito $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$

A síntese do dióxido de titânio, TiO_2 , e do compósito $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$ foi realizada pelo método sol-gel, seguindo o procedimento descrito por um trabalho realizado pelo grupo Fotocatálise Materiais e Semicondutores (SANTOS et al., 2017). Resumidamente, para o óxido puro foram adicionados 20 mL de 2-propanol, 2 mL de isopropóxido de titânio e 20 mL de água. No caso do compósito, 1g de *Tauá* também foi adicionado nesta fase do procedimento. Logo após, foi realizada a agitação por 2 horas, repouso e secagem por 24 horas. A maceração e calcinação a 500°C por 2 horas finalizaram o procedimento.

4.3.1.2 Preparo do $\text{TiO}_2\text{-N}$

Também realizada pelo método sol-gel e adaptado baseado em SANTOS et al., 2017, o óxido TiO_2 dopado com N foi sintetizado com a junção de 3,00g de $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 2,5 mL de água deionizada, 17,0 mL de $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ absoluto e 0,184 mL de HNO_3 , formando a solução A, e 13,0 mL de $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ em 60 mL de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, formando a solução B. Em seguida, adicionou-se a solução A na solução B, gota a gota, e agitar por 2 ou 3 horas até formar uma solução homogênea. Após este fato, a solução obtida foi mantida por 9 ou 10 horas em temperatura ambiente e se necessário secou-se o gel numa temperatura de 70°C . Com a obtenção do gel, calcinou-se a amostra a 500°C por 2 horas. O procedimento geral empregado no preparo do óxido $\text{TiO}_2\text{-N}$ está ilustrado no fluxograma da Figura 9.

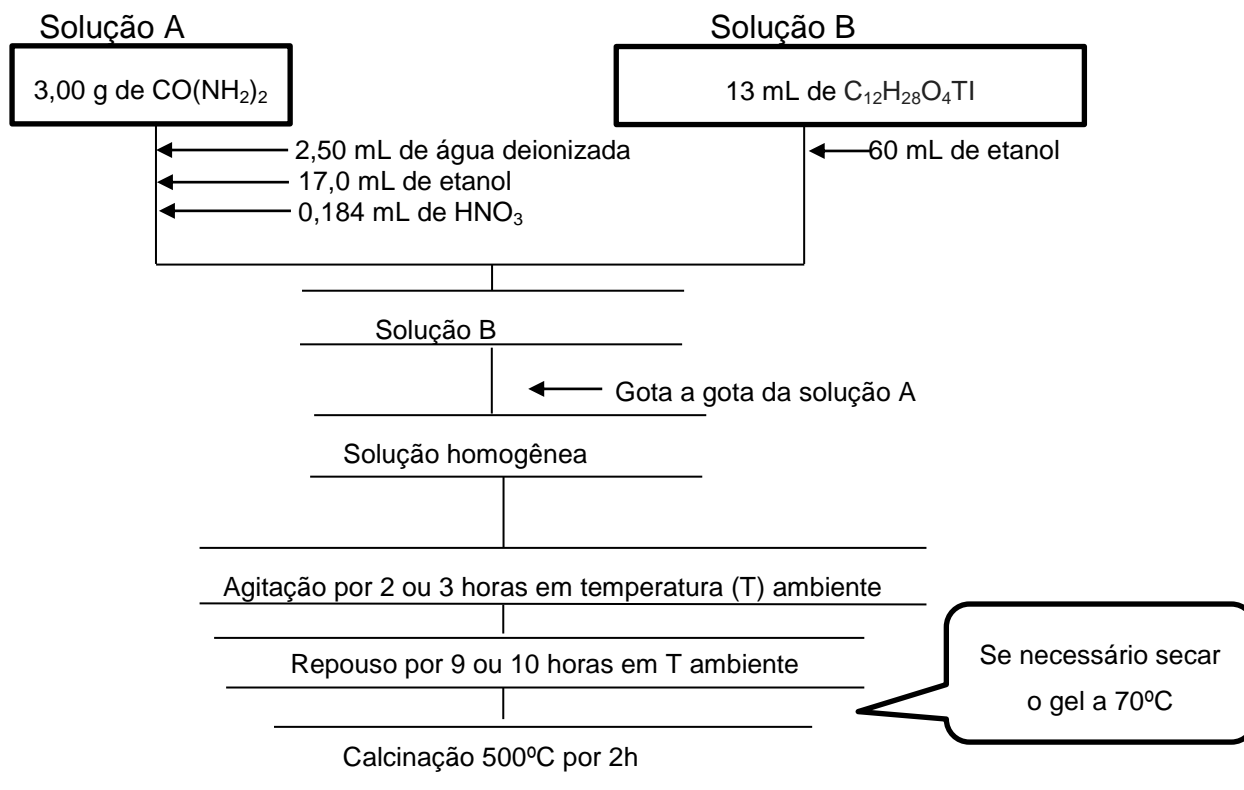


Figura 9. Fluxograma da Síntese de $\text{TiO}_2\text{-N}$, pelo método sol-gel.

4.3.2 Síntese de ZnO , do composto ZnO/Tauá e do ZnO-N

- **Método Pechini**

O método Pechini (1967), conhecido também como método dos precursores poliméricos, é destaque entre os métodos de sínteses de materiais porque permite variar a temperatura e a quantidade de ácido cítrico e precursores dos cátions metálicos. Assim, a estequiometria e morfologia de partículas e / ou aglomerados são controladas e a toxicidade é baixa, além de produzir nanomateriais com uma única fase (COSTA et al., 2007; RIBEIRO et al., 2012).

Este método se baseia na formação de um polímero produzido pela poliesterificação entre um complexo metálico, cujo quelante é um ácido hidroxicarboxílico, como o ácido cítrico, e um álcool polihidróxi, como o

etilenoglicol que, após a calcinação, forma um óxido (COSTA et al., 2007; RIBEIRO et al., 2012).

4.3.2.1 Preparo do ZnO

O procedimento de síntese do óxido de zinco pelo método Pechini consistiu na dissolução de 7,03 g de ácido cítrico em 50 mL de água, em um béquer contendo 10 mL de etilenoglicol chamada de solução A. Num outro béquer adicionou-se o precursor do cátion metálico (7,127g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em 50 mL de etanol, aqui chamada de solução B. Em seguida, adicionou-se a solução A na solução B e manteve-se por 30 minutos em agitação constante a temperatura de 80°C. Após os 30 minutos na temperatura de 80°C, esta temperatura foi aumentada para 120°C até que se tinha consistência pastosa. Ao final da reação, um gel foi obtido e este foi levado a mufla por 4 horas numa temperatura de 300°C na qual ocorreu o processo de polimerização. Depois de polimerizada, a amostra foi calcinada por 4 horas numa temperatura de 500°C. O procedimento geral empregado no preparo dos óxidos puros está ilustrado no fluxograma da Figura 10.

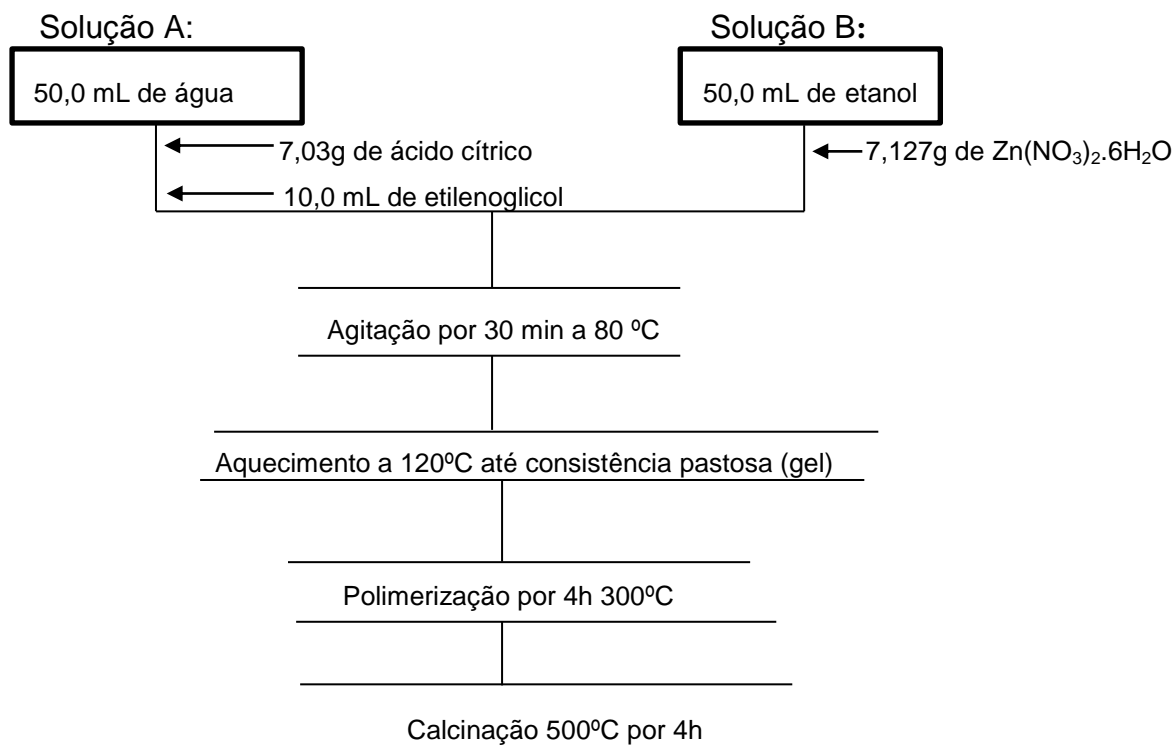


Figura 10. Fluxograma da Síntese de ZnO pelo método Pechini.

4.3.2.2 Preparo do compósito ZnO/*Tauá*

O compósito ZnO/*Tauá* também foi preparado pelo método Pechini, de acordo com o procedimento descrito no item 4.3.2.1 adaptado, para inserir o *Tauá*. Para a síntese do compósito, 1g de *Tauá* preparado de acordo com o item 4.2 foi adicionado após 30 minutos de agitação a 80°C e, posteriormente, seguiu-se o procedimento descrito no item 4.3.2.1. O procedimento geral empregado no preparo do compósito está ilustrado no fluxograma da Figura 11.

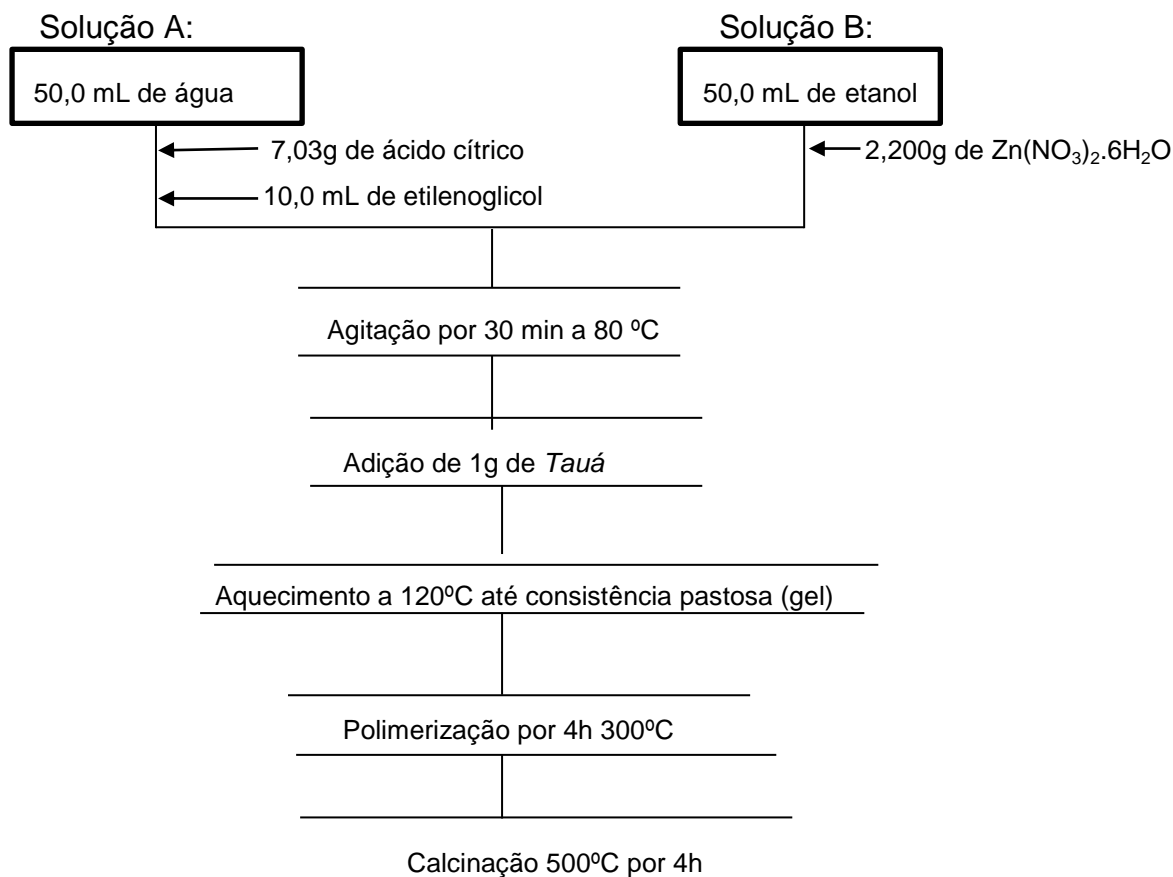


Figura 11. Fluxograma da Síntese de ZnO/Tauá pelo método Pechini.

4.3.2.3 Preparo do óxido ZnO-N

O óxido ZnO-N foi preparado pelo método Pechini, também baseando-se no procedimento descrito no item 4.3.2.1. Para a síntese deste óxido, 1,171g da uréia (fonte de N) foi adicionada junto com 3,046g de Zn(NO₃)₂.6H₂O, 0,072 mL de HNO₃ e o 50,0 mL de etanol formando a solução B. O procedimento geral empregado no preparo dos compósitos formados está ilustrado no fluxograma da Figura 12.

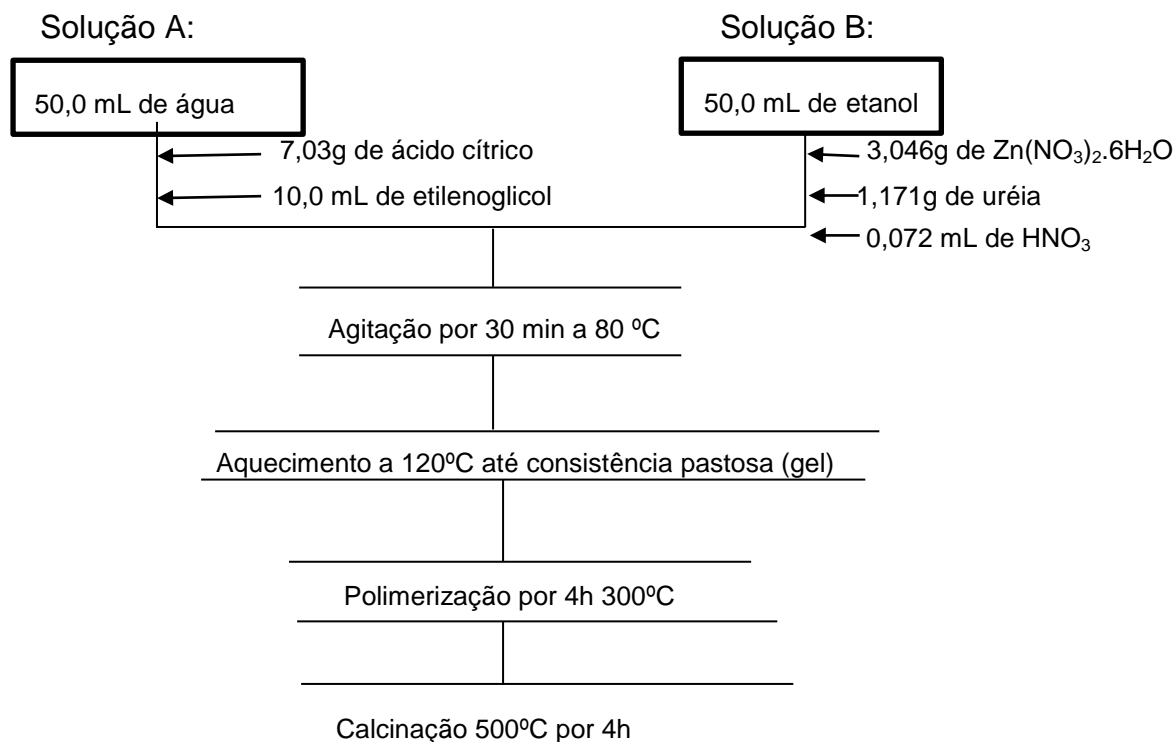


Figura 12. Fluxograma da Síntese de ZnO-N pelo método Pechini.

4.4 Caracterização dos materiais

4.4.1 Difractometria de Raios-X (DRX)

O difratômetro de raios-X utilizado neste trabalho foi de marca Shimadzu, modelo XRD-6000, cujas condições de operação estão apresentadas na Tabela 5.

Os difratogramas obtidos para as amostras foram comparados com padrões da base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Tabela 5. Condições de operação do difratômetro de raios-X

<i>Parâmetros</i>	<i>Condições</i>
Radiação	Cu _{kα} com filtro de Ni
Velocidade de varredura	2° 2θ min ⁻¹
Voltagem do tubo	35 Kv
Corrente desenvolvida no tubo	15 Ma
Faixa de observação	5 – 80°

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de MEV foi utilizada para investigar a morfologia dos fotocatalisadores sintetizados. Neste trabalho, as imagens obtidas foram feitas por radiação do tipo imagens por elétrons secundários (SEI), cujo alcance utilizado foi de 100 a 10000 vezes. O microscópio usado foi de marca Jeol, modelo JSM-6610LV. O metalizador foi de marca DENTON VACUUM, modelo DESK V, disponibilizados no LAMUME-IF, UFBA. Todas as amostras foram submetidas à deposição de uma fina camada de ouro (Au), num processo chamado de metalização.

4.4.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A composição química do corpo massivo (*bulk*) dos óxidos utilizados neste trabalho foi determinada por EDX, utilizando um espectrômetro Shimadzu (EDX-720) no modo QualiQuant, varredura de Na-Sc e Ti-U, colimador de 10 mm, atmosfera em vácuo com filtro de Molibdênio, para evitar interferências, disponibilizado pelo LabCat do Instituto de Química da UFBA. Para efeito de comparação, foi realizada também análise da superfície destes óxidos

simultaneamente à coleta das imagens de MEV, também realizada no microscópio de marca Jeol, modelo JSM-6610LV, com metalizador de marca DENTON VACUUM, modelo DESK V, utilizando o SS (Spot Size) com a imagem feita em 1000 vezes de aumento, disponibilizados no LAMUME-IF, UFBA.

4.4.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

A técnica de espectroscopia de reflectância difusa (DRS) foi utilizada como ferramenta para obtenção dos valores da energia de *band gap* (E_g) dos semicondutores. Os valores foram calculados pelo Método Geométrico. Foi construído um gráfico $(Ih\nu)^2 \times E$ (eV), onde E é a energia do fóton (calculada a partir dos valores de comprimentos de onda pela equação de Planck, citada anteriormente) e I sua intensidade. Os espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis foram registrados na faixa de 200 a 800 nm. O espectrômetro utilizado foi o Shimadzu UV Spectrophotometer modelo UV-1800.

4.4.5 Estudo da química de superfície

Para o estudo da química de superfície dos óxidos utilizados neste trabalho, foi empregado o método da adsorção. Neste método, utilizam-se soluções aquosas em uma faixa de pH de 1-12, contendo o sólido em suspensão. O pH inicial foi medido e ao estabelecer o equilíbrio após 24 horas de contato sólido/solução, mede-se o pH final. Ao fim, variações de pH (ΔpH), são calculadas obtidas pela diferença entre os valores de pH inicial e final. Um gráfico de ΔpH versus o pH inicial é obtido e o ponto de intersecção no eixo x ($\text{pH}_{\text{inicial}}$) é correspondente ao pH de carga zero (pH_{zpc}); neste ponto, a carga superficial do semicondutor é nula. A curva obtida também mostra pontos onde

há concentrações de cargas positivas, superfície do sólido protonada, e negativas, superfície do sólido desprotonada.

No procedimento, utilizou-se 0,04 g do semicondutor em 10 mL de solução aquosa em diferentes condições de pH (faixa de 1 a 12). Mediu-se o pH inicial e após 24 horas de agitação manual, com equilíbrio estabelecido, mediu-se o pH final. O procedimento foi realizado em triplicata. A aferição dos valores de pH ácido foi realizada a partir de diluições do HCl 1 mol L⁻¹, e para obtenção da faixa básica utilizou-se diluições da solução de NaOH 1 mol L⁻¹ (VIEIRA et al., 2009).

4.5 Testes fotocatalíticos

Para os testes fotocatalíticos dos materiais sintetizados a serem utilizados na reação de degradação dos pesticidas, um fotorreator com capacidade de 180 mL foi utilizado, contendo 100 mL da solução. A concentração inicial testada foi de 30 mg L⁻¹ do pesticida, 100 mg do fotocatalisador, 75 mg L⁻¹ de H₂O₂, sempre aferindo o pH com solução tampão de acordo com a Tabela 6 e em agitação constante.

Tabela 6. Melhores condições de pH e as respectivas soluções tampão utilizadas nos testes fotocatalíticos

<i>Solução tampão</i>	<i>Teste fotocatalítico (Fotocatalisador:Pesticida)</i>	<i>pH</i>
HCl/KCl	ZnO: fention	~2,0
HCl/KCl	ZnO/Tauá: fention	~2,0
HCl/KCl	ZnO-N: fention	~3,0
H₃CCOOH/H₃CCOO⁻Na⁺	TiO ₂ : fention	4,0-5,0
H₃CCOOH/H₃CCOO⁻Na⁺	TiO ₂ /Tauá: fention	4,0-5,0
H₃CCOOH/H₃CCOO⁻Na⁺	TiO ₂ -N: fention	~ 4,0
H₃CCOOH/H₃CCOO⁻Na⁺	Tauá: fention	~ 6,0-7,0
H₃CCOOH/H₃CCOO⁻Na⁺	Tauá calcinado: fention	~ 4,0

Com auxílio de uma seringa de 5 mL (com agulha) as alíquotas foram retiradas em intervalos de 30 minutos. O esquema que ilustra a fotorreação está apresentado na Figura 13.

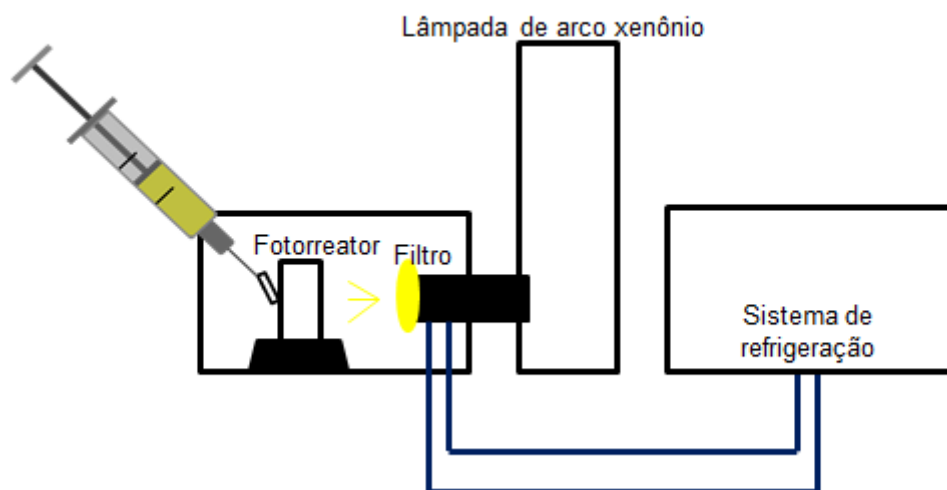


Figura 13. Esquema do sistema utilizado nas reações fotocatalíticas.

Antes da irradiação, o sistema foi agitado no escuro por um tempo específico (foi realizado um teste de adsorção com agitação e no escuro, com cada fotocatalisador e de acordo com cada teste, o tempo de adsorção foi estabelecido), correspondendo ao período em que o fotocatalisador adsorve o material de interesse em sua superfície. Ao início da irradiação, a degradação só poderá ocorrer com as moléculas adsorvidas na superfície do semicondutor. As reações fotocatalíticas foram conduzidas à temperatura ambiente em agitação constante. O reator foi irradiado com luz ultravioleta (Figura 14) empregando uma lâmpada de arco xenônio da Newport, com potência fixada em 500 W e área de exposição de 19,6 cm². Para seleção da faixa espectral, foram utilizados filtros de corte de radiação infravermelha (filtro de água Newport) com refrigeração por meio de um banho termostático (Quimis) e um filtro de corte de radiação ultravioleta ($\lambda < 370$ nm).



Figura 14. Mistura confinada no fotorreator sob irradiação ultravioleta.

4.6 Variação dos parâmetros reacionais

Devido à importância de alguns parâmetros, na reação da degradação fotocatalítica de pesticidas, a influência de alguns deles foram estudados neste trabalho. Os parâmetros avaliados foram:

- concentração inicial do pesticida,
- concentração do peróxido de hidrogênio

Para a avaliação da concentração inicial do pesticida na reação sobre a taxa de fotodegradação, concentrações iniciais de 30, 40 e 50 mg L⁻¹ de fention foram testadas. De igual forma, a influência da concentração do peróxido de

hidrogênio (H_2O_2) no meio reacional foi investigada avaliando três diferentes concentrações 50, 75 e 100 mg L^{-1} de H_2O_2 .

4.7 Extração do pesticida da fase líquida

A extração do pesticida presente na solução aquosa foi realizada por meio da extração em fase sólida (SPE). Durante a irradiação, alíquotas de 3 mL da solução foram retiradas do fotorreator em intervalos de 30 minutos, filtradas em Econo Filter PFTE 13 nm, com poro de $0,45 \mu\text{m}$ e aplicadas em cartuchos do tipo Sep-Pak® Classic C18. Para eluir o pesticida que ficou retido na fase estacionária do cartucho, utilizou-se 5 mL de diclorometano. A amostra eluída foi coletada em uma cubeta de quartzo e analisada por Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).

4.8 Análise da fase líquida

A técnica utilizada para a análise da fase líquida foi a Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).

A espectrofotometria de absorção ultravioleta e visível baseia-se na medida da radiação eletromagnética por uma substância absorvente. A radiação corresponde à faixa de comprimento de onda de 190 – 800 nm, diferindo em energia e tipo de excitação das outras regiões dos espectros. Medidas precisas de atenuação da radiação eletromagnética registram a absorvância.

O equipamento utilizado neste trabalho foi um espectrofotômetro Shimadzu (UV Spectrophotometer modelo UV-1800). Todas as análises foram realizadas a temperatura ambiente na faixa de 190 a 800 nm, com cubeta de quartzo de 1 cm e mistura reacional contendo todos os reagentes menos o pesticida como branco. A relação entre as concentrações final e inicial do

pesticida na solução foi determinada a partir da razão entre as absorvâncias no comprimento de onda de máxima absorção (para o fention λ_{\max} foi de 254 nm).

A fim de investigar os prováveis produtos de degradação fotocatalítica, a fase líquida após tratamento fotocatalítico com o fotocatalisador que apresentou melhor taxa de degradação foi devidamente armazenada e mantida em freezer à $\pm 0^{\circ}$ C, depois extraída via Microextração Líquido-Líquido Dispersiva e uma mistura de solventes orgânicos (clorofórmio, metanol e acetonitrila) foi utilizada, e por fim analisada por GC-MS.

A análise foi realizada usando um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa GC – MS QP2010 Ultra Shimadzu (Japão). O sistema cromatografico é equipado com um auto-sampler AOC-20i e *split/splitless*, injetor operando no modo *splitless* a 250° C e tempo de pico de 0,75 min. Foi injetado um volume de 1,00 μ L da amostra a ser analisada no modo de alta pressão (pressão de pico 200 kPa; duração do impulso 1,00 min), e a separação foi realizada em um Rtx®-5MS numa coluna capilar a gás (Crossbond® 5% difenil, 95% dimetilpolisiloxano, 29,9 m \times 0,25 mm \times 0,25 μ m) (Bellefonte, EUA). O gás hélio de alta pureza 6.0 (99,9999%) (White Martins, Brasil) foi usado como gás de arraste sob 1,00 mL min⁻¹ de vazão.

A temperatura foi programada inicialmente a 60° C, mantendo temperatura por 1,0 min e, em seguida, foi aumentada para 200° C a 25° C min⁻¹, depois a 280° C a 10° C min⁻¹, em seguida a 300° C a 5° C min⁻¹ e, finalmente, sendo mantido a 300° C por 1,40 min. O espectrômetro de massa foi operado no modo de ionização por impacto eletrônico (EI) a 70 eV. A temperatura da linha de transferência e a fonte de íons foram mantidas a 300° C (NASCIMENTO et al., 2018).

Capítulo 5

5. Resultados e Discussão

Cada um dos óxidos puros, compósitos e os materiais dopados (Figura 15) sintetizados em laboratório, bem como a argila utilizada, foram caracterizados individualmente e testados como fotocatalisadores com irradiação de luz ultravioleta e visível na reação de degradação de um pesticida organofosforado, o fention.

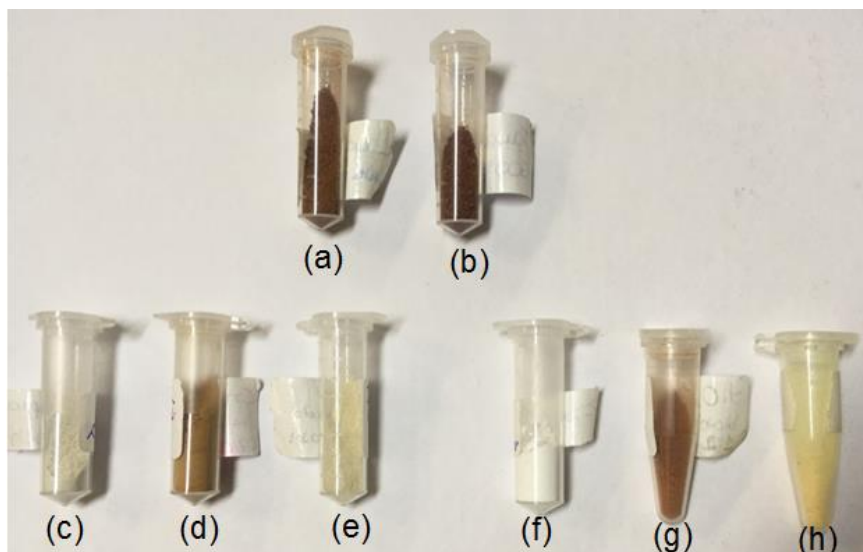


Figura 15. Sólidos semicondutores utilizados na fotodegradação do fention (a) *Tauá* (b) *Tauá* calcinado 500°C por 4h (c) ZnO (d) ZnO/*Tauá* (e) ZnO-N (f) TiO₂ (g) TiO₂/*Tauá* (h) TiO₂-N.

5.1 Caracterização

5.1.1 Difractometria de Raios-X (DRX)

Para identificar as fases cristalográficas, bem como para a obtenção de diâmetro médio de cristalitos das amostras, os materiais sintetizados foram analisados por Difractometria de Raios-X.

Na Figura 16, estão apresentados os difratogramas de raios-X das amostras puras ZnO e o ZnO dopado com N. Verifica-se que os picos de ambas as amostras coincidiram com os picos da estrutura de wurtzita hexagonal de ZnO, de acordo com o padrão da base de dados ICSD. Os picos de difração observados são de alta intensidade para ZnO, indicando elevada cristalinidade, em 2θ igual a $31,80^\circ$ (1 0 0), $34,47^\circ$ (0 0 2), $36,20^\circ$ (1 0 1), $47,80^\circ$ (1 0 2), $56,20^\circ$ (1 1 0), $66,30^\circ$ (2 0 0), $67,80^\circ$ (1 1 2), $68,97^\circ$ (2 0 1) encontrados no padrão ICSD do ZnO (PDF#00-036-1451) e relatados por ADELEKE et al. (2018) e KHAN et al. (2018).

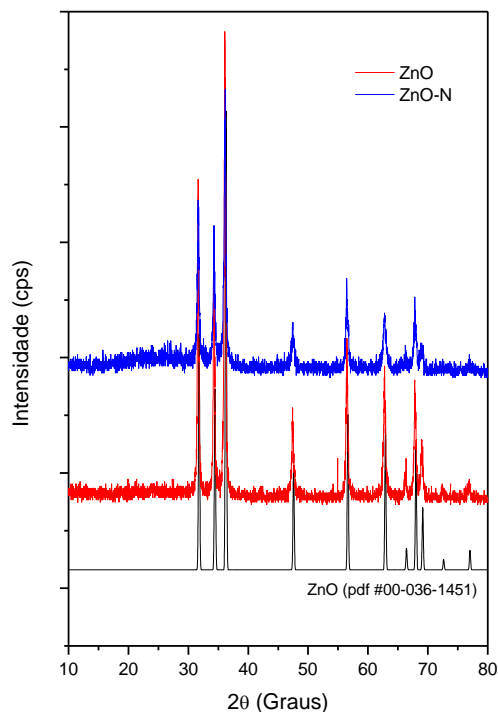


Figura 16. Difratogramas de Raios-X das amostras de ZnO e ZnO-N e comparação com padrão da base de dados ICSD.

Diferenças marcantes não foram observadas entre os difratogramas das amostras de ZnO puro e ZnO-N, podendo sugerir que não houve a formação de fase secundária e toda a ureia pode ter sido consumida durante o processo de síntese, já que picos associados à presença de outros compostos não foram observados. Devido à similaridade nos raios e nas eletronegatividades, o nitrogênio pode ocupar parcialmente a posição do oxigênio na rede cristalina sem causar mudanças na estrutura básica do ZnO (DINCAR & GULER, 2018).

O diâmetro médio dos cristalitos também pode ser estimado através dos dados do difratograma de raios-X, utilizando-se da equação de Scherrer:

$$D = (0,89.\lambda) / (\beta.\cos \theta) \quad \text{Equação 1}$$

No qual:

- D é o diâmetro do cristalito em Å

- 0,89 é a constante de Scherrer, que está associada à morfologia do cristal (neste caso 0,89 é para cristais esféricos);
- $\lambda = 1,514 \text{ \AA}$ é o comprimento de onda da radiação empregada ($\text{CuK}\alpha$);
- β é a largura à meia altura do pico de difração
- θ é o ângulo difração

A partir desta equação, tomando-se como referência o pico de difração (101) (o pico mais intenso) correspondente a $2\theta = 36,15^\circ$, estimou-se um diâmetro médio de 14 nm para a amostra ZnO puro e para a amostra ZnO-N estimou-se um diâmetro médio de 28 nm, indicando a presença de um material com dimensões nanométricas.

A diminuição da intensidade dos picos para a amostra dopada justifica o aumento do diâmetro médio de cristalito. Segundo Kumar et al. (2018), a incorporação de N na rede do óxido ZnO aumenta a nucleação de partículas e contribui para o crescimento dos cristalitos.

Na Figura 17, estão apresentados os difratogramas das amostras puras ZnO e *Tauá*, assim como o compósito ZnO/*Tauá*.

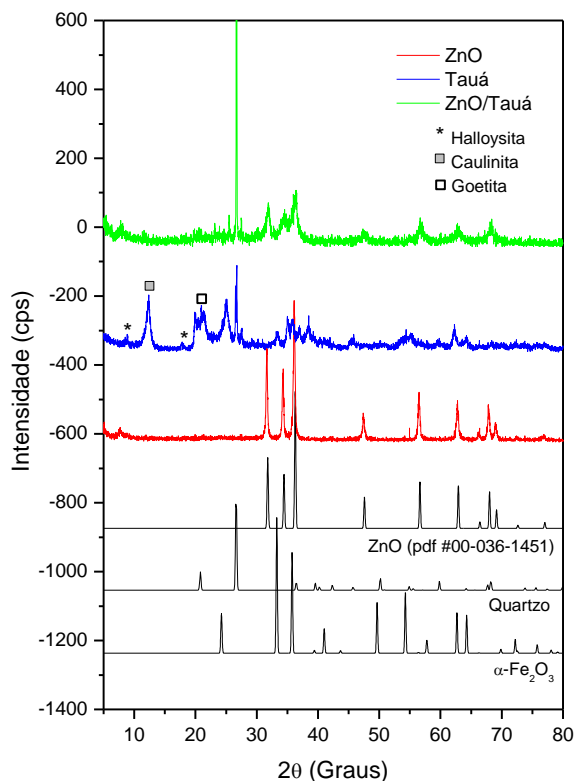


Figura 17. Difratogramas de Raios-X das amostras ZnO, da argila Tauá e do compósito ZnO/Tauá, e comparação com padrões da base de dados ICSD.

O *Tauá* já teve as fases cristalinas identificadas por Santos et al. (2017) e os componentes majoritários são quartzo (SiO_2) e os argilominerais caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e halloysita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_6$), além da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que dá a coloração avermelhada a argila, e goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$).

Observa-se que os picos de difração em $2\theta = 34,32^\circ$ e $2\theta = 35,33^\circ$ e um mais intenso $2\theta = 36,15^\circ$ que são condizentes com os picos $31,80^\circ$ (1 0 0), $34,47^\circ$ (0 0 2), $36,20^\circ$ (1 0 1) da amostra ZnO aparecem numa menor intensidade no compósito ZnO/Tauá. Comparando os difratogramas das amostras *Tauá* e o compósito ZnO/Tauá, percebem-se alterações no padrão de difração do compósito em relação aos seus componentes individuais que envolvem o aumento da intensidade do pico em $26,82^\circ$ (2θ), referente a fase quartzo presente no *Tauá* puro, além da diminuição na intensidade de picos

referentes aos argilominerais caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e halloysita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_6$). Esse perfil indica que os argilominerais são decompostos durante o processo de síntese do compósito, especialmente na etapa de tratamento térmico, favorecendo a formação do quartzo.

Calculando o diâmetro médio dos cristalitos, também fixando o ângulo em $2\theta = 36,15^\circ$, estimou-se um diâmetro médio de 7 nm para o ZnO no compósito ZnO/*Tauá*, sendo este valor menor que o encontrado no óxido puro ($D = 14$ nm), o que pode contribuir para aumentar a fotoeficiência no processo fotocatalítico.

Os difratogramas de raios-X das amostras puras TiO_2 e o $\text{TiO}_2\text{-N}$ estão mostrados na Figura 18.

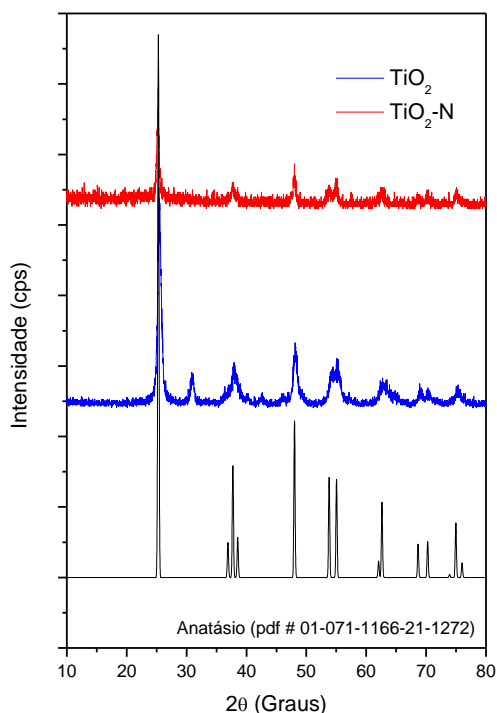


Figura 18. Difratogramas de Raios-X das amostras de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-N}$ e comparação com padrão da base de dados ICSD

Comparando o perfil encontrado no difratograma de raios-X da amostra TiO_2 dopada com N, encontra-se um perfil semelhante ao padrão da fase anatásio do TiO_2 (Figura 18). O mesmo perfil encontrado no TiO_2 puro, também sugerindo a incorporação do nitrogênio na estrutura cristalina do dióxido de titânio, não interferindo na estrutura básica deste óxido.

A partir dos dados de DRX das amostras TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-N}$, com base no ângulo 2θ igual a $25,36^\circ$ (pico mais intenso) e usando a equação de Debye-Scherrer, os diâmetros médios de cristalitos das amostras foram estimados em 13 nm e 20 nm, respectivamente, indicando que a inserção do nitrogênio na estrutura provoca um aumento no tamanho dos cristalitos, assim como ocorreu com a dopagem do óxido de zinco.

Os difratogramas das amostras de TiO_2 e *Tauá* puros e $\text{TiO}_2/\textit{Tauá}$ indicaram mudanças no perfil de difração do compósito em relação ao TiO_2 puro e a argila em estudo (Figura 19). Da mesma forma que ocorreu no compósito $\text{ZnO}/\textit{Tauá}$, há um colapso da estrutura dos argilossilicatos, com desaparecimento de picos em baixo ângulo, porém, sem aumento na intensidade da fase quartzo. É possível observar a presença da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) no compósito.

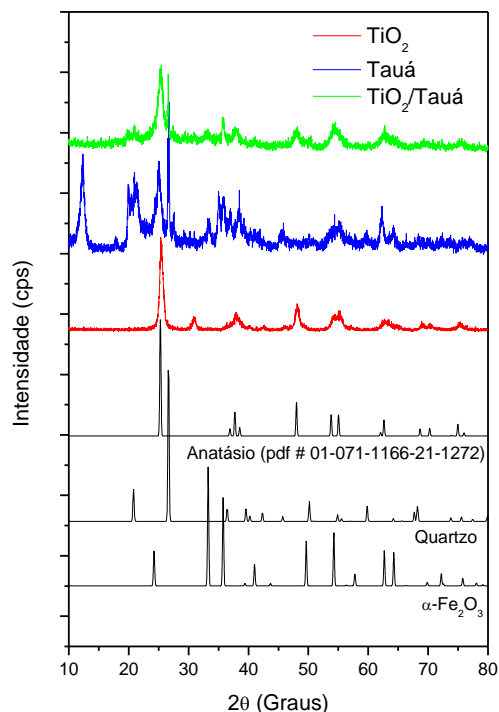


Figura 19. Difratogramas de Raios-X das amostras da argila Tauá, do compósito TiO₂/Tauá e do TiO₂, e comparação com padrões da base de dados ICSD.

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras puras, dopadas e na forma de compósitos pode ser visualizada nas micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Na Figura 20, que mostra imagens de MEV do ZnO, nota-se que as partículas apresentam forma não definida, com superfície rugosa, estrutura bem heterogênea e de aspecto rígido, podendo estar associado ao processo de sinterização, já que a calcinação envolve temperaturas relativamente elevadas, conforme relatado por Campos et al. (2017).

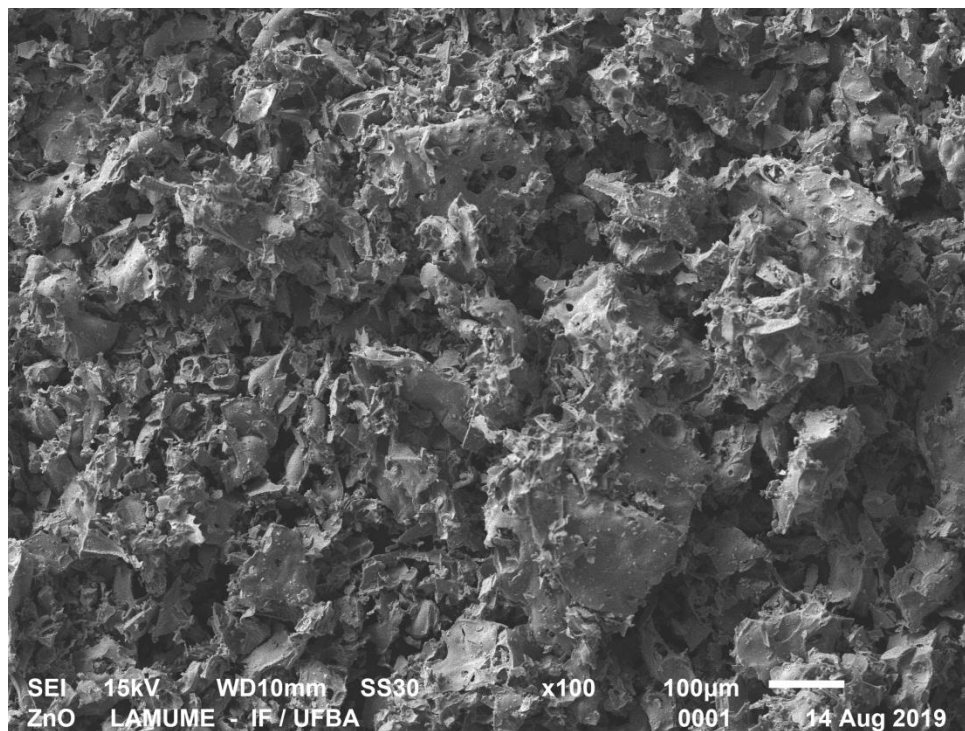


Figura 20. Imagem de MEV da amostra ZnO

As imagens ilustradas na Figura 21 apresentam micrografias da amostra de ZnO dopado com N. Pode-se notar uma indefinição em suas formas e a formação de pequenos aglomerados. Comparando a imagem da Figura 20, é também observado que a inserção de N resulta no aumento da rugosidade da superfície (Figura 21(a)).

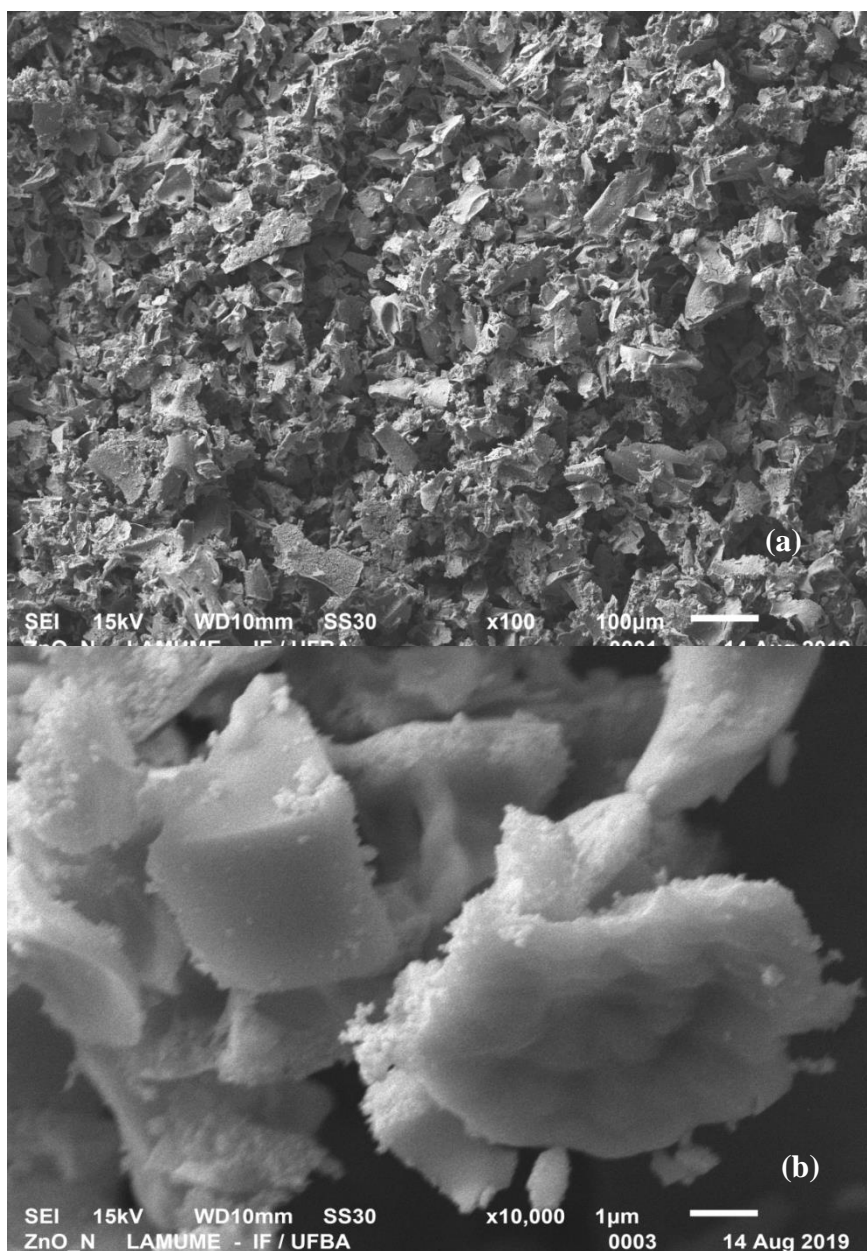


Figura 21. Imagens de MEV da amostra ZnO-N (a) 100x de alcance (b) 10000x de alcance

As micrografias das amostras de *Tauá* e *Tauá* calcinado (reprodução das condições de tratamento na obtenção do composto) mostradas nas Figuras 22 (a) e (b), respectivamente, apresentam forma de grãos esféricos, com tamanhos variados. Devido à temperatura e tempo de calcinação (500°C por 4 horas) aplicada à amostra ilustrada na Figura 22(b), os aglomerados possuem uma distribuição com forma e tamanho mais uniformes comparada à amostra sem tratamento térmico (Figura 22(a)).

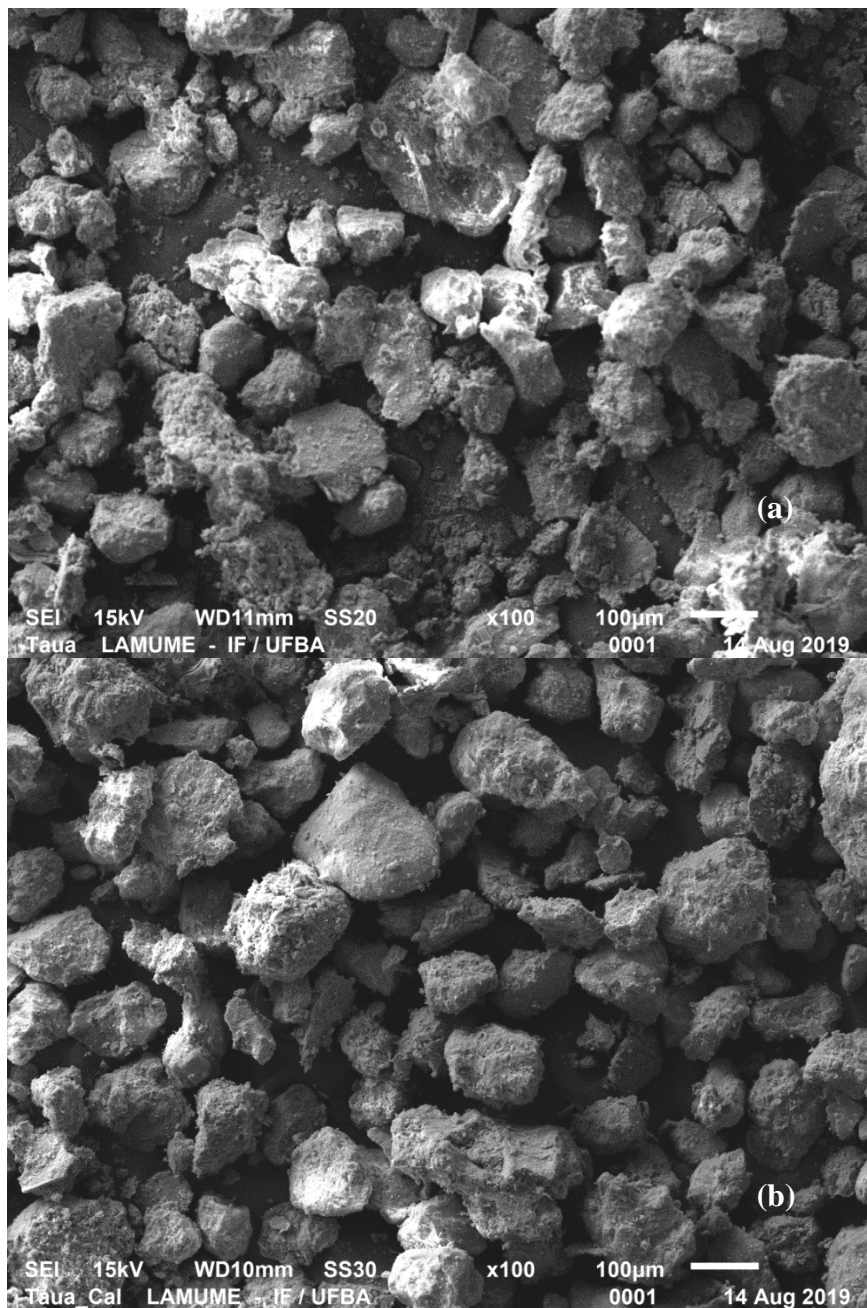


Figura 22. Imagem de MEV das amostras (a) *Tauá* e (b) *Tauá* Calcinado

As imagens de MEV do compósito ZnO/*Tauá* da Figura 23 mostram alto grau de aglomeração e diferentes morfologias de superfície. Em relação à superfície, nota-se uma semelhança às superfícies porosa encontradas nas amostras de *Tauá* e *Tauá* calcinado (Figura 22). Ao aumentar a magnificação da imagem (Figura 23 (b)), observa-se uma superfície com pequenos grãos aderidos a mesma, sugerindo cristais do óxido na superfície dos grãos da

argila. Essas aglomerações e diferentes morfologias podem ser devido à atração magnética entre espécies presentes na argila e o óxido de zinco (ADELEKE et al., 2018).

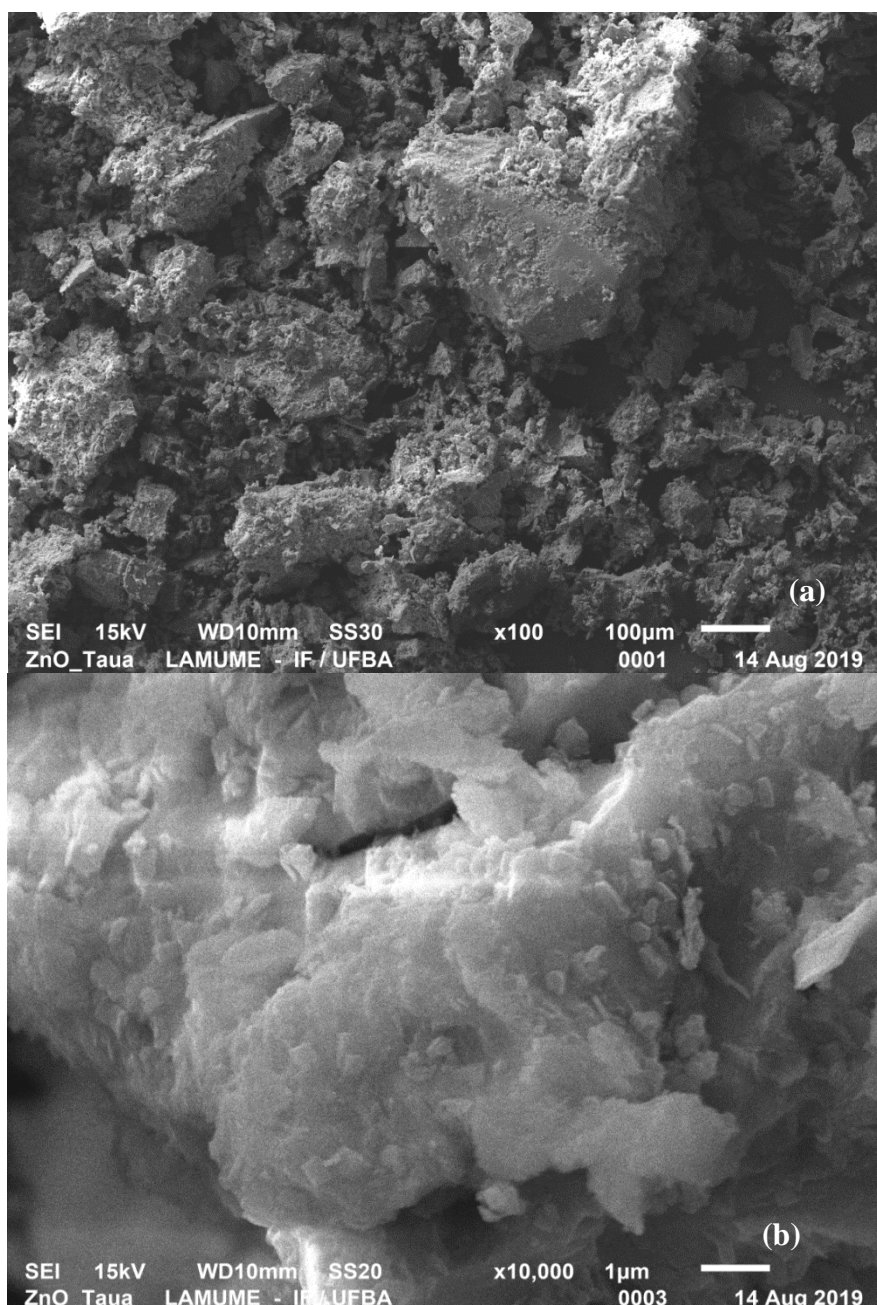


Figura 23. Imagens de MEV da amostra ZnO/Tauá (a) 100x de alcance (b) 10000x de alcance

A Figura 24 apresenta imagens da MEV das amostras de TiO_2 . É observada a presença de uma superfície uniforme e homogênea, com

pequenas partículas agregadas, originando grandes aglomerados em concordância aos resultados encontrados por Cruz et al., (2017). De acordo com autores Oppong, Opoku & Govender (2019), a técnica de preparação sol-gel pode garantir a uniformidade na estrutura de cristal, o que pode justificar a melhoria na morfologia do TiO_2 comparada a morfologia obtida no ZnO.

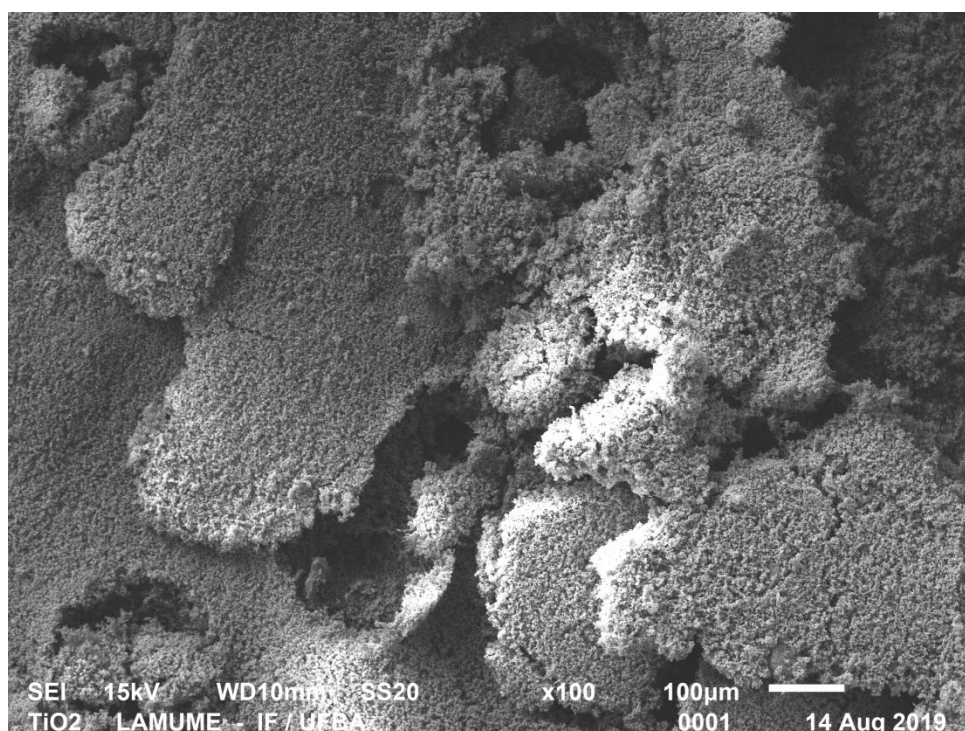


Figura 24. Imagem de MEV da amostra TiO_2

As imagens geradas pela análise de MEV do pó de TiO_2 dopado com N estão mostradas na Figura 25. A morfologia dos cristais é indefinida com a formação de aglomerados de tamanhos variados em comparação com TiO_2 não dopado, fato que pode estar associado à incorporação do nitrogênio coordenada à rede O-Ti-O (JAGADALE et al., 2008). Ampliando a imagem (Figura 25 (b)), é observado que há nanopartículas de formas irregulares agregadas a uma superfície relativamente lisa.

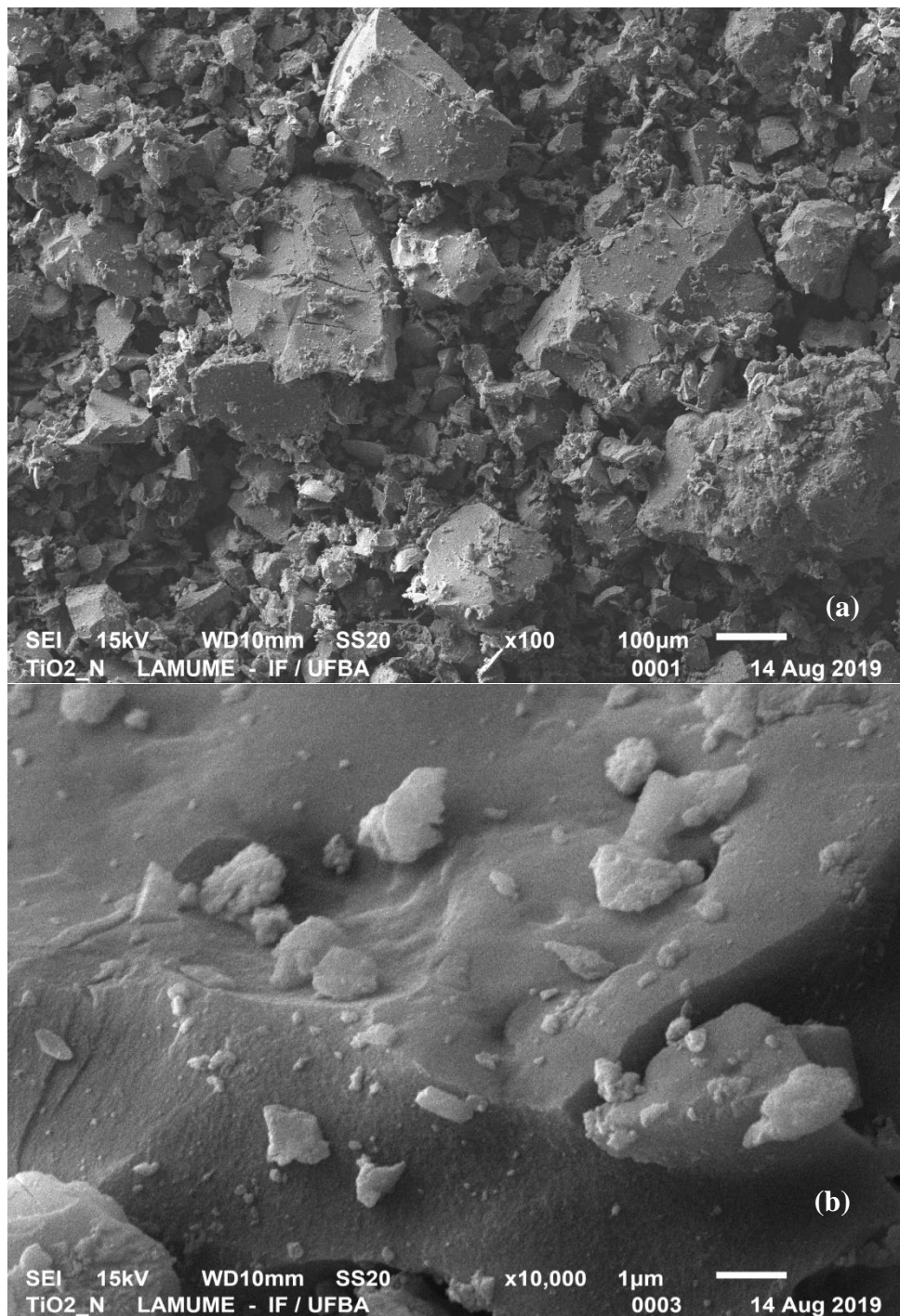


Figura 25. Imagens de MEV da amostra TiO_2/N (a) 100x de alcance (b) 10000x de alcance

As imagens de MEV do compósito $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$ mostraram aglomerados maiores (Figura 26) comparada a imagem da amostra de TiO_2 puro (Figura 24). Na imagem da Figura 26(b) é observada a presença de pequenas partículas

agregadas aleatoriamente e dispersas na superfície, sugerindo cristais do óxido na superfície dos grãos da argila.

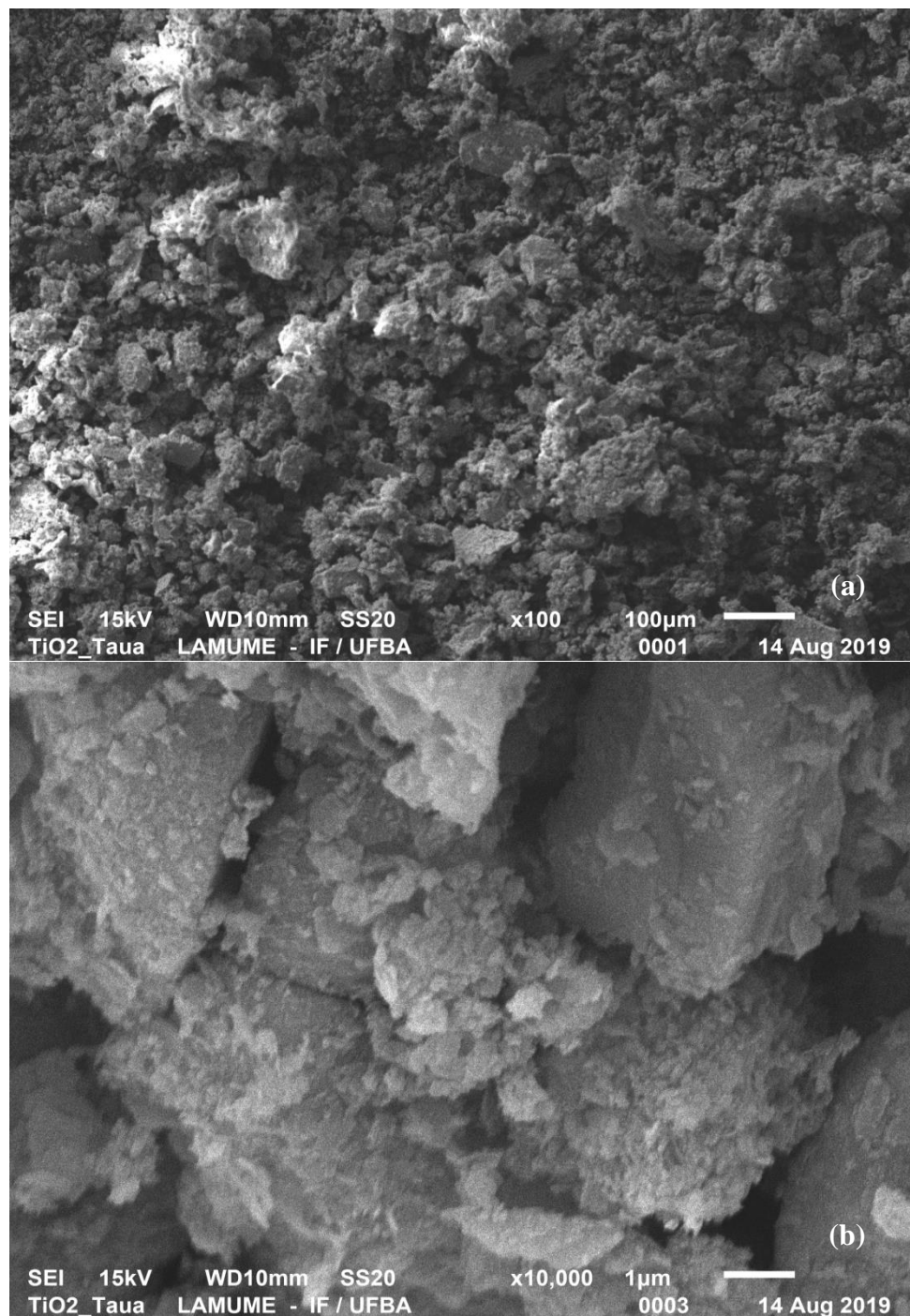


Figura 26. Imagens de MEV da amostra $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$ (a) 100x de alcance (b) 10000x de alcance

5.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Na Tabela 7, estão apresentados os resultados das análises de EDX (%) das superfícies das amostras da argila *Tauá* e desta amostra calcinada à 500°C, por 4 horas. Os componentes metálicos majoritários são ferro, silício e alumínio, resultado que está de acordo às fases identificadas no DRX (hematita, quartzo e argilominerais).

Tabela 7. Composição estimada pela análise de EDX (% m m⁻¹) da superfície das amostras de *Tauá* e *Tauá* calcinado.

Amostras	EDX (% m m ⁻¹)					
	Al	Si	K	Ti	Fe	Mg
<i>Tauá</i>	26,96	31,60	1,58	2,10	36,64	0,50
<i>Tauá</i> calcinado à 500°C por 4h	31,01	34,26	0,73	1,59	33,11	-

A composição elementar da superfície e do *bulk* de ZnO, ZnO dopado com N e do compósito sintetizado, ZnO/*Tauá* está apresentada na Tabela 8.

Tabela 8. Composição estimada pela análise de EDX (% m m⁻¹) da superfície e a análise de EDX do *bulk* (% m m⁻¹) das amostras ZnO, ZnO/*Tauá* e ZnO-N.

Amostras	EDX superfície (% m m ⁻¹)						
	Zn	Fe	Al	Si	K	Ti	Outros
ZnO	84,32	-	-	-	-	-	15,68
ZnO/<i>Tauá</i>	56,30	17,00	11,83	13,29	0,57	1,00	0,01
ZnO-N	82,27	-	-	-	-	-	17,73
	EDX <i>bulk</i> (% m m ⁻¹)						
	Zn	Fe	Al	Si	K	Ti	Outros
ZnO	99,29	-	-	-	-	-	0,71
ZnO/<i>Tauá</i>	64,60	12,47	11,87	9,42	0,57	0,71	-
ZnO-N	98,88	-	-	-	-	-	1,12

No geral, nas três amostras sintetizadas, os teores de zinco foram menores na superfície (Tabela 7). Os maiores valores percentuais de zinco foram encontrados no corpo massivo do material (*bulk*), logo o zinco encontra-se de forma majoritária incorporado na estrutura. Este fato é uma evidência da incorporação mais eficiente de zinco na estrutura wurtzita, quando se utiliza o nitrato como precursor.

Como observado (Tabela 7), elementos como o Al, Si e Fe provenientes dos componentes da argila foram encontrados no compósito ZnO/*Tauá* tanto na superfície quanto no *bulk* (Tabela 8). Resultados encontrados também nesta análise de EDX no *bulk* do compósito ZnO/*Tauá*, demonstram a presença de óxidos como o Al₂O₃ (16,76%), SiO₂ (14,96%) e Fe₂O₃ (12,64%), além do ZnO que compõe o compósito com 53,87%, majoritariamente.

A Figura 27 ilustra o espectro de EDX da superfície de ZnO com valores correspondentes ao zinco equivalentes aos encontrados na Tabela 8.

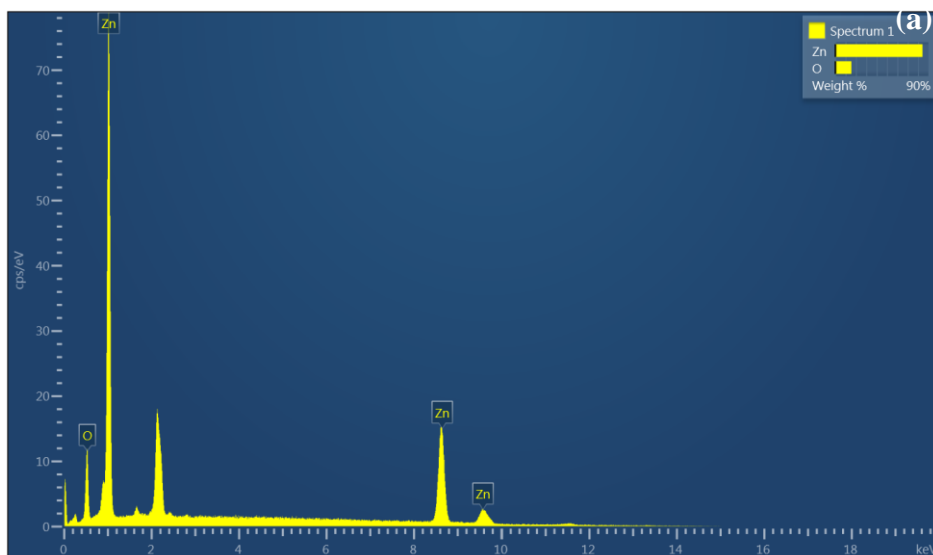


Figura 27. Espectro EDX de nanopartículas de ZnO

De acordo com o espectro de EDX, é confirmada a presença de Zn e O na amostra pura de ZnO e também na amostra dopada com N (Figura 28). Nesta amostra foram encontrados somente valores associados à presença de Zn e O na superfície (Zn: 82,27% e O: 17,73%). Embora os espectros de raios-

X possam ser obtidos para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio, a emissão dos primeiros dez elementos de baixo número atômico consiste de bandas na região de baixa energia onde as perdas por absorção na amostra são grandes. Assim, elementos como nitrogênio e o próprio oxigênio (não detectado na análise de EDX de *bulk*) são difíceis de serem detectados (DEDAVID, et al., 2007). Um pico extra é observado no espectro dessa amostra, porém pode estar associado ao Au depositado na amostra para o processo de metalização, (Figura 28).

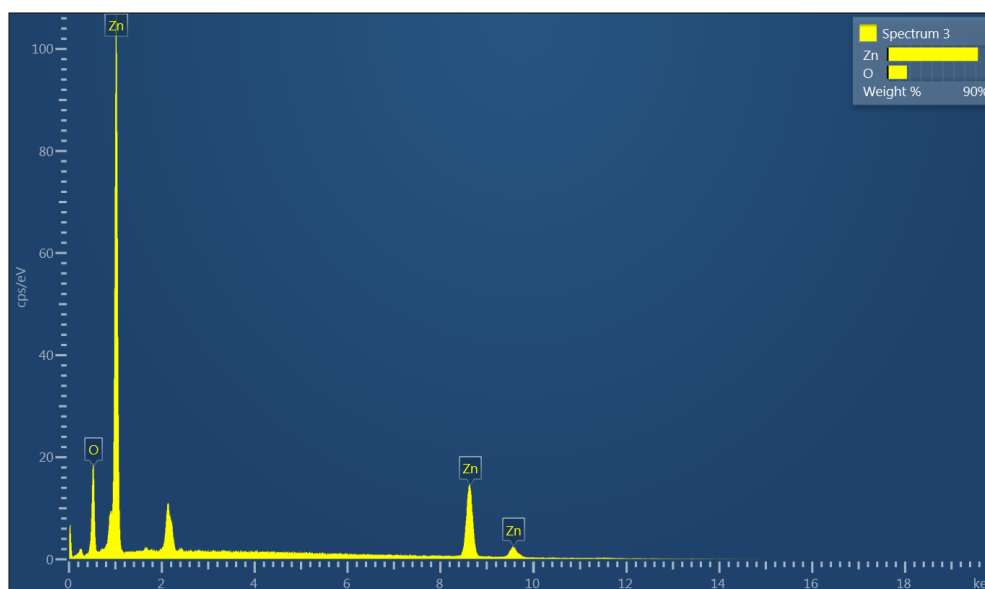


Figura 28. Espectro EDX da amostra dopada de ZnO-N

A Figura 29 mostra a análise EDX da superfície do compósito ZnO/*Tauá* onde, majoritariamente, observa-se uma composição de 41,68% de zinco e 25,97% de oxigênio, seguido de outros elementos como Al, Si e Fe provenientes da argila, conforme observa-se na Tabela 8.

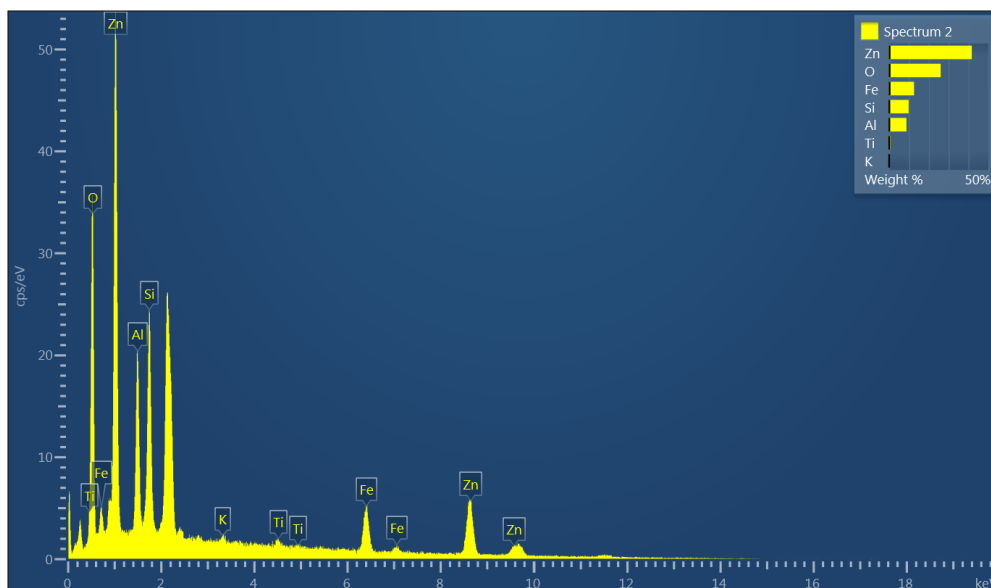


Figura 29. Espectro EDX do compósito de ZnO/Tauá

Na Tabela 9 está apresentada a composição elementar das amostras TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$ e $\text{TiO}_2\text{-N}$ determinadas por EDX de superfície e do corpo massivo (*bulk*).

Tabela 9. Composição estimada pela análise de EDX ($\% \text{ m m}^{-1}$) da superfície e a análise de EDX do bulk ($\% \text{ m m}^{-1}$) das amostras TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$ e $\text{TiO}_2\text{-N}$.

Amostras	EDX ($\% \text{ m m}^{-1}$)					
	Ti	Fe	Al	Si	K	Outros
TiO_2	61,14	-	-	-	-	38,86
$\text{TiO}_2/\text{Tauá}$	36,91	23,05	18,41	21,04	0,60	0,06
$\text{TiO}_2\text{-N}$	62,84	-	-	-	-	37,16
	EDX bulk ($\% \text{ m m}^{-1}$)					
	Ti	Fe	Al	Si	K	Outros
TiO_2	99,63	-	-	-	-	0,37
$\text{TiO}_2/\text{Tauá}$	49,66	22,14	14,13	12,22	1,00	0,85
$\text{TiO}_2\text{-N}$	99,49	-	-	-	-	0,51

Similarmente aos compostos com o zinco, o TiO_2 puro e dopado com N, bem como o compósito $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$, apresentaram o elemento Ti na composição mássica dos sólidos em maiores percentuais do que os encontrados nas superfícies destas amostras.

Elementos como o Al, Si e Fe foram encontrados no compósito $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$, tanto na superfície quanto no *bulk* (Tabela 9). Em relação aos percentuais dos óxidos encontrados na análise de EDX no *bulk* do compósito $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$, foram obtidos 18,60% para o Al_2O_3 , 17,41% para o SiO_2 , 15,43% para o Fe_2O_3 e o TiO_2 com 46,48% de sua composição majoritária.

As Figuras 30-32 mostram os espectros de EDX das amostras de soluções sólidas TiO_2 puro, TiO_2 dopado com N e do compósito $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$, respectivamente. Pode-se observar que todos os espectros mostraram picos para os átomos de titânio e de oxigênio.

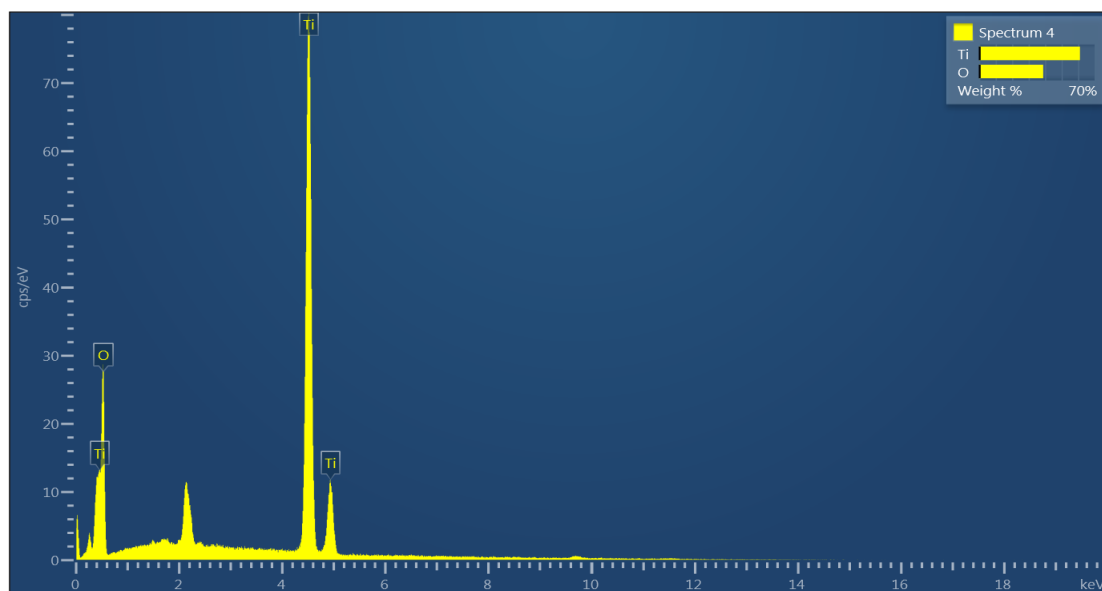


Figura 30. Espectro EDX do compósito de TiO_2

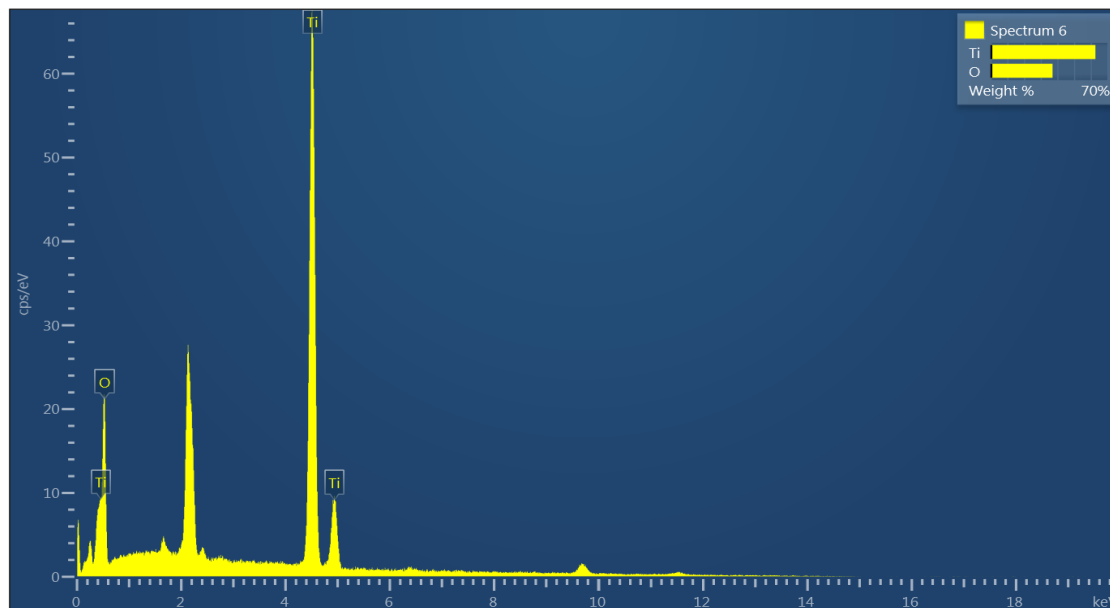


Figura 31. Espectro EDX do compósito de TiO_2 -N

Na Figura 32, a quantidade porcentual do titânio elementar na superfície está em menor proporção no compósito $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$ do que as encontradas nas amostras pura e dopada (Figura 30 e 31). No espectro abaixo, observa-se a presença dos elementos provenientes dos óxidos encontrados na estrutura da amostra da argila *Tauá*. Além de Ti, é possível encontrar o Al, Si e Fe.

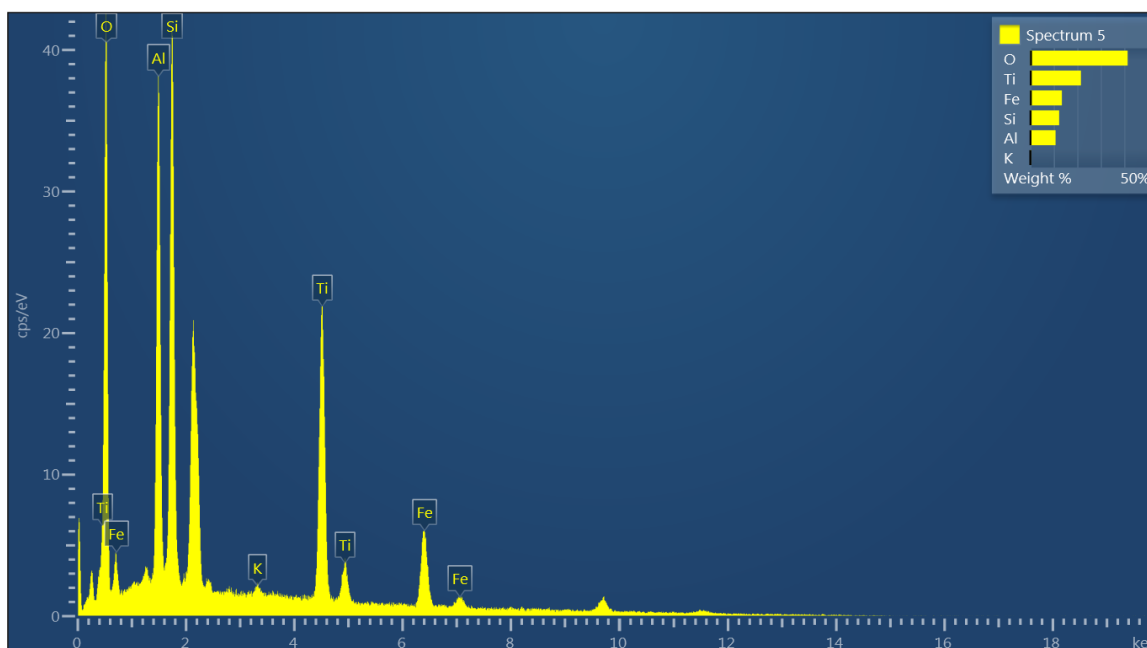


Figura 32. Espectro EDX do compósito de TiO_2 -*Tauá*

5.1.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

A Figura 33 apresenta os espectros de absorção dos materiais sintetizados ZnO, ZnO/*Tauá* e das amostras de argila *Tauá* e *Tauá* calcinado 500 °C, por 4 horas, obtidos a partir dos dados UV-Vis DRS.

Observa-se que ZnO tem uma intensa absorção abaixo de 400 nm na região UV e nenhuma absorção é observada na região visível. O perfil de absorção observado é compatível com o intervalo de absorção do ZnO, de acordo com dados da literatura (DEHGHAN et al., 2018), considerado um semicondutor de banda larga, portanto, fotoexcitado com luz ultravioleta. Por outro lado, o perfil de absorção das amostras de *Tauá* e *Tauá* calcinado se assemelha ao espectro de absorção da hematita (α -Fe₂O₃) (ARAÚJO et al., 2016), podendo associar este fato à absorção de radiação em parte da região do visível. Ocorre um leve aumento na intensidade de absorção do *Tauá* calcinado em comparação ao não calcinado, provavelmente devido à conversão da goetita (α -FeOOH) em hematita (α -Fe₂O₃) como consequência do tratamento térmico (SANTOS et al. (2017)).

A amostra de ZnO/*Tauá* absorve em uma faixa de absorvância, num intervalo maior, mostrando que este compósito é a mistura dos perfis de absorção das amostras do ZnO e do *Tauá*, o que sugere a formação da heterojunção.

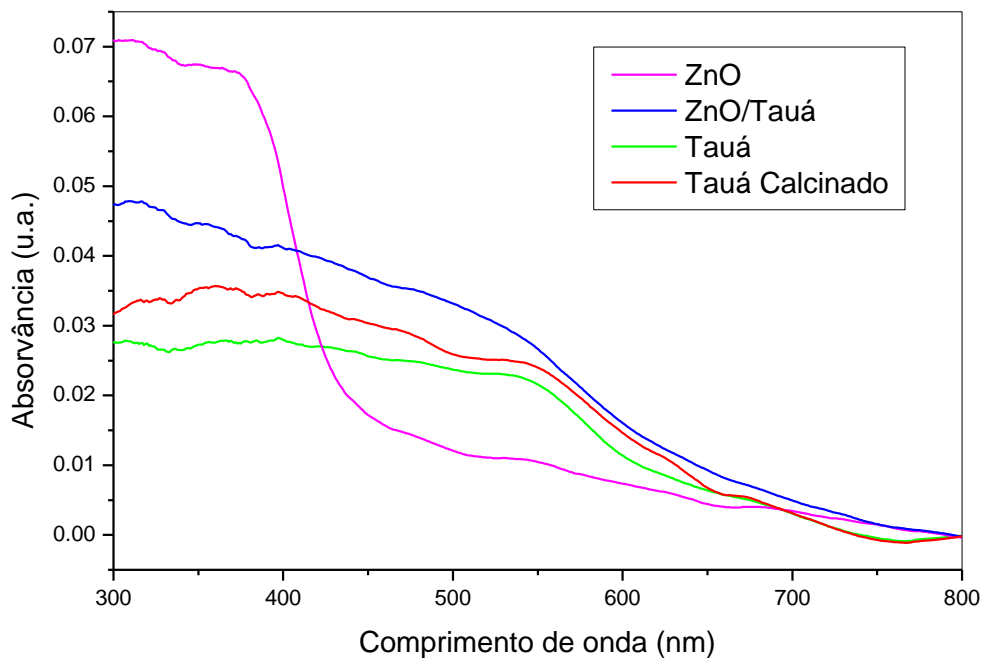


Figura 33. Espectros UV-Vis das amostras de ZnO, *Tauá*, *Tauá* Calcinado e compósito ZnO/*Tauá*.

A amostra ZnO-N apresenta um perfil de absorção semelhante ao do ZnO puro, confirmando os semelhantes perfis do difratograma de raio-X destas amostras (Figura 34). Com limiar de absorção em torno de 400 nm, para o ZnO puro, mas que é expandido para a região do visível com a dopagem com nitrogênio (ZnO-N).

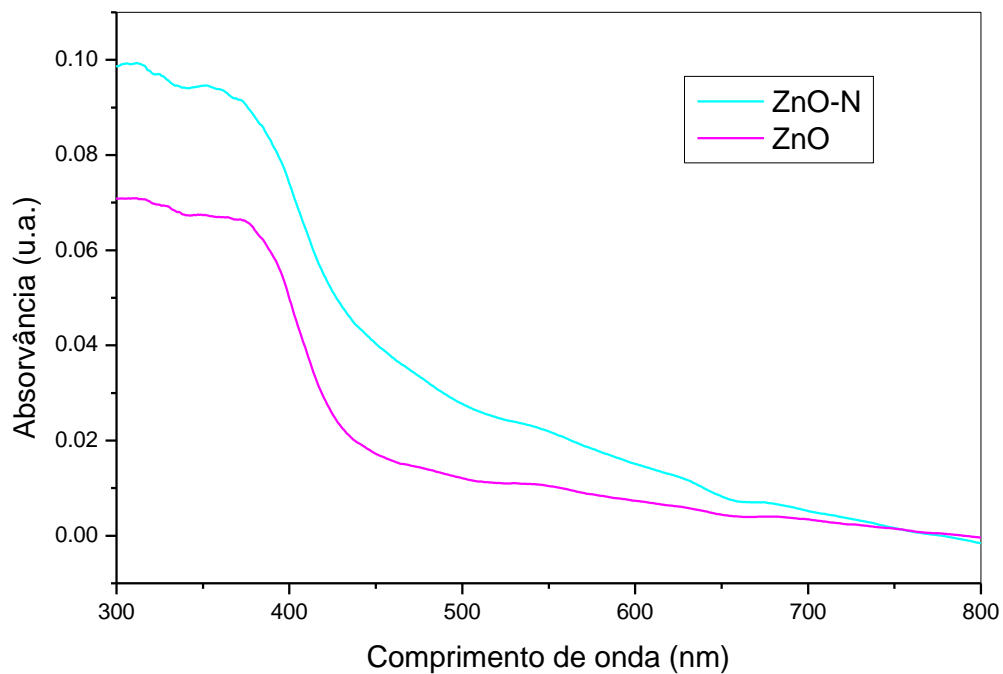


Figura 34. Espectros UV-Vis das amostras de ZnO e ZnO-N.

A Figura 35 mostra os espectros de reflectância difusa na região do UV-vis das amostras de *Tauá*, *Tauá* calcinado, TiO_2 e compósito $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$.

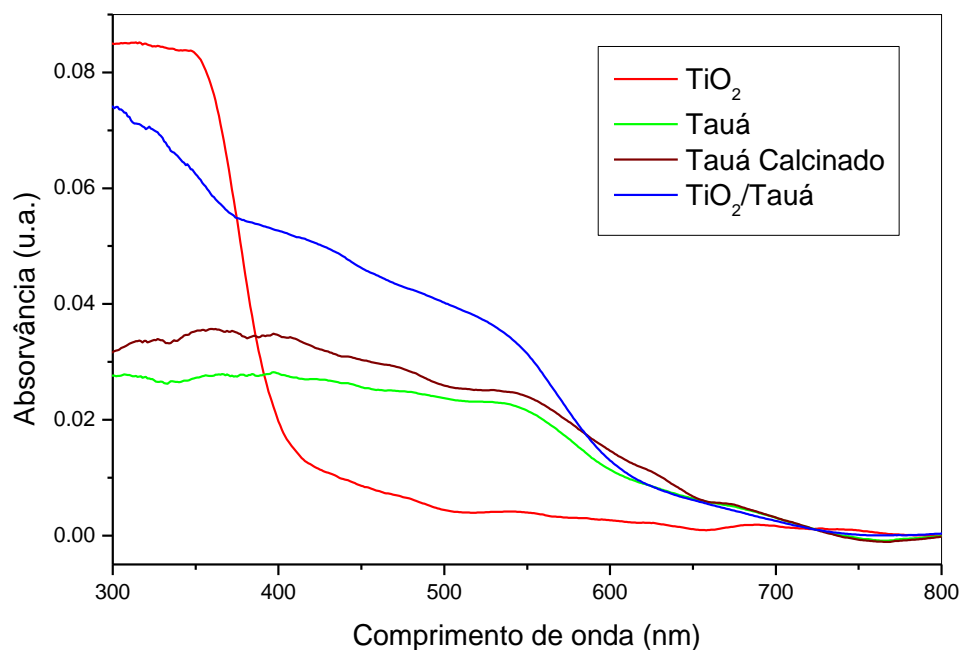


Figura 35. Espectros UV-Vis das amostras de TiO_2 , *Tauá*, *Tauá* Calcinado e compósito TiO_2 /*Tauá*.

Conforme proposto por Santos et al. (2017), os espectros do compósito TiO_2 /*Tauá* também sugerem uma heterojunção já que o perfil de absorção dessa amostra possui características dos perfis de absorção das amostras individuais *Tauá* calcinado e TiO_2 .

A amostra TiO_2 -N também apresentou um perfil de absorção com a borda de absorção em direção a região visível (Figura 36) refletindo o efeito de dopagem pela substituição de átomos de oxigênio por nitrogênio (JAGADALE et al., 2008).

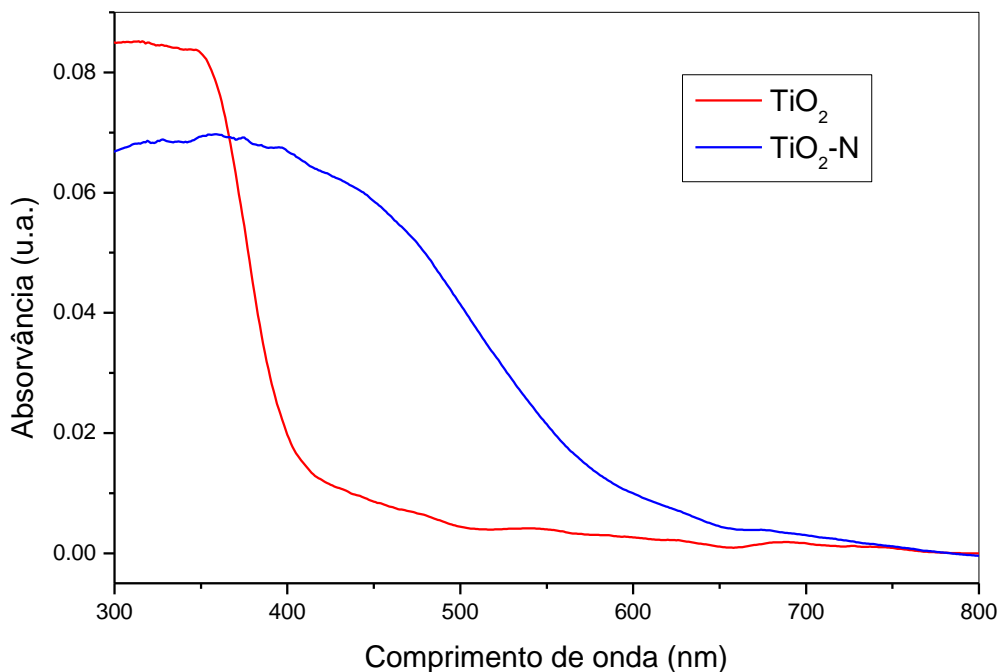


Figura 36. Espectros UV-Vis das amostras de TiO₂ e TiO₂-N.

Para determinar os valores das energias de *band gap* (E_g), foram utilizados os espectros obtidos, transformando-os em gráficos $(Ih\nu)^2 \times E$ (eV) e empregando o método geométrico. Para isto, a relação abaixo foi utilizada:

$$I = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{Equação 2}$$

Onde E é a energia dos fótons, A é um coeficiente e $h\nu$ é a energia do fóton e I é a intensidade de absorção. Neste método, no gráfico construído, são traçadas duas retas tangentes à curva. O início da absorção é o ponto de interseção das retas e a partir deste ponto, determina-se a energia de *band gap* de cada amostra, como mostrado na Figura 37 (SILVA et al., 1996).

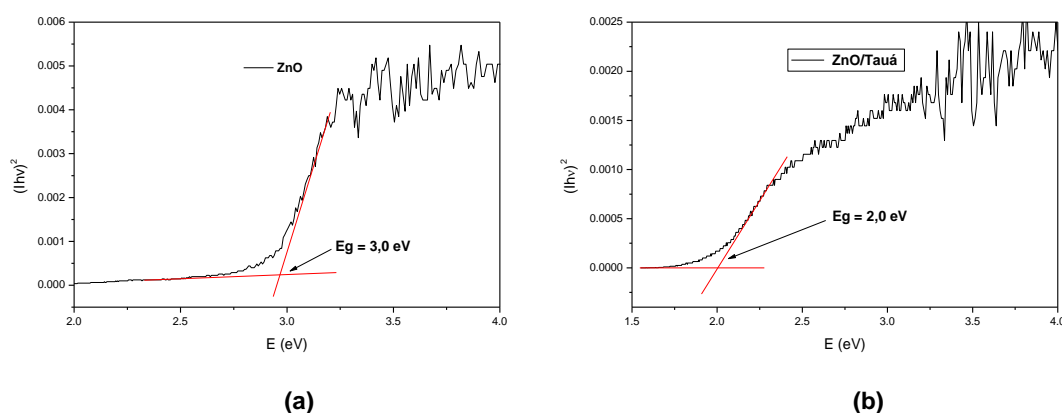


Figura 37. Gráfico $(h\nu)^2 \times E$ (eV) para determinação da energia de *band gap* pelo método geométrico das amostras (a) ZnO e (b) ZnO/Tauá.

Os valores de E_g obtidos pelo método geométrico estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Energias de *band gap* (E_g) para as amostras ZnO, TiO₂, ZnO-N, TiO₂-N, Tauá, Tauá calcinado e dos compósitos ZnO/Tauá e TiO₂/Tauá

Amostra	E_g (eV)
ZnO	3,0
ZnO-N	2,7
ZnO/Tauá	2,0
Tauá	2,0
Tauá calcinado	2,0
TiO ₂	3,1
TiO ₂ -N	2,2
TiO ₂ /Tauá	2,1

Os valores de energia de *band gap* obtidos pelo método geométrico para o ZnO puro foi de 3,0 eV e para a amostra dopada ZnO-N foi de 2,7 eV, constatando que a dopagem com nitrogênio promove um estreitamento do *band gap* devido à contribuição de seus orbitais 2p, mais energéticos que os do oxigênio, elevando a energia da borda da banda de valência (BV) (RANE, et al., 2006). Além disso, a adição de N na rede do óxido resulta na formação de

ligações de Zn-N, o que desloca o nível de Fermi (E_f) em direção à banda de valência (BV), que também causa a diminuição do *band gap* (KUMAR et al., 2018). O valor de E_g do ZnO foi inferior ao relatado na literatura ($E_g = 3,3$ eV, Khan et al. (2018)) e a diferença pode estar associada ao método de síntese e/ou ao método de determinação de E_g . O óxido de zinco é considerado semicondutor de banda larga, podendo apresentar uma atividade fotocatalítica na região do ultravioleta e a dopagem com nitrogênio resulta em um semicondutor de banda estreita, podendo ser ativo com luz visível.

A amostra de $\text{TiO}_2\text{-N}$ ($E_g = 2,2$ eV) também apresentou um estreitamento do *gap* energético, em relação TiO_2 puro ($E_g = 3,1$ eV). Porém neste caso, o efeito foi ainda mais marcante. O valor de E_g encontrado para o TiO_2 é próximo ao valor teórico do TiO_2 na fase anatásio (3,2 eV) (ABDENNOURI et al., 2016), porém ligeiramente menor. O efeito de dopagem, neste caso, é semelhante ao que foi discutido com o óxido de zinco.

Nos compósitos $\text{ZnO}/\text{Tauá}$ e $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$, foram estimados valores de E_g iguais a 2,0 eV e 2,1 eV, respectivamente, e próximos à energia *band gap* de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presente no *Tauá*, que é de 2,1 eV. Esses valores são menores do que os encontrados nos óxidos puros, sugerindo que a absorção óptica do ZnO e do TiO_2 é aumentada pelo estabelecimento da heterojunção destes óxidos com a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presente na estrutura da argila. Conseqüentemente, a fotoeficiência do material pode ser melhorada em testes fotocatalíticos na região do visível.

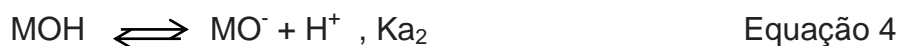
Os estudos realizados por Santos et al. (2017) demonstraram que o semicondutor $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$ é mais fotoativo que o TiO_2 puro para a degradação do corante catiônico Azul de Metileno, sob irradiação de luz visível. Isto porque o *Tauá* ($E_g = 2,0$ eV) possui um valor de E_g próximo ao valor teórico de E_g da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($E_g = 2,1$ eV), que é a espécie responsável pela absorção de fótons na região do visível, sendo um material semicondutor de banda estreita.

Os valores de E_g obtidos para os compósito e óxidos dopados são compatíveis com os dos semicondutores de banda estreita ($E_g < 3,0$ eV),

portanto, são sensíveis à luz visível, o que possibilita aplicabilidade nessa região do espectro eletromagnético.

5.1.5 Estudo da química de superfície

Na fotodegradação de espécies químicas, empregando a fotocatalise heterogênea, a etapa de adsorção é essencial para os processos de transferência de carga sólido/solução. A capacidade de adsorção de espécies químicas à superfície de um material semiconductor depende da presença de prótons (H^+) que induzem características de acidez ou basicidade de Bronsted à superfície (ZIOILLI & JARDIM, 1998). Em geral, os óxidos metálicos, em sistemas aquoso atuam como ácidos dipróticos simples, resultante das reações de hidrólise na superfície estes óxidos. Estas espécies estão envolvidas no equilíbrio ácido-base ilustradas nas Equações 3 e 4 (SANTOS et al., 2017; MAIA et al., 2012).



O pH de carga zero (pH_{zpc}) é dado pela metade da soma dos pKa 's envolvidos nas equações acima (MAIA et al., 2012). Neste ponto, a superfície do óxido é neutra. A superfície do óxido está protonada em condição de pH inferior ao pH_{zpc} . Neste caso, o óxido encontra-se com sua superfície positivamente carregada, enquanto que em valores acima de pH_{zpc} , a superfície do óxido está desprotonada e, portanto, negativamente carregado.

Para identificar o pH_{zpc} e os valores de pH de maior concentração de cargas superficiais, foi necessário fazer um estudo químico na superfície dos materiais avaliados como fotocatalisadores e, com isso, identificar as melhores condições de adsorção do pesticida fention nas superfícies dos mesmos.

O fention é lentamente hidrolisado em água a pH 5 e um pouco mais rapidamente a pH 7 e 9, estudos mostraram que este pesticida apresenta estabilidade máxima em pH ácido (WHO, 1995).

Baseado neste estudo, foi possível encontrar o valores de pH_{zpc} para o TiO_2 -N igual 8,0 (Figura 38), e para o Tauá calcinado em $500^{\circ}C$ por 4 horas igual a 6,5 (Figura 39) a fim de comparar aos valores encontrados na literatura para o TiO_2 /*Tauá*, para o *Tauá* (SANTOS, 2017) e para o TiO_2 puro (HOFFMAN, 1995), sendo eles, respectivamente, 8,2; 5,4 e 6,25.

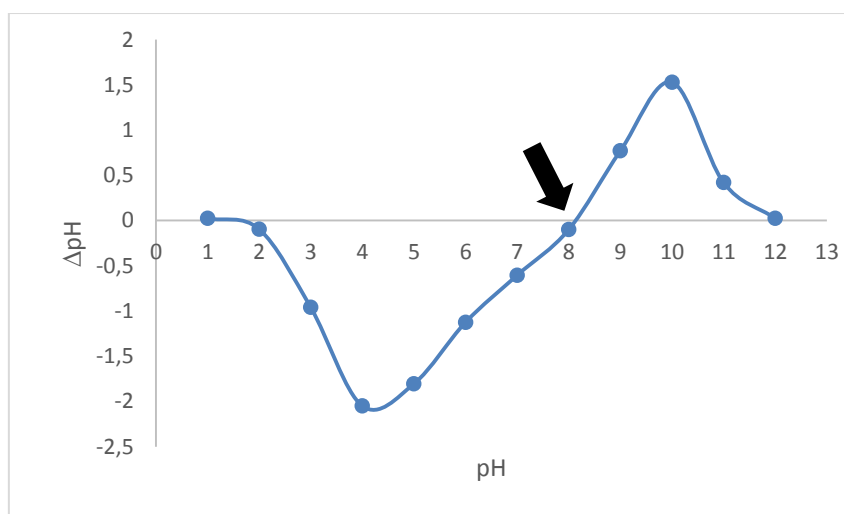


Figura 38. Estudo do equilíbrio químico na superfície do TiO_2 -N.

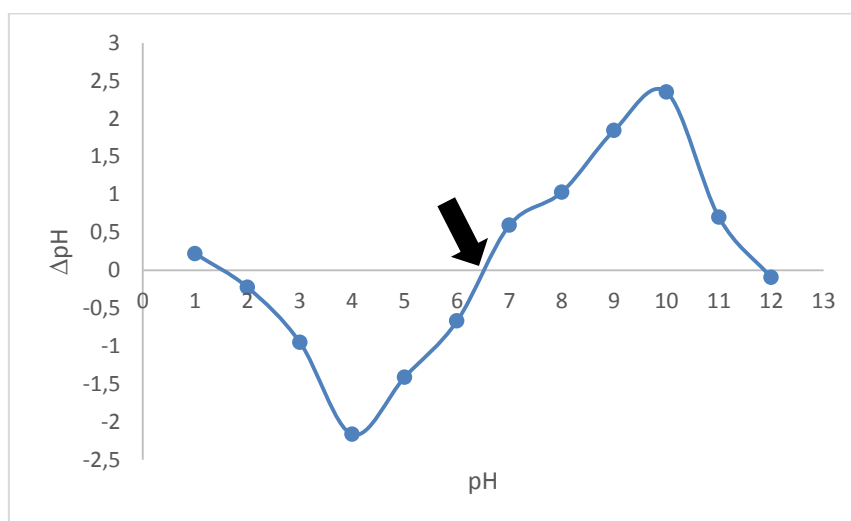


Figura 39. Estudo do equilíbrio químico na superfície da amostra de *Tauá* calcinado à $500^{\circ}C$, por 4 horas.

O valor de pH ácido com maior concentração de carga positiva para o $\text{TiO}_2\text{-N}$ e para a amostra de Tauá calcinado também pode ser identificado (pH 4,0). Fixou-se este valor para os testes fotocatalíticos de degradação com esses materiais, para garantir a adsorção do pesticida, vistos que o fention é estável nesta condição de pH.

Neste estudo foi identificado o valor de pH_{zpc} em torno de 7,0 para os materiais ZnO, ZnO/*Tauá* e ZnO-N. A partir do gráfico obtido na Figura 40, pode-se concluir também que a melhor condição para a degradação fotocatalítica do pesticida em estudo é em torno do pH 2,0 para os óxidos ZnO e ZnO/*Tauá*. Já para o óxido dopado ZnO-N a melhor condição observada é em pH 3,0.

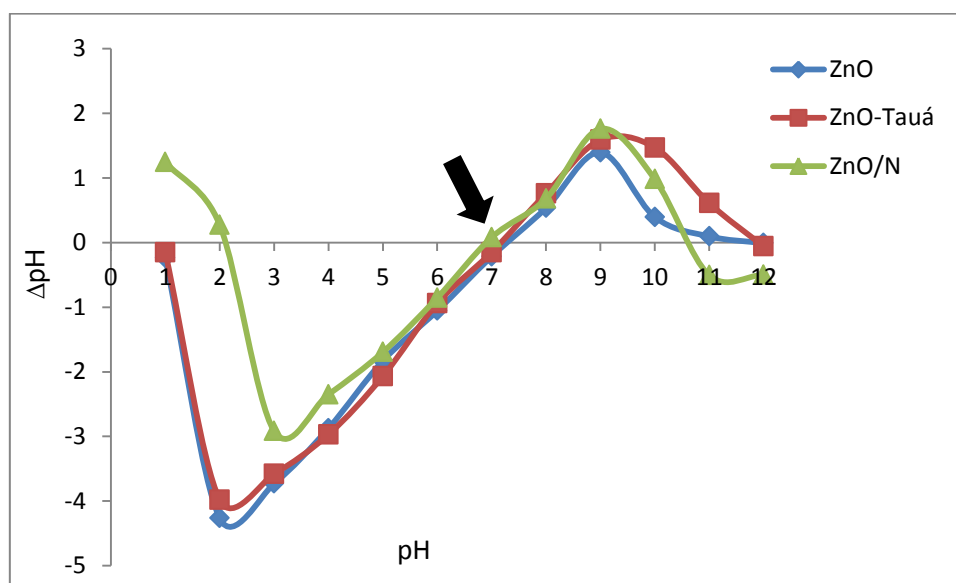


Figura 40. Estudo do equilíbrio químico na superfície dos óxidos ZnO, ZnO/*Tauá* e ZnO-N.

Todos os valores de pH de máxima concentração de cargas superficiais positivas foram identificados pelo método de adsorção e estão descritos na Tabela 6 do item 4.5. Esses valores de pH foram estabelecidos para os testes fotocatalíticos, considerando que o fention é mais estável em meio ácido e a etapa de adsorção pode ser favorecida via átomos de oxigênio e/ou enxofre

(pela presença de pares de elétrons não ligantes) , visto que a superfície do fotocatalisador encontra-se protonada.

5.2 Testes Fotocatalíticos

5.2.1 Otimização dos parâmetros da extração do pesticida da fase líquida

Em um estudo exploratório, foi feito um teste fotocatalítico preliminar empregando o composto ZnO/Tauá como fotocatalisador para avaliar o perfil dos espectros de absorção UV-vis da solução de partida contendo o fention, o reagente oxidante auxiliar (H_2O_2) e a solução tampão, bem como da solução após 120 minutos de irradiação (Figura 41).

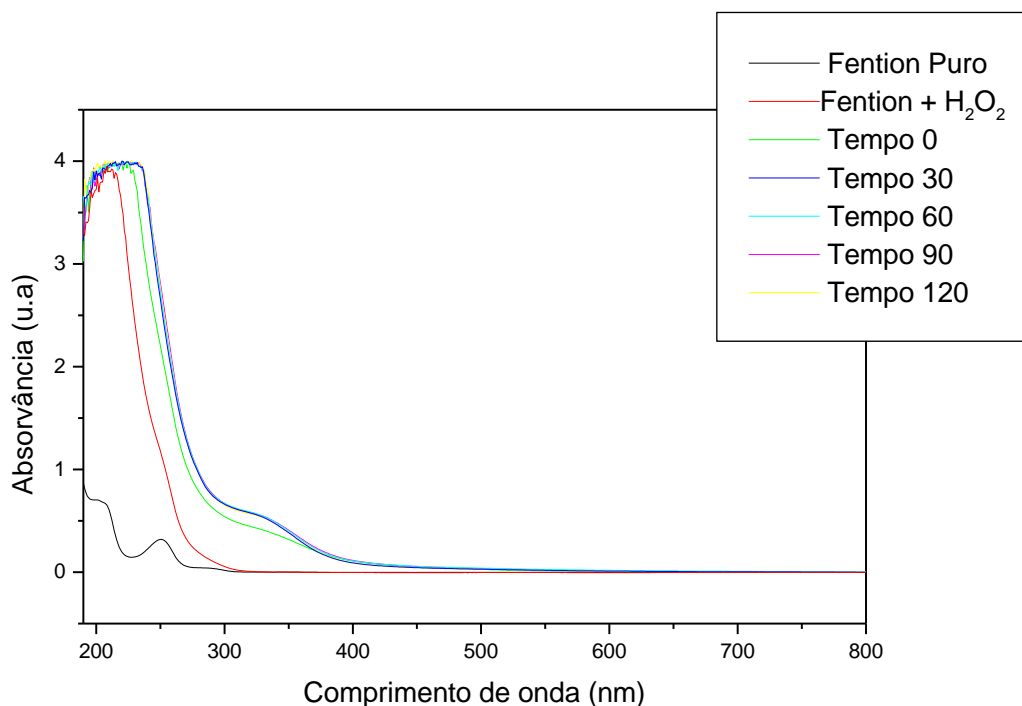


Figura 41. Espectros de absorção UV-vis da solução de partida e após irradiação por 120 minutos em um teste fotocatalítico preliminar empregando o composto ZnO/Tauá ($\lambda > 370$ nm).

O fention apresenta uma banda de absorção característica em 254 nm, que é encoberta após adição do peróxido de hidrogênio e do tampão

específico do teste, sendo necessário encontrar artifícios para aumentar a sensibilidade da técnica utilizada neste trabalho.

Usando a pré-concentração da amostra, com base na extração com solvente ou separação por membrana, há o aumento da sensibilidade e, às vezes, da seletividade de metodologias empregando espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis (PASSOS & SARAIVA, 2019). Assim, foi necessário realizar uma extração, cujo método aplicado é simples e rápido, além de eficaz. Foi utilizada a extração em fase sólida (SPE), à investigada a extração com acetonitrila (ACN) e com dicloroetano (DCM), com as fases estacionárias Florisil e C18 (Figura 42). Os testes realizados com a fase Florisil não apresentaram resultados satisfatórios, pois o material que envolve o cartucho se desintegrou no momento da passagem do solvente para a extração do fention e posterior análise. Dessa forma os cartuchos C18 foram testados, e posteriormente, fixados como fase estacionária utilizando os solventes DCM e ACN para os testes.

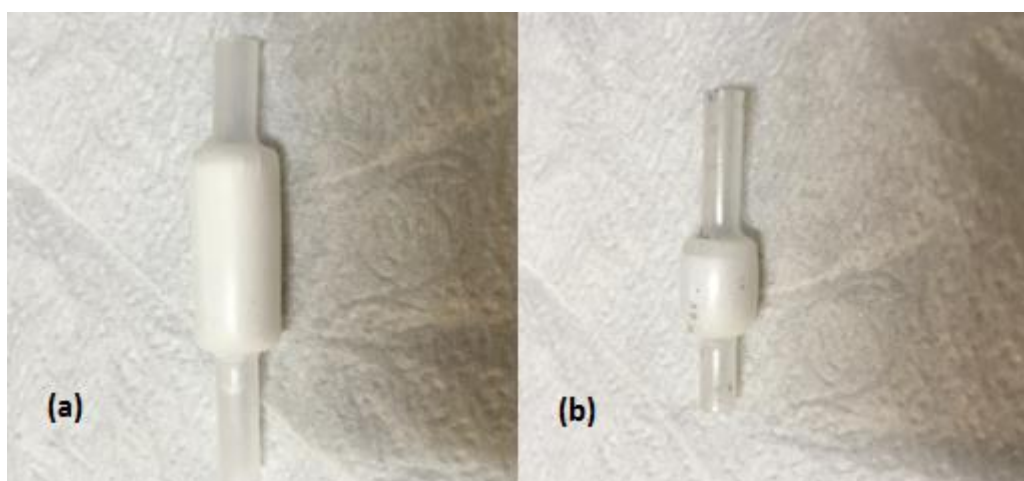


Figura 42. Cartucho com fases estacionárias usadas na separação do fention: (a) Florisil (b) C18

Observando os espectros da Figura 43, nota-se que a utilização do DCM como solvente foi efetiva, pra extração do pesticida podendo identificar a banda característica do fention, enquanto que com a ACN a banda de absorção deste pesticida não foi observada.

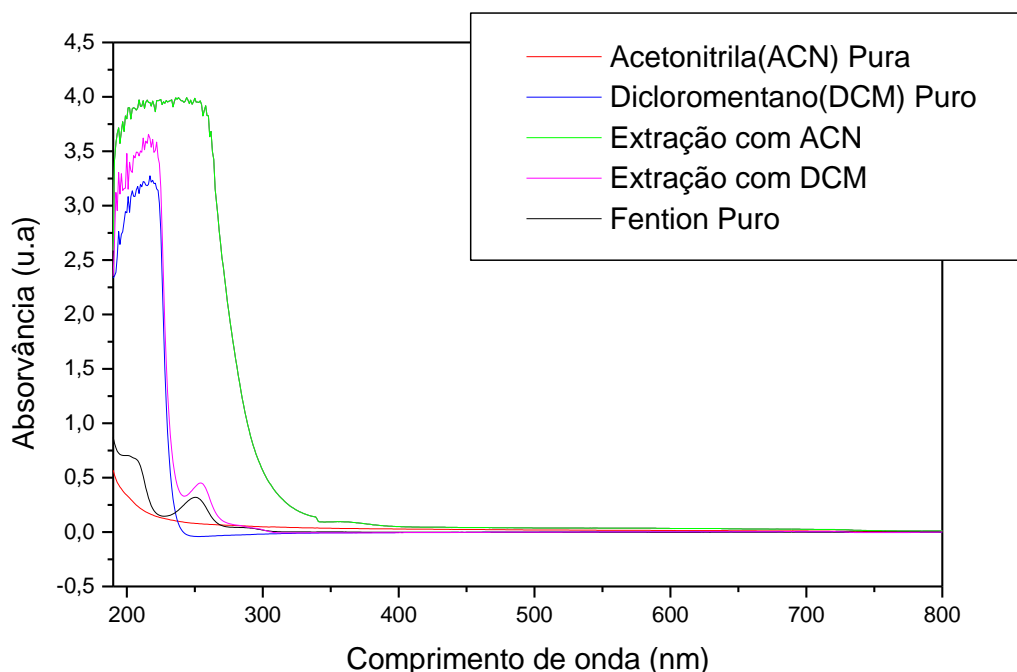


Figura 43. Espectros de absorção UV-vis das soluções resultantes do teste exploratório para a escolha de extração do solvente ($\lambda > 370$ nm)

Conforme já reportado por Berrek et al. (2003), foi observado que a extração de vários tipos de pesticidas (incluindo o fention) em limões utilizando o diclorometano como solvente, investigada com as fases de sílica ligada, C18, C8, C2 e sílica pura, mostraram melhores resultados com os suportes C18 e C8, semelhante ao observado nesse trabalho. Sendo assim, foi estabelecido para todos os testes fotocatalíticos uma etapa de separação/pré-concentração usando a fase estacionária sílica com C18 e DCM como solvente extrator antes da aquisição dos espectros UV-vis em um espectrofotômetro.

5.2.2 Testes fotocatalíticos utilizando radiação UV-Vis ($\lambda > 370$ nm)

Inicialmente, usando o compósito *ZnO/Tauá* como fotocatalisador, a degradação do pesticida organofosforado (o fention) foi acompanhada por 180 minutos de irradiação, sendo monitorada a banda de absorção com o máximo

em 254 nm, utilizando as seguintes condições: concentração de 30 mg L⁻¹ do fention e 75 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio em pH ajustado para 2,2, com tampão HCl/KCl e irradiação ultravioleta-visível com filtro de corte abaixo de 370 nm.

Para avaliar o efeito fotocatalítico na degradação do fention na presença do compósito e luz UV-vis, foi realizado teste de fotólise, sem o fotocatalisador, e um teste no escuro, com o fotocatalisador mais fotoativo (*ZnO-Tauá*) e sem luz, reproduzindo as mesmas condições do primeiro teste fotocatalítico. Comparando o perfil dos espectros (Anexo A) em diferentes tempos de reação de fotodegradação com e sem o compósito *ZnO/Tauá* observou-se que a intensidade de absorção sofreu pouca variação, indicando que o fention degradou pouco na ausência do fotocatalisador.

Já na ausência de luz, os espectros de absorção (Anexo A) em diferentes tempos indicam que o fention não sofreu degradação, no escuro durante o tempo monitorado de 180 minutos, visto que não houve diminuição na intensidade da banda de absorção do fention. Isso indicou que, na ausência de uma fonte de luz, (em 180 minutos) não há degradação deste pesticida. Esses resultados constataam o efeito fotocatalítico na degradação de fention na presença do fotocatalisador *ZnO/Tauá* e luz UV-vis.

Para avaliar o efeito de cada componente no compósito, foram realizados testes fotocatalíticos da argila *Tauá* e *Tauá* calcinado, além do ZnO puro nas mesmas condições do teste realizado com o compósito *ZnO/Tauá*. Nos espectros de absorção UV-vis (Anexo A), com destaque para a banda de absorção máxima do fention (254 nm), foi possível observar que ocorre uma diminuição mais gradativa nesta banda de absorção quando os componentes individuais atuam como fotocatalisadores comparada a diminuição na intensidade de absorção no teste fotocatalítico com o compósito *ZnO/Tauá*, indicando uma melhor atividade fotocatalítica para este material em comparação aos materiais isolados.

Da comparação dos resultados dos testes fotocatalíticos com *Tauá* e *Tauá* calcinado, percebeu-se uma redução da fotoatividade da argila após o

tratamento térmico, provavelmente, devido à redução da área superficial (Anexo A).

Para confirmar que a diminuição na intensidade da banda de absorção do fention é consequência de degradação fotocatalítica e não da adsorção irreversível à superfície dos fotocatalisadores, os sólidos ZnO, *Tauá* e ZnO/*Tauá* foram coletados ao final da reação e submetidos à lavagem com água deionizada e em seguida submetidos ao processo de extração com 5 mL de DCM por 30 min. A fase líquida foi filtrada e os espectros obtidos estão apresentados na Figura 44.

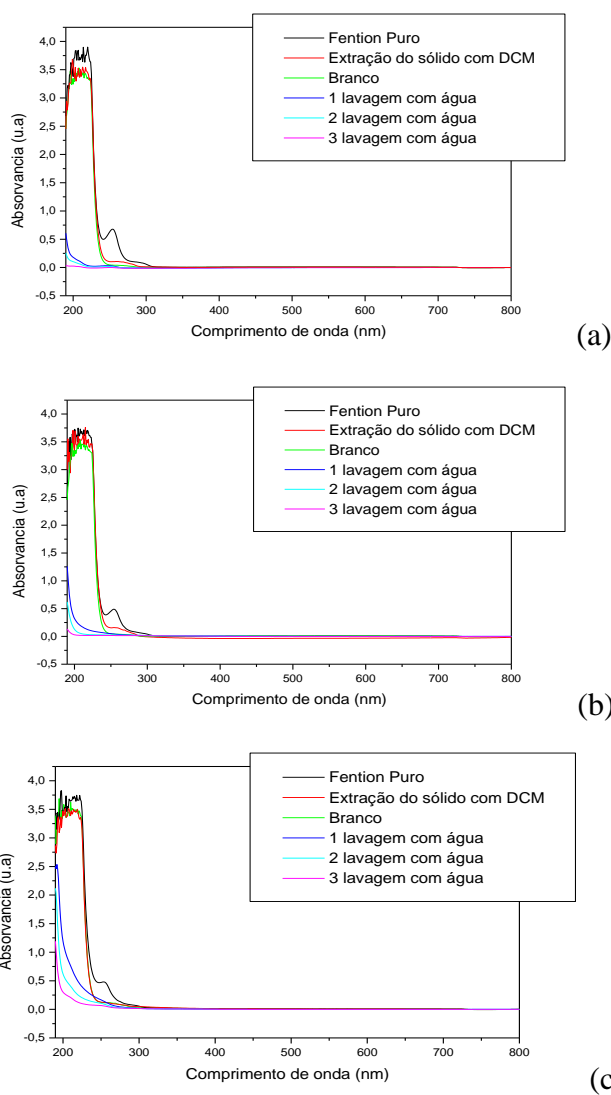


Figura 44. Espectros de absorção UV-vis das soluções de lavagem e extrato com DCM para os fotocatalisadores (a) ZnO/*Tauá*; (b) *Tauá*; (c) ZnO após os testes fotocatalíticos.

Diante da ausência da banda correspondente ao fention ($\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$) no extrato, após 180 minutos de irradiação UV, conclui-se que o processo ocorrido é a fotodegradação e não adsorção irreversível do pesticida na superfície dos fotocatalisadores.

O efeito da dopagem do óxido de zinco com nitrogênio na atividade fotocatalítica de degradação do fention também foi avaliado e as soluções foram coletadas durante 180 min de irradiação com luz UV, para a degradação do fention utilizando o ZnO-N como fotocatalisador. Comparando esses resultados com as intensidades de absorção dos espectros relativos ao teste fotocatalítico com ZnO puro (Anexo A), é possível constatar que a dopagem com nitrogênio tem um efeito positivo na degradação do fention. A inserção do nitrogênio como dopante do óxido pode suprimir a recombinação de carga fotogerada, além de ampliar a fotorresposta do material à luz visível devido à transição nos níveis de dopagem (QIN et al., 2011), o que favorece a fotodegradação deste inseticida.

.A Figura 45 mostra as curvas cinéticas de degradação do fention assistida por diferentes fotocatalisadores sob irradiação de luz UV-vis, incluindo o perfil da degradação deste pesticida na ausência de um fotocatalisador nas seguintes condições: concentração de 30 mg L^{-1} do pesticida, volume de peróxido de hidrogênio igual a $0,250 \text{ mL}$ (75 mg L^{-1}) e em pH ajustado, a depender do semicondutor utilizado no teste.

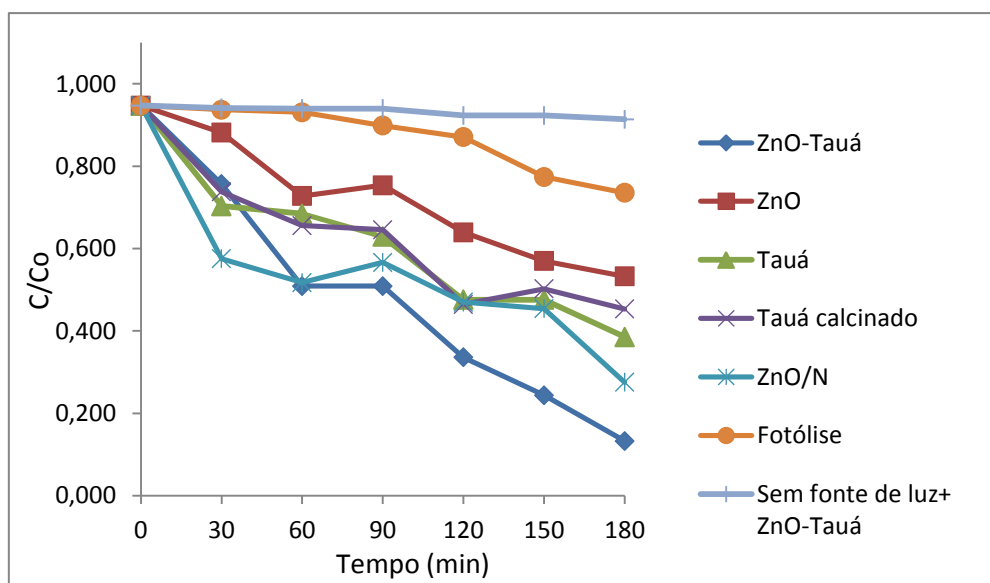


Figura 45. Curvas de degradação fotocatalítica do pesticida organofosforado fention empregando ZnO/*Tauá*, ZnO, ZnO-N, *Tauá* calcinado, *Tauá* e um teste sem semicondutor ($\lambda > 370$ nm).

Os resultados encontrados mostram que a reação de fotólise resulta em baixa taxa de degradação do fention quando nenhum material fotocatalisador é empregado e que ZnO/*Tauá* é o fotocatalisador mais ativo na degradação deste pesticida quando comparado com todos os outros materiais empregados. A argila *Tauá* de forma isolada também se apresentou como um bom fotocatalisador, considerando que é um material natural. O seu tratamento térmico da argila provocou uma redução na fotoatividade, provavelmente, devido à redução da área superficial.

O ZnO-N também apresentou uma melhor atividade fotocatalítica na degradação do pesticida em comparação ao óxido puro (ZnO), resultado da presença do nitrogênio como dopante, o qual pode estreitar a energia de *band gap*, aumentando o número de fótons absorvidos durante a etapa fotoquímica da reação.

Testes fotocatalíticos nas mesmas condições foram conduzidos utilizando os materiais TiO₂/*Tauá*, TiO₂ e TiO₂-N. No entanto, para esses fotocatalisadores, foi necessário um tempo de irradiação maior (210 minutos), para o desaparecimento da banda em 254 nm.

Semelhante ao que foi observado com o compósito ZnO/Tauá, o compósito $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$ também atuou na fotodegradação do fention com mais eficiência do que o TiO_2 puro e os materiais argilosos isolados (*Tauá* e o *Tauá* calcinado). Além disso, a dopagem do TiO_2 com nitrogênio, $\text{TiO}_2\text{-N}$, contribuiu para melhorar a atividade fotocatalítica em relação ao TiO_2 puro.

A Figura 46 mostra as curvas cinéticas com o perfil de degradação de fention em função do tempo de irradiação com os materiais semicondutores $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$, TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, *Tauá* calcinado, *Tauá*, bem como a fotólise deste pesticida por 210 minutos.

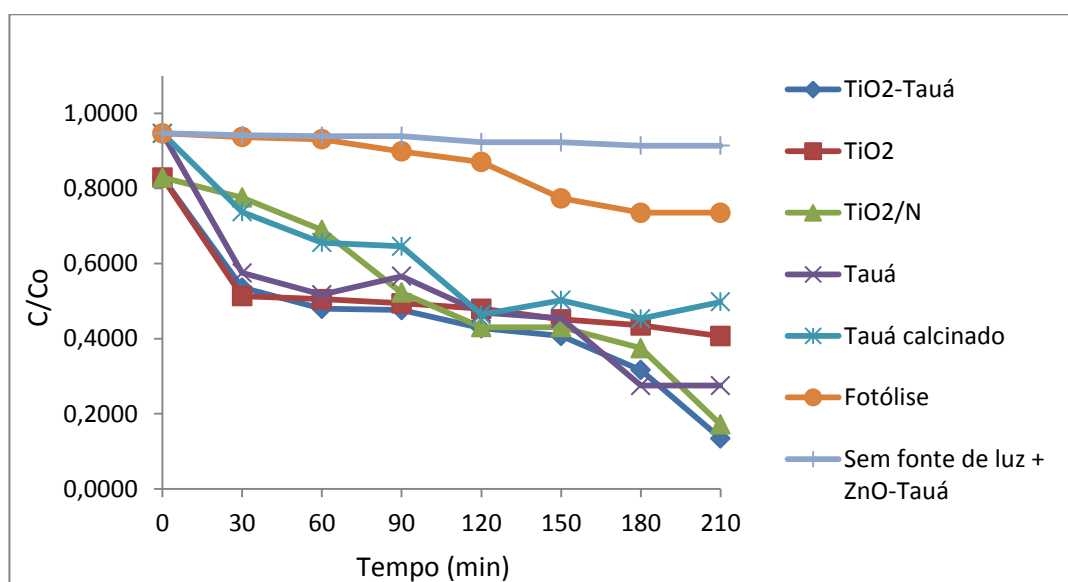


Figura 46. Curvas de degradação fotocatalítica do pesticida organofosforado fention empregando $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$, TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, *Tauá* calcinado, *Tauá* e teste sem semicondutor ($\lambda > 370$ nm).

Na Tabela 11, pode-se observar os percentuais de degradação do fention empregando os diferentes fotocatalisadores irradiados com luz UV-vis ($\lambda > 370$ nm). Deve ser considerado o fato de que o fention é um pesticida que está sujeito a fotólise por irradiação UV (dos tipos B e C) por 8 horas (HIRAHARA, et al.; 2001), o que pode justificar 27,0% de degradação deste pesticida mesmo somente à exposição a irradiação de luz ultravioleta.

Diante dos dados percentuais obtidos, neste estudo, o ZnO/*Tauá* é o fotocatalisador mais ativo na degradação fotocatalítica do pesticida fention

(90,3%), seguido do compósito $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$ com um percentual significativo de degradação (87,0%), após 210 min. Já a dopagem do óxido com nitrogênio teve um efeito mais positivo no $\text{TiO}_2\text{-N}$ do que no ZnO-N , elevando de 62% para 83% a percentagem de degradação, enquanto no caso do ZnO-N foi de 53% para 62% de degradação. Vale destacar também a elevada atividade fotocatalítica da argila *Tauá* sem qualquer tratamento térmico ou químico após apenas, a desagregação dos grãos e peneiração.

A provável presença da heterojunção ($\text{ZnO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nas estruturas dos materiais $\text{ZnO}/\text{Tauá}$ e do $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$ possivelmente diminui a recombinação de cargas e, conseqüentemente, aumenta a geração de radicais ($\bullet\text{OH}$) para a reação da fotodegradação do pesticida, o que melhora a eficiência desta reação.

Tabela 11. Valores em percentagem para a fotodegradação do pesticida organofosforado fention usando irradiação UV-vis ($\lambda > .370$ nm).

Fotocatalisador	% Fotodegradação
ZnO*	53,0
ZnO-N*	62,0
ZnO/ <i>Tauá</i> *	90,3
<i>Tauá</i> **	72,0
<i>Tauá</i> calcinado**	66,0
TiO_2 **	60,0
$\text{TiO}_2\text{-N}$ **	83,0
$\text{TiO}_2/\text{Tauá}$ **	87,0

*em 180 min e ** em 210 min

Considerado um processo de pseudo-primeira ordem, avaliou-se a cinética da degradação do pesticida, em solução aquosa, na presença dos óxidos puros, na forma de compósitos com tauá e dopados com nitrogênio, bem como os sólidos argilosos utilizados no processo fotocatalítico. A equação 5 expressa a forma linear deste processo:

$$\ln(C/C_0) = -k_{ap} \times t$$

Equação 5

Onde C_0 é a concentração inicial (mg L^{-1}) e C a concentração residual (mg L^{-1}), ambas diretamente proporcionais a intensidade de absorção, em um dado tempo reacional, t (min); enquanto que k_{ap} é a constante cinética aparente. Foi construído um gráfico de $\ln(C/C_0)$ em função do tempo para cada fotocatalisador com o objetivo de determinar as constantes cinéticas aparentes (Figura 47 e 48).

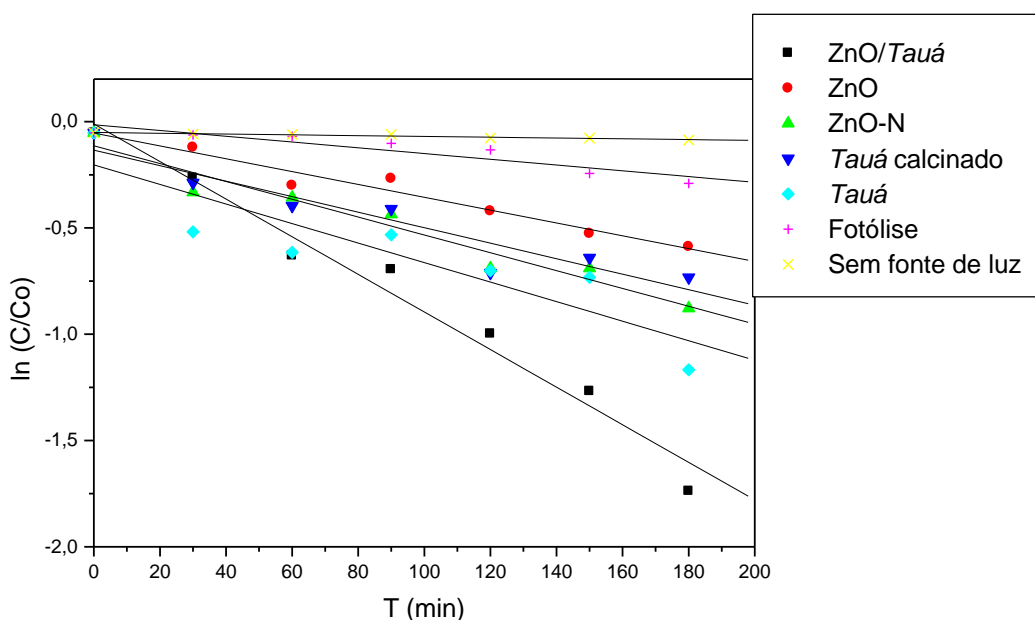


Figura 47. Cinética de pseudo-primeira ordem para a fotodegradação do fention empregando ZnO/Tauá, ZnO, ZnO-N, Tauá calcinado, Tauá, Fotólise ($\lambda > 370$ nm) e Teste sem fonte de luz usando o ZnO/Tauá.

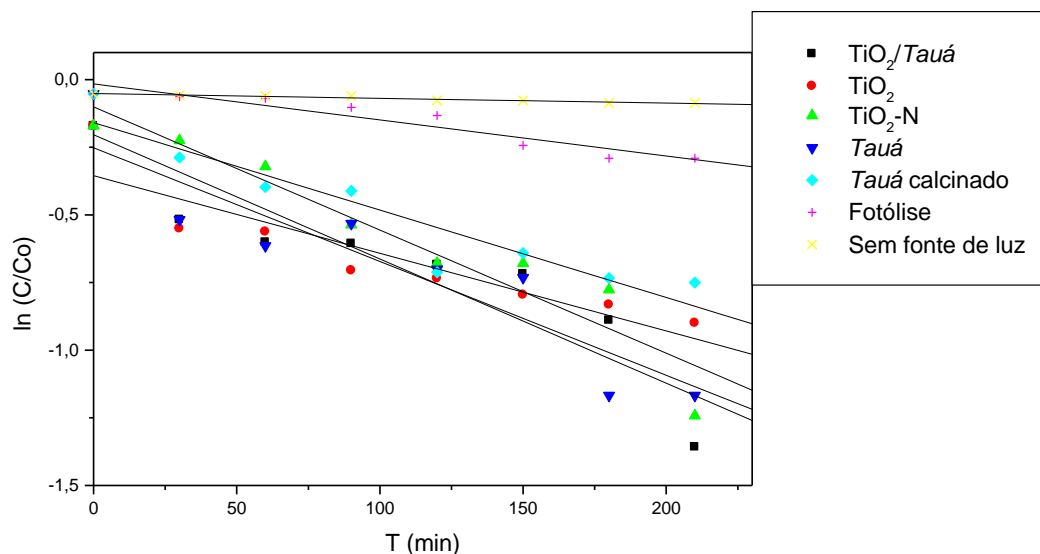


Figura 48. Cinética de pseudo-primeira ordem para a fotodegradação do fention empregando $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$, TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, Tauá calcinado, Tauá , Fotólise ($\lambda > 370 \text{ nm}$) e Teste sem fonte luz usando o $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$.

Na Tabela 12 são apresentados os valores de k_{ap} com os respectivos coeficientes de determinação (R^2). Os valores de R^2 , na sua grande maioria, foram superiores a 0,9, indicando que os dados experimentais se ajustam bem ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Tabela 12. Constantes de velocidade aparentes e respectivos coeficientes de determinação para a cinética de fotodegradação do fention ($\lambda > 370 \text{ nm}$).

Fotocatalisador	$k_{ap} (\text{min}^{-1}) \pm \text{erro}$	R^2
ZnO	$3,02 \times 10^{-3} \pm 2,63 \times 10^{-4}$	0,97436
ZnO-N	$4,20 \times 10^{-3} \pm 4,33 \times 10^{-4}$	0,98156
ZnO/ Tauá	$8,84 \times 10^{-3} \pm 6,35 \times 10^{-4}$	0,98735
Tauá	$4,48 \times 10^{-3} \pm 7,48 \times 10^{-4}$	0,90154
Tauá calcinado	$3,23 \times 10^{-3} \pm 4,73 \times 10^{-4}$	0,94823
TiO_2	$2,87 \times 10^{-3} \pm 5,22 \times 10^{-4}$	0,89706
$\text{TiO}_2\text{-N}$	$4,25 \times 10^{-3} \pm 5,77 \times 10^{-4}$	0,91377
$\text{TiO}_2/\text{Tauá}$	$4,59 \times 10^{-3} \pm 7,63 \times 10^{-4}$	0,95494
Fotólise	$1,33 \times 10^{-3} \pm 1,77 \times 10^{-4}$	0,93124
Teste sem fonte de luz	$1,76 \times 10^{-4} \pm 2,04 \times 10^{-4}$	0,95235

Os compósitos ZnO/*Tauá* e TiO₂/*Tauá* foram os fotocatalisadores que apresentaram maiores constantes cinéticas aparentes, seguido da argila *Tauá* e dos óxidos dopados com N, o que corrobora com a eficiência dos compósitos formados pelos óxidos ZnO e TiO₂ com o *Tauá*, destacando também o efeito da dopagem destes óxidos com N, que favorecem a cinética da reação fotocatalítica de degradação do fention.

5.2.3 Testes fotocatalíticos utilizando radiação Visível ($\lambda > 420 \text{ nm}$)

Para o desenvolvimento da fotocatalise utilizando luz solar, é necessária a produção de novos fotocatalisadores que apresentem maior absorção na região do visível. Assim, a fim de testar as atividades dos materiais sintetizados sob radiação visível, as soluções do pesticida fention foram submetidas à adsorção no escuro (tempo determinado anteriormente para cada semiconductor) e depois expostas à luz com o filtro de corte abaixo de 420 nm.

Os testes utilizando a radiação Vis foram realizados nas mesmas condições dos testes usando a radiação UV. A degradação do pesticida foi acompanhada durante 210 minutos, no qual também foi monitorada a diminuição da banda de absorção em 254 nm.

Utilizando como fotocatalisadores ZnO puro e a argila *Tauá* sem calcinar e calcinada, também foi observada diminuição na intensidade de absorção da banda do fention com o tempo de irradiação (Anexo A), indicando atividade fotocatalítica para estes materiais na região do Vis.

O efeito da dopagem do ZnO com nitrogênio na fotodegradação do fention com luz visível também foi avaliado e também foi observado diminuição na intensidade de absorção nos espectros obtidos (Anexo A). Segundo Ferrari-Lima et al., (2015), a dopagem com nitrogênio aprimora a atividade do fotocatalisador assistido por luz visível devido, principalmente, à diminuição do valor da energia de *band gap* do material dopado.

A Figura 49 mostra as curvas cinéticas de degradação fotocatalítica do fention assistida por diferentes fotocatalisadores (ZnO/Tauá, ZnO, ZnO-N, Tauá e o Tauá calcinado), sob irradiação de luz visível.

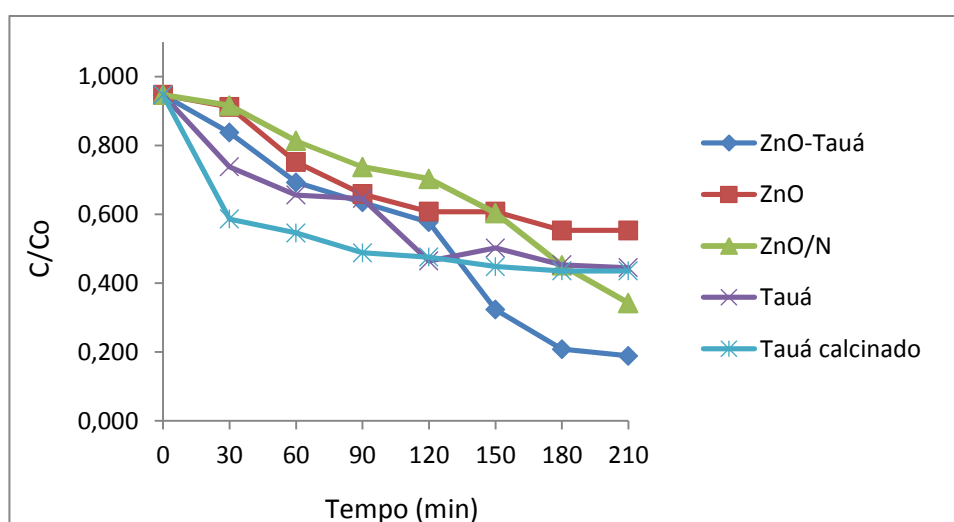


Figura 49. Curvas de degradação fotocatalítica do pesticida organofosforado fention empregando ZnO/Tauá, ZnO, ZnO-N, Tauá e Tauá calcinado ($\lambda > 420$ nm).

Os resultados indicam um aumento significativo na atividade fotocatalítica do compósito formado pelo ZnO/Tauá em comparação aos outros fotocatalisadores utilizados no processo, fato também observado ao utilizar o Tauá calcinado na região do visível. O ZnO-N também apresentou uma melhora na fotoatividade, quando comparado ao óxido puro e utilizando a irradiação visível como fonte de luz no processo.

Similarmente aos compostos de zinco, nos espectros obtidos pelos compostos de titânio (Anexo A), a intensidade de absorção do fention diminuiu mais rapidamente com o compósito $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$. Além disso, o TiO_2 dopado com N também apresentou uma diminuição na intensidade da banda de absorção mais acentuada que com o TiO_2 puro, durante o tempo de irradiação. A melhora da atividade fotocatalítica sob irradiação de luz visível, tanto do compósito quanto do óxido dopado, em relação ao TiO_2 puro, é uma consequência do estreitamento do *gap* de energia, que reduziu de 3,1 eV do TiO_2 para 2,1 eV no compósito e 2,2 eV no $\text{TiO}_2\text{-N}$.

As curvas cinéticas de degradação fotocatalítica assistida do fention assistida pelos fotocatalisadores a base de titânio ($\text{TiO}_2/\text{Tauá}$, TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$) e os materiais isolados (*Tauá* e o *Tauá* calcinado), sob irradiação de luz visível são ilustradas na Figura 50.

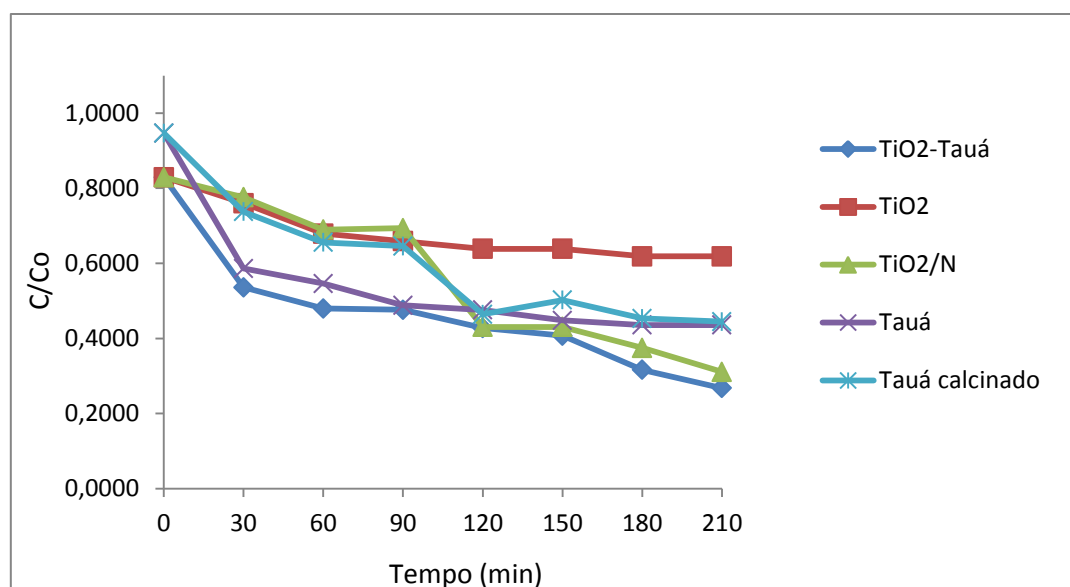


Figura 50. Curvas de degradação fotocatalítica do pesticida organofosforado fention empregando $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$, TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, *Tauá* calcinado e o *Tauá* ($\lambda > 420 \text{ nm}$)

Um resumo da percentagem de degradação do fention, empregando todos os fotocatalisadores avaliados, sob irradiação de luz visível, é mostrado na Tabela 13. De uma forma geral, com 82% de fotodegradação do fention na região do visível, o $\text{ZnO}/\text{Tauá}$ mostrou ser o melhor fotocatalisador quando comparado com os outros materiais utilizados neste processo, seguido do composto $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$ (72%) e da amostra dopada ($\text{TiO}_2\text{-N}$) com 69% de fotodegradação.

Os materiais dopados com nitrogênio, ZnO-N e $\text{TiO}_2\text{-N}$, também apresentaram um aumento na taxa de degradação do pesticida (66% e 69%, respectivamente) em comparação aos óxidos puros, ZnO e TiO_2 , como observados nos valores descritos na Tabela 12.

Apesar de serem considerados como materiais semicondutores de banda larga, logo, fotocataliticamente inativos em luz visível, o ZnO e o TiO_2 , apresentaram respectivas taxas percentuais de fotodegradação do fention de

45% e 39%, quando utilizou-se a radiação visível como fonte de luz no processo fotocatalítico.

Tabela 13. Valores em percentagem para a fotodegradação do pesticida organofosforado fention usando irradiação Vis ($\lambda > 420$ nm).

Fotocatalisador	% Fotodegradação
ZnO*	45,0
ZnO-N*	66,0
ZnO/Tauá*	82,0
Tauá*	57,0
Tauá calcinado*	56,0
TiO ₂ *	39,0
TiO ₂ -N*	69,0
TiO ₂ /Tauá*	72,0

* em 210 min

Também utilizando luz visível, foi avaliada a cinética da degradação do pesticida fention, em solução aquosa, na presença dos semicondutores estudados considerando que ocorre segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem (Figuras 51 e 52).

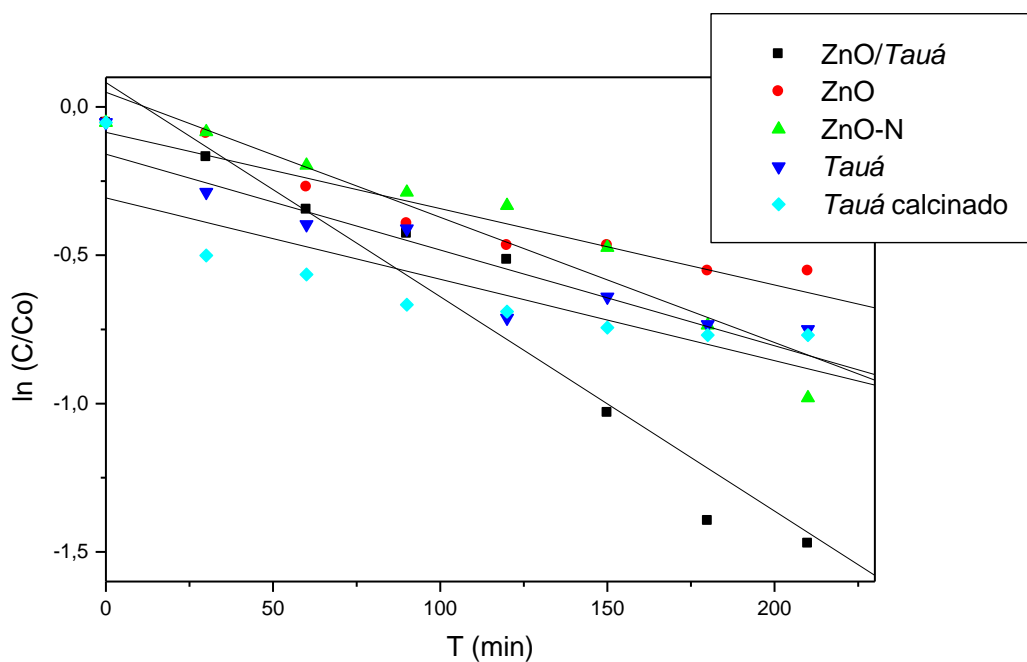


Figura 51. Curvas cinéticas de pseudo-primeira ordem para a fotodegradação do fention empregando ZnO/*Tauá*, ZnO, ZnO-N, *Tauá* e *Tauá* calcinado ($\lambda > 420$ nm).

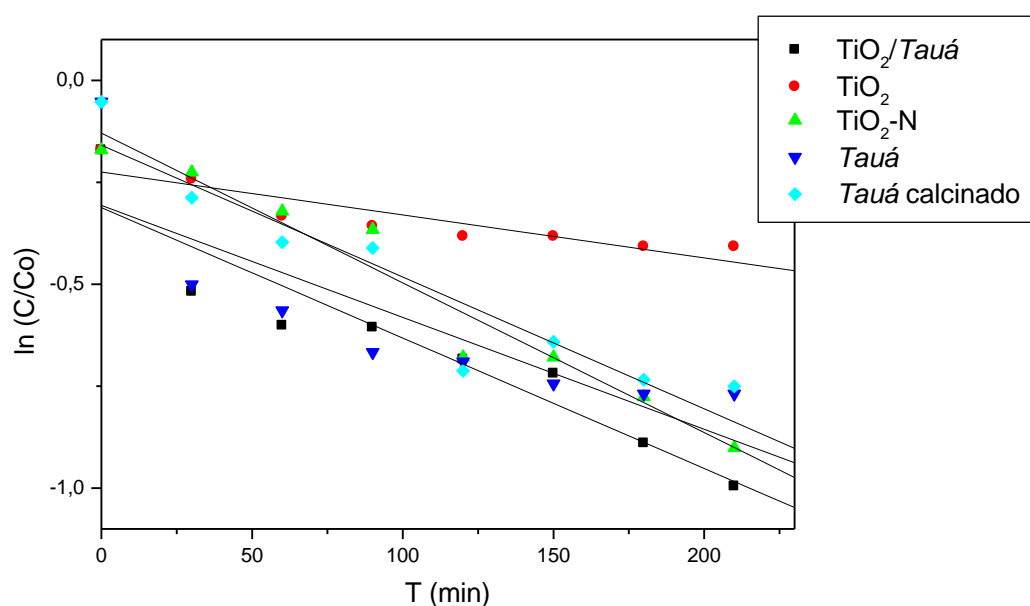


Figura 52. Curvas cinética de pseudo-primeira ordem para a fotodegradação do fention empregando TiO₂/*Tauá*, TiO₂, TiO₂-N, *Tauá* e *Tauá* calcinado ($\lambda > 420$ nm).

Os valores de k_{ap} e os respectivos coeficientes de determinação (R^2) são apresentados na Tabela 14. Os valores de R^2 na sua grande maioria também foram superiores a 0,9, indicando que os dados experimentais se ajustam bem

ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Utilizando a luz visível, como fonte de irradiação, também foram obtidos maiores valores de constantes cinéticas aparentes para o compósito ZnO/*Tauá*, o óxido dopado ZnO-N e o compósito TiO₂/*Tauá*, confirmando o efeito positivo da presença do *Tauá* e da dopagem com N na cinética da reação, no entanto, esses valores são ligeiramente menores que aqueles obtido com irradiação de luz UV.

Tabela 14. Constantes de velocidade aparentes e respectivos coeficientes de determinação linear para a cinética de fotodegradação do fention ($\lambda > 420$ nm).

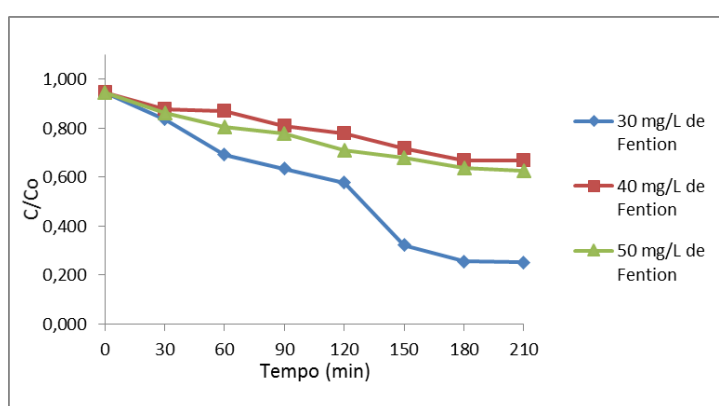
Fotocatalisador	$k_{ap} (min^{-1}) \pm erro$	R^2
ZnO	$2,57 \times 10^{-3} \pm 3,23 \times 10^{-4}$	0,95739
ZnO-N	$4,22 \times 10^{-3} \pm 5,19 \times 10^{-4}$	0,95562
ZnO/ <i>Tauá</i>	$7,22 \times 10^{-3} \pm 8,01 \times 10^{-4}$	0,96502
<i>Tauá</i>	$3,23 \times 10^{-3} \pm 4,72 \times 10^{-4}$	0,94142
<i>Tauá</i> calcinado	$2,74 \times 10^{-3} \pm 7,15 \times 10^{-4}$	0,84269
TiO ₂	$1,05 \times 10^{-3} \pm 1,99 \times 10^{-4}$	0,90661
TiO ₂ -N	$3,20 \times 10^{-3} \pm 3,23 \times 10^{-4}$	0,95754
TiO ₂ / <i>Tauá</i>	$3,67 \times 10^{-3} \pm 4,55 \times 10^{-4}$	0,97415

5.3 Efeitos dos Parâmetros da reação de fotodegradação

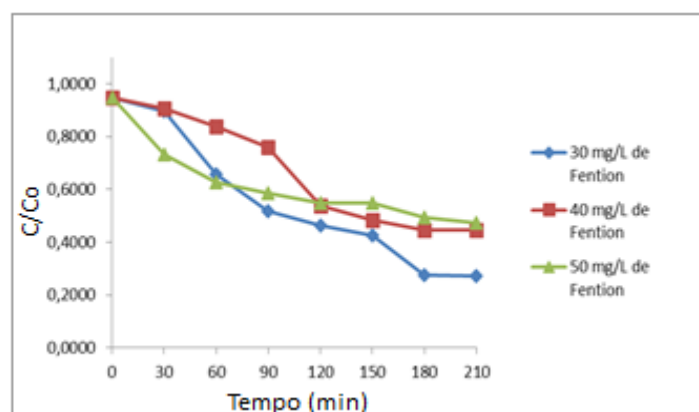
Essa parte do trabalho teve como objetivo otimizar as condições de reação para o possível emprego de radiação solar como fonte de luz. Desta forma, o filtro de corte empregado foi o de 420 nm para selecionar a faixa do espectro predominante na luz solar. Sabe-se que a luz solar é constituída de aproximadamente 4% de luz UV, enquanto que cerca de 43% é de luz visível. Para o estudo dos efeitos da variação dos parâmetros reacionais na fotodegradação do fention, foram utilizados os fotocatalisadores que apresentaram melhor atividade fotocatalítica (os compósitos ZnO/*Tauá* e o TiO₂/*Tauá*). Os parâmetros avaliados foram à concentração do pesticida e a concentração de peróxido de hidrogênio. Os testes foram realizados com irradiação visível.

5.3.1 Efeito da Concentração do Pesticida

Variando a concentração inicial do pesticida fention de 30 a 50 mg L⁻¹, avaliou-se o efeito deste parâmetro no processo de fotodegradação, mantendo-se os demais parâmetros constantes e iguais à condição inicial do teste fotocatalítico. A Figura 53 mostra as curvas cinéticas obtidas para os dois fotocatalisadores (ZnO/Tauá e TiO₂/Tauá) com diferentes concentrações iniciais do pesticida.



(a)



(b)

Figura 53. Efeito da concentração inicial do fention sobre a fotodegradação do fention com: (a) ZnO/Tauá e (b) TiO₂/Tauá.

Através das curvas cinéticas da Figura 53, observa-se que o aumento na concentração inicial do pesticida resulta na diminuição da sua fotodegradação para os dois fotocatalisadores. As percentagens de degradação foram de 82%, 47% e 43%, com as concentrações de fention de 30,0, 40,0 e 50,0 mg L⁻¹,

respectivamente, nos 180 min de reação, utilizando o ZnO/Tauá. Já para o TiO₂/Tauá, a fotodegradação do fention foi de 72%, 56% e 51% com as concentrações do fention de 30,0, 40,0 e 50,0 mg L⁻¹, respectivamente, nos 180 min de reação, utilizando o TiO₂/Tauá. Esse decréscimo no valor do percentual de degradação pode ser explicado pelo fato de que o aumento da concentração de fention proporciona maior número de moléculas na solução e estas passam a competir pelos sítios adsorptivos da superfície do fotocatalisador. Como consequência, a eficiência de degradação diminui. Dessa forma, pode-se inferir que o mecanismo de degradação é dependente também do número de moléculas de fention.

Aplicando o mesmo modelo da pseudo-primeira ordem na cinética de fotodegradação do pesticida, as constantes cinéticas aparentes foram determinadas e encontram-se nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15. Constantes de velocidade aparentes para a cinética de fotodegradação do pesticida fention em diferentes concentrações iniciais do pesticida em presença de ZnO/Tauá.

Concentração Inicial do Pesticida (mg L ⁻¹)	$k_{ap} (min^{-1}) \pm erro$	R^2
30	$7,22 \times 10^{-3} \pm 8,01 \times 10^{-4}$	0,96502
40	$2,00 \times 10^{-3} \pm 1,82 \times 10^{-4}$	0,97596
50	$1,85 \times 10^{-3} \pm 1,06 \times 10^{-4}$	0,99035

Tabela 16. Constantes de velocidade aparentes para a cinética de fotodegradação do pesticida fention em diferentes concentrações iniciais do pesticida em presença de TiO₂/Tauá.

Concentração Inicial do Pesticida (mg L ⁻¹)	$k_{ap} (min^{-1}) \pm erro$	R^2
30	$3,67 \times 10^{-3} \pm 4,55 \times 10^{-4}$	0,97415
40	$3,16 \times 10^{-3} \pm 4,37 \times 10^{-4}$	0,96527
50	$2,68 \times 10^{-3} \pm 4,14 \times 10^{-4}$	0,93501

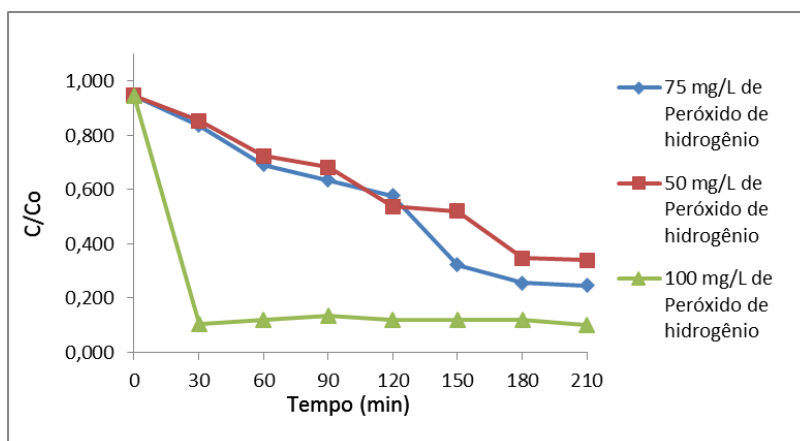
De acordo com os valores encontrados na Tabela 13 e 14, pode-se concluir que em ambos os casos, o aumento da concentração inicial do pesticida causa a diminuição da velocidade de degradação do mesmo, isto

porque as reações de fotodegradação do fention na concentração de 30 mg L^{-1} apresentaram maiores valores de k_{ap} , tanto usando o *ZnO/Tauá*, quanto o *TiO₂/Tauá*. Porém o *ZnO/Tauá* um valor de k_{ap} quase duas vezes maior do que o valor de k_{ap} do *TiO₂/Tauá*, logo o *ZnO/Tauá* é apresentado cineticamente como o melhor fotocatalisador, dentre os utilizados neste trabalho.

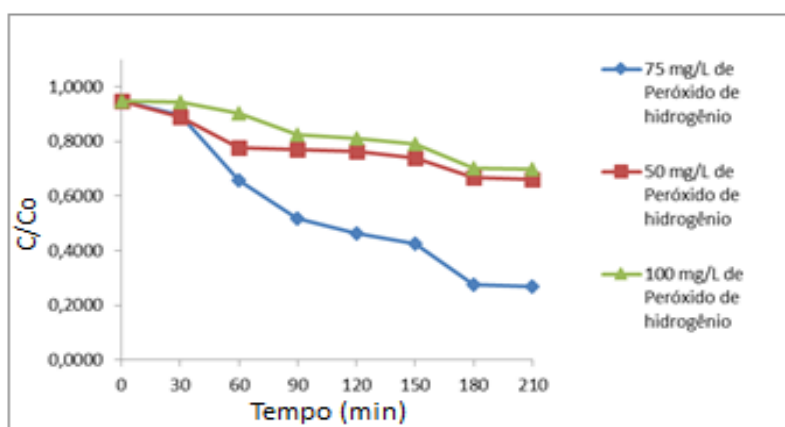
5.3.2 Efeito da Concentração do Oxidante Auxiliar: Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)

O efeito das diferentes concentrações de H_2O_2 (50, 75 e 100 mg L^{-1}) combinadas às condições iniciais de concentração de 30 mg L^{-1} do fention, foi avaliado e os resultados são mostrados na Figura 54.

É possível observar uma diferença no perfil de degradação do fention, ao variar a concentração de H_2O_2 . Nota-se que a degradação do pesticida é maior quando aumenta a concentração H_2O_2 no sistema utilizando o compósito *ZnO/Tauá* o que não acontece quando o fotocatalisador utilizado é o compósito *TiO₂/Tauá*. Observa-se nas curvas cinéticas da Figura 54(a) que a adição de maiores concentrações de H_2O_2 (100 mg L^{-1}) favorece o processo fotocatalítico, atingindo 94,0% de fotodegradação do pesticida com luz visível Vis nos primeiros 30 minutos de irradiação.



(a)

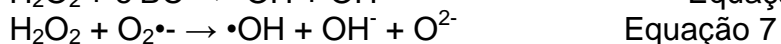
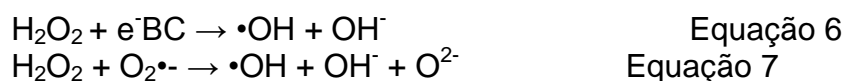


(b)

Figura 54. Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio sobre a fotodegradação do fention com: (a) ZnO/Tauá e (b) TiO₂/Tauá.

O peróxido de hidrogênio atua no processo fotocatalítico comoceptor de elétrons para evitar a recombinação do par elétron/lacuna. Além disso, o H₂O₂ age degradando os subprodutos que adsorvem na superfície do fotocatalisador, liberando esses sítios reacionais e aumentando a taxa de degradação dos contaminantes (TEXEIRA & CANELA, 2007).

O H₂O₂ atua como oxidante auxiliar gerando radicais •OH, o que eleva a taxa de fotodegradação de compostos orgânicos. Em alguns casos, efeitos do acréscimo de concentrações do H₂O₂, no meio reacional, podem ser favoráveis devido à redução do H₂O₂ via elétrons da BC ou via radical superóxido gerando de radical •OH, pelo esquema íon-radical superóxido, mostrados nas Equações 6 e 7 (ZIOILLI & JARDIM, 1997):



Assim, um aumento na concentração de H_2O_2 leva à formação de mais radicais hidroxil reagindo com a molécula de fention. Porém, em alguns casos, o acréscimo da concentração de H_2O_2 pode provocar efeito negativo no processo de fotodegradação de contaminantes, retardando este processo.

Um excesso de peróxido pode reduzir a concentração de radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$), pois o peróxido de hidrogênio em excesso reage com $\cdot\text{OH}$, formando o radical hidroperóxil ($\text{HO}_2\cdot$) (Equação 8), que é um radical menos reativo do que o $\cdot\text{OH}$, conseqüentemente há a inibição da oxidação do composto orgânico a ser degradado (ZIOILLI & JARDIM, 1997).



Além disso, o H_2O_2 pode competir com o composto orgânico pela adsorção ao fotocatalisador utilizado no processo fotocatalítico e pode modificar a superfície do material semiconductor (SANTOS et al., 2017). Fato que pode ter acontecido com o sistema composto pelo pesticida fention (30 mg L^{-1}), o fotocatalisador $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$ com adição do H_2O_2 (100 mg L^{-1}), que apresentou um valor de 25% de degradação do pesticida fention (Figura 70(b)).

5.3.3 Melhores parâmetros da reação

Após variar os parâmetros reacionais e avaliar os efeitos destes, a melhor atividade fotocatalítica com irradiação Vis foi obtida com as seguintes condições: o composto $\text{ZnO}/\text{Tauá}$ como fotocatalisador, concentração da solução do pesticida de 30 mg L^{-1} e concentração de peróxido de hidrogênio de 100 mg L^{-1} . Nesta condição a fotodegradação do fention na região do visível atinge 94% em um tempo $\leq 30 \text{ min}$ (Figura 55).

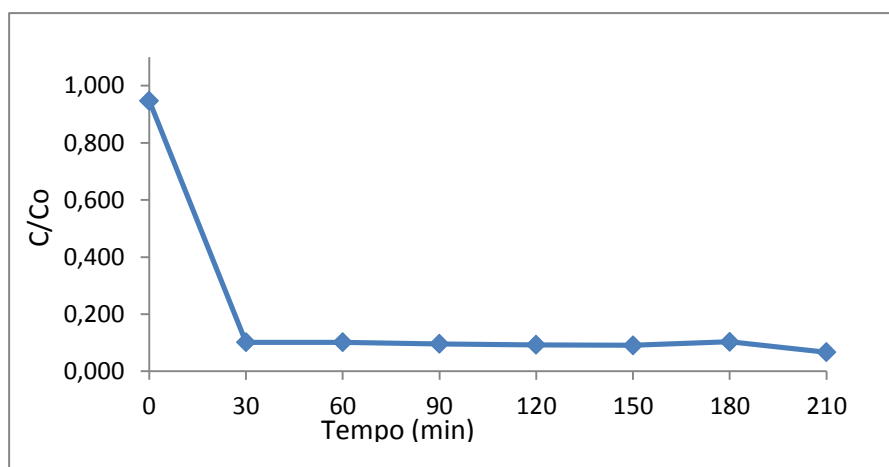


Figura 55. Curva cinética de degradação fotocatalítica para o pesticida fention para os melhores parâmetros utilizando o ZnO/Tauá, com irradiação de luz visível ($\lambda > 420$ nm).

5.4 Proposta de Mecanismo Fotocatalítico

Os resultados encontrados sugerem um possível mecanismo envolvendo as etapas primárias de fotodegradação do fention. De acordo com Santos et al., (2017), são os elétrons da BC da hematita, resultantes da fotoexcitação pela absorção de radiação visível, que migram para a BC do TiO_2 , após os níveis de Fermi serem alinhados pela heterojunção (Figura 73). Assim, os elétrons fotoexcitados na BC da hematita podem ser adicionados à BC do TiO_2 e transferidos para o peróxido de hidrogênio na interface semicondutor/solução. Radicais hidroxil são produzidos por este sistema e ajudam uma melhor oxidação do composto orgânico e dos prováveis produtos nas etapas anteriores. Como o ZnO possui o mesmo valor de E_g do TiO_2 e semelhante posição das bandas, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (Figura 7), de forma similar pode ocorrer com o compósito ZnO/Tauá (Figura 56).

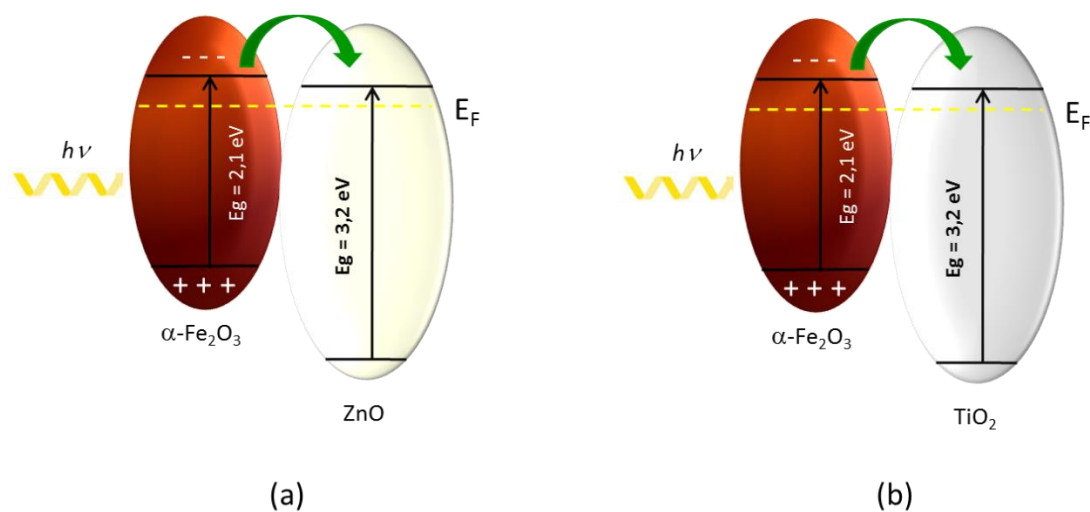
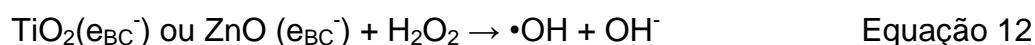
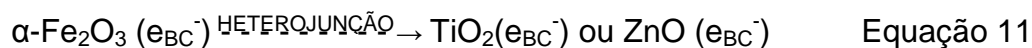
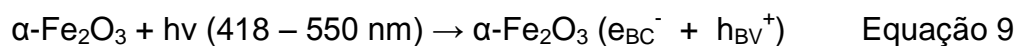


Figura 56. Esquema de geração e transferência de carga nos compostos (a) ZnO/*Tauá* e (b) TiO₂/*Tauá* com irradiação de luz visível.

Uma proposta das etapas preliminares do mecanismo fotoeletroquímica na degradação de fention, empregando os compostos ZnO/*Tauá* e TiO₂/*Tauá* está descrita nas Equações 9-13 (CLAUSEN & TAKASHIMA, 2007; SANTOS et al., 2017).



5.5 Identificação de produtos de degradação na fase líquida

A amostra composta pelo sistema que continha o ZnO-*Tauá* irradiada com luz visível apresentou melhor taxa de forodegradação do fention e por esta razão a fase líquida após irradiação foi submetida à análise por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (GC-MS). Para tal análise o cromatograma obtido de uma amostra da fase líquida após irradiação foi comparado ao cromatograma de um padrão de fention (Figura 57) injetado em

modo scan com concentração analítica de 500 ppb. O fention elui com TR = 15,15 min. A Figura 58 mostra o espectro de massa correspondente à fragmentação do fention. Os ions m/z 278 (base e M^+) e os ions m/z 125 e 109 são característicos da fragmentação dessa molécula.

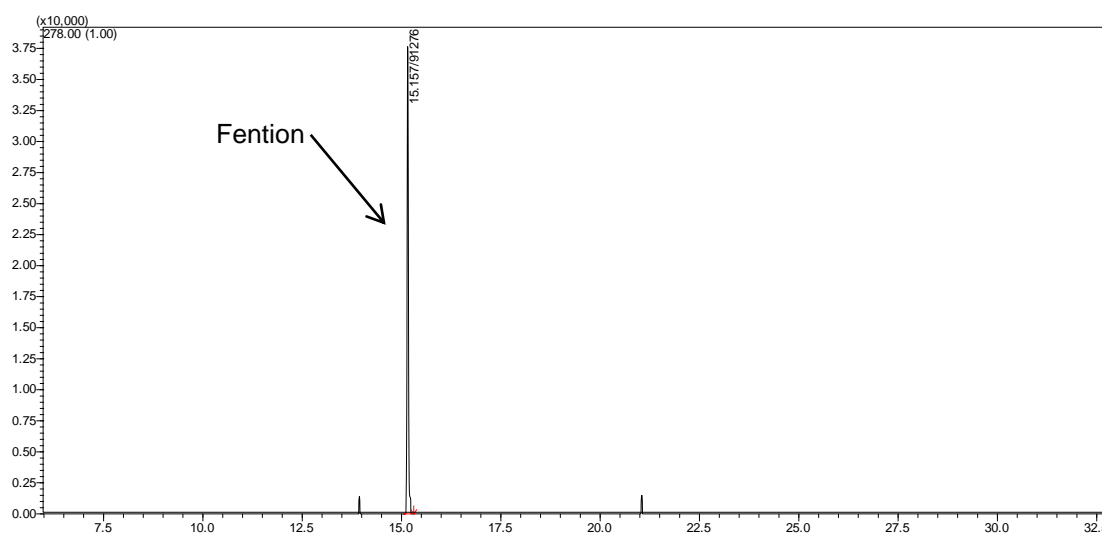


Figura 57. Cromatograma de um padrão de fention com concentração analítica de 500 ppb

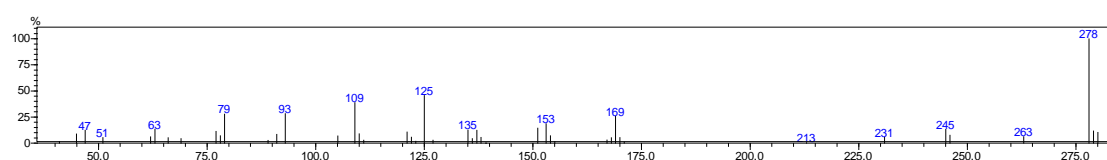


Figura 58. Espectro de massa correspondente à fragmentação do fention

A Figura 59 mostra o cromatograma da amostra da fase líquida após tratamento fotocatalítico com luz visível e o compósito ZnO-*Tauá*, obtido pela análise GC-MS. O espectro de massas do produto de degradação (Figura 60) foi comparado com os espectros disponíveis na biblioteca NIST.

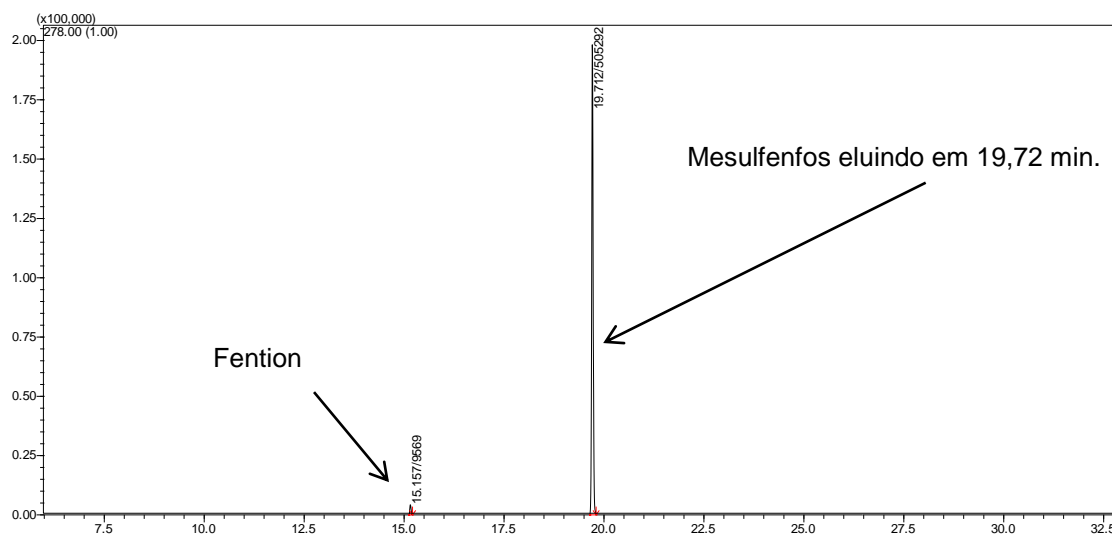


Figura 59. Cromatograma da amostra irradiada com Vis utilizando o ZnO-Tauá

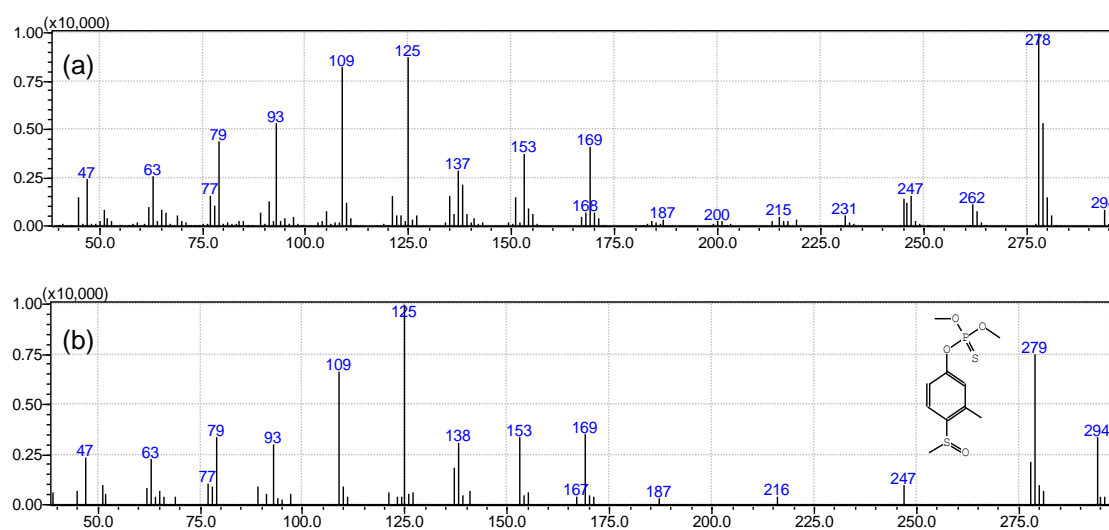


Figura 60. (a) Espectro de massa do produto de degradação (b) Espectro correspondente ao fention sulfóxido

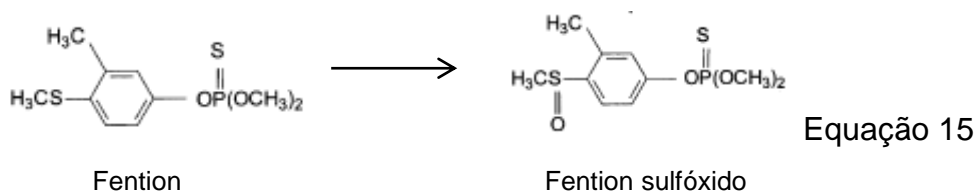
No cromatograma da Figura 59, observa-se a diminuição acentuada do pico correspondente ao fention e o aparecimento de um pico característico, num tempo de retenção igual a 19,72 minutos, associado ao fention sulfóxido. Calculando a concentração remanescente de fention, obteve-se $52,4 \mu\text{g L}^{-1}$, o que equivale a 0,17 % da concentração inicial, que foi de $30000 \mu\text{g L}^{-1}$.

Resultados encontrados mostraram que o padrão de fragmentação mais compatível foi verificado quando comparou o espectro do produto de degradação com o espectro do fention sulfóxido.

Nas Equações 9-13 é possível observar a formação de radicais hidroxil, que são capazes de oxidar o fention até a formação de dióxido de carbono e água (MOLA et al., 2018) (Equação 14):



No entanto, seja por catalise enzimática (LAVADO et al., 2009) ou por fotodegradação por irradiação UVB (HIRAHARA et al., 2003) o fention sulfóxido aparece como um dos principais os produtos de degradação do Fention por oxidação (Equação 15), um produto de oxidação relativamente estável no meio ambiente (LAVADO et al., 2009).



Após os primeiros ataques dos radicais $\bullet\text{OH}$ à molécula do fention e a possível formação do fention sulfóxido, o fósforo que possui uma alta densidade eletrônica de fronteira fica suscetível ao ataque destes radicais via ligação $\text{P} = \text{S}$, formando outro possível produto, o fenoxon sulfóxido. Posteriormente, ataques contínuos podem ocasionar a quebra da ligação $\text{P}-\text{O}$ e o fenol é um provável produto intermediário. Diferentes dialquil (ou trialquil) fosforotioato ou ésteres de fosfato são formados, assim como intermediários carboxílicos (ácidos fórmico, acético e oxálico) podem ser detectados durante o processo de degradação, até a formação de produtos finais como CO_2 , H_2PO_4^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} (MOLLA et al., 2018). Um esquema que representa etapas para a oxidação do fention no processo fotocatalítico é ilustrado na Figura 61.

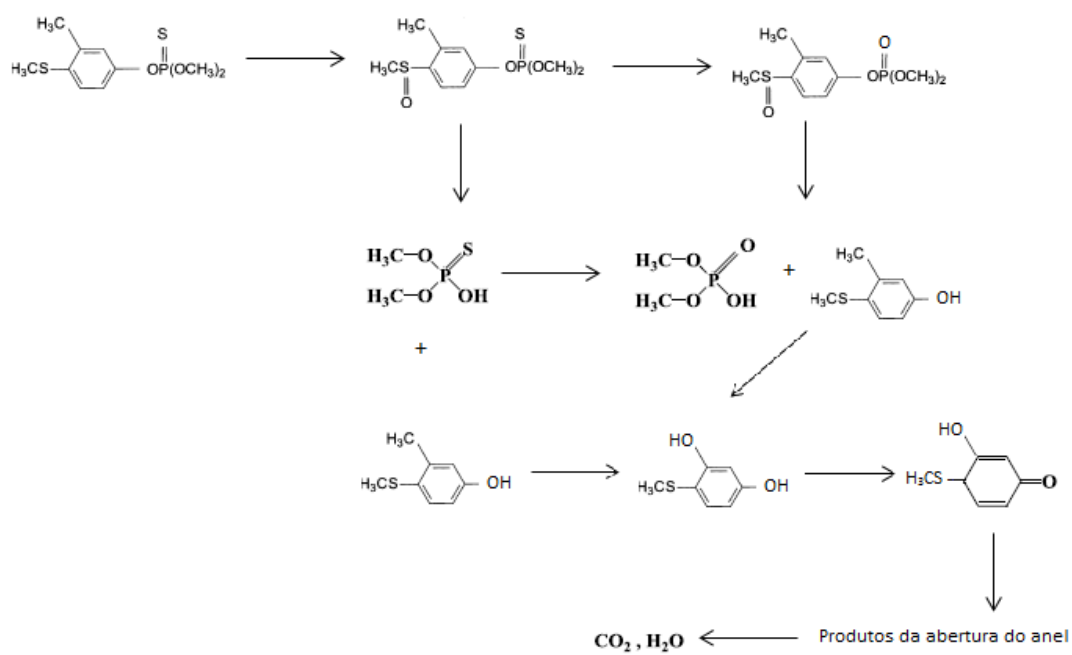


Figura 61. Etapas da oxidação do fenton no processo de degradação fotocatalítica

Capítulo 6

6. Considerações Finais

A atividade fotocatalítica de óxidos puros de zinco e titânio, dopados com nitrogênio e compósitos formados destes óxidos com a argila *Tauá*, um material natural, foi estudada na fotodegradação do pesticida fention usando irradiação ultravioleta e visível. Os resultados indicam que esses fotocatalisadores tem potencial para uso em processos de descontaminação de água contaminada com pesticida organofosforado (fention), com irradiação de luz solar.

Ambos os métodos de síntese empregados, sol-gel e Pechini, foram bem-sucedidos na dopagem dos óxidos com nitrogênio e na obtenção dos compósitos com a argila natural. A análise de difração de raios X identificou as fases TiO_2 e ZnO nas amostras dopadas e nos compósitos, bem como forneceu dados para estimar os diâmetros médios de cristalitos que estão em escala manométrica.

A inserção de átomos de nitrogênio nos óxidos metálicos foi constatada pelo perfil de absorção dos espectros de reflectância difusa, com deslocamento da absorção para a região do visível, indicando um estreitamento no *bandgap*. Comportamento semelhante foi observado nos espectros dos compósitos $\text{ZnO}/\text{Tauá}$ e $\text{TiO}_2/\text{Tauá}$ em comparação com os óxidos puros ZnO e TiO_2 , sugerindo a formação de uma heterojunção entre estes óxidos e a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), este segundo, um dos componentes do *Tauá* e responsável pela coloração vermelha da argila. Nos dois casos, dopagem e compósito, os materiais obtidos mostram-se sensíveis à luz visível.

Os óxidos dopados com nitrogênio apresentaram uma melhor atividade fotocatalítica do que os óxidos puros, o que está relacionado principalmente com modificações nas suas propriedades optoeletrônicas, como a diminuição

das energias de *bandgap*. O $\text{TiO}_2\text{-N}$ se destacou com um percentual de degradação fotocatalítica igual a 83% ($K_{\text{ap}} = 4,25 \times 10^{-3} \pm 5,77 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) e 69% ($K_{\text{ap}} = 3,20 \times 10^{-3} \pm 3,23 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$), em 210 minutos com irradiação UV-vis e Vis, respectivamente. Já no caso de ZnO-N não houve diferença significativa na degradação do fention sob irradiação de luz UV e/ou Vis, resultando em percentuais de degradação de 62% (180 min) e 66% (210 minutos), respectivamente, evidenciada pelas constantes cinéticas aparentes praticamente idênticas, $K_{\text{ap}} = 4,20 \times 10^{-3} \pm 4,33 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ e $K_{\text{ap}} = 4,22 \times 10^{-3} \pm 5,19 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

A atividade fotocatalítica dos compósitos ZnO/Tauá e $\text{TiO}_2\text{/Tauá}$ foi ainda superior a dos óxidos dopados, alcançando percentuais de degradação com ZnO/Tauá de 90% e 82% sob irradiação de luz UV-vis e Vis, respectivamente, com $K_{\text{ap}}(\text{UV-Vis}) = 8,80 \times 10^{-3} \pm 6,35 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ e $K_{\text{ap}}(\text{Vis}) = 7,22 \times 10^{-3} \pm 8,01 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Os valores de percentual de degradação com $\text{TiO}_2\text{/Tauá}$ foram 87% ($K_{\text{ap}} = 4,59 \times 10^{-3} \pm 7,48 \times 10^{-4}$) e 72% ($K_{\text{ap}} 3,67 \times 10^{-3} \pm 4,55 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) sob irradiação de luz UV-vis e Vis, respectivamente. A maior atividade fotocatalítica nos compósitos está relacionada à heterojunção $\text{MO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que permite a transferência de carga da hematita para os óxidos metálicos (MO), reduzindo processos de recombinação de carga no processo fotocatalítico, bem como a obtenção de menores valores da energia de *bandgap* em relação aos óxidos puros, o que ocasiona absorção de maior quantidade de fótons e geração de pares elétron-lacuna, acelerando a oxidação do pesticida na região do visível.

Na otimização das condições de reação, as melhores condições obtidas que resultaram num maior percentual de fotodegradação do pesticida foi utilizando o compósito ZnO/Tauá , que apresentou um percentual de degradação de 94% com o seguinte conjunto de parâmetros: concentração inicial do pesticida de 30 mg L^{-1} , concentração de H_2O_2 100 mg L^{-1} . Nestas condições, o intervalo de fotodegradação utilizando a irradiação Vis foi diminuído de 180 minutos para 30 minutos. Considerando que em estudos de persistência em água, 50% do fention permaneceu na água de um rio duas

semanas depois de aplicado e 10% após quatro semanas, a possibilidade de degradar este pesticida em 30 minutos com luz solar, empregando um fotocatalisador a base de uma argila natural e livre de metal tóxico pode ser considerado um grande avanço para a remediação de pesticidas persistentes no ambiente.

Capítulo 7

7. Referências Bibliográficas

ABDENNOURI, M.; BAA[^] LALA, M.; GALADI, A., EL MAKHFOUK M.; BENSITEL M.; NOHAIR, K.; SADIQ M.; BOUSSAOUD A.; BARKA N. Photocatalytic degradation of pesticides by titanium dioxide and titanium pillared purified clays. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 9, p. S313–S318, 2016.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. de. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo Sol-Gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 84-88, 2004.

AHMED, S.; RASUL, M.G.; MARTENS, W.; BROWN3AND, R.; HASHIB, M.A. **Influence of** Parameters on the Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Pesticides and Phenolic Contaminants in Wastewater: A Short Review. *Journal of Environmental Management*, v. 92, n. 3, p. 311-330, 2011.

ALALM, G. G.; OOKAWARA, S.; FUKUSHI, D.; SATO, A.; TAWFIK, A. Improved WO₃ photocatalytic efficiency using ZrO₂ and Ru for the degradation of carbofuran and ampicillin. **Journal of Hazardous Materials**, v 3. 02, p. 225–231, 2016.

ALI, W.; ULLAH, H.; ZADA, A.; ALAMGIR, M. K.; MUHAMMAD, W.; AHMAD, M. J.; NADHMAN, A. Effect of calcination temperature on the photoactivities of ZnO/SnO₂ nanocomposites for the degradation of methyl Orange. **Materials Chemistry and Physics**, v. 213, p. 259-266, 2018.

ANIRUDHAN, T.S.; SHAINY, F.; MOHAN, A. M. Fabrication of zinc oxide nanorod incorporated carboxylic graphene/ polyaniline composite and its photocatalytic activity for the effective degradation of diuron from aqueous solutions. **Solar Energy**, v. 171, p. 534–546, 2018.

ANJOS, J. P. dos; ANDRADE J. B. de. Determination of nineteen pesticides residues (organophosphates, organochlorine, pyrethroids, carbamate, thiocarbamate and strobilurin) in coconut water by SDME/GC–MS. **Microchemical Journal**, v. 112, p. 119–126, 2014.

ANJOS, J. P. dos; ANDRADE J. B. de. Simultaneous determination of pesticide multiresidues in white wine and rosé wine by SDME/GC-MS. **Microchemical Journal**, v. 120, p. 69-76, 2015.

ARAÚJO, T. C., OLIVEIRA, H. DOS S., TELES, J. J. S., FABRIS, J. D., OLIVEIRA, L. C. A., & DE MESQUITA, J. P. Hybrid heterostructures based on hematite and highly hydrophilic carbon dots with photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.182, p. 204–212, 2016.

BAKAS, I.; OUJJI, N. B.; ISTAMBOULIÉ, G.; PILETSKY, S.; PILETSKA, E.; AIT-ADDI, E.; AIT-ICHOU, I.; NOGUER, T.; ROUILLON, R. Molecularly imprinted polymer cartridges coupled to high performance liquid chromatography (HPLC-UV) for simple and rapid analysis of fenthion in olive oil **Talanta**, v. 125, p. 313–318, 2014.

BARBOZA, H. T. G.; NASCIMENTO, X. P. R.; FREITAS-SILVA, O.; SOARES, A. G.; DA COSTA, J. B. N. Compostos Organofosforados e seu Papel na Agricultura. **Revista Virtual Química**, v. 10, n. 1, p. 172-193, 2018.

BABU, A. T.; ANTONY, R. Green synthesis of silver doped nano metal oxides of zinc & copper for antibacterial properties, adsorption, catalytic hydrogenation & photodegradation of aromatics. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 102840, p. 1- 12, 2019.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 4^o Edição, 844p. 2011.

BARREK, S., PAISSE, O. E GRENIER-LOUSTALOT, M.-F Analysis of pesticide residues in essential oils of citrus fruit by GC–MS and HPLC–MS after solid-phase extraction. **Analitycal Bioanalytical Chemical**, v. 376, p. 157–161, 2003.

BESSEGATO, G. G.; SANTOS, V. P.; LINDINO, C. A. Degradação fotoeletroquímica do herbicida bentazona sobre eletrodos de carbono modificados por TiO₂. **Quim Nova**, v.35, n.2, p.332-336, 2012.

BOESTEN, J.J.T.I. Proposal for field-based definition of soil bound pesticide residues. *Science of the Total Environment*. v. 544, p. 114–117, 2016.

BRANCHET, P.; CADOT, E.; FENET H.; SEBAG, D.; NGATCHA, B. N.; BORRELL-ESTUPINA, V.; REMY, J.; NGOUPAYOU, N.; KENGNE, I.; BRAUN, J.-J.; GONZALEZ, C. Polar pesticide contamination of an urban and peri-urban tropical watershed affected by agricultural activities (Yaoundé, Center Region, Cameroon). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 17690–17715, 2018.

BURROWS, H.D.; CANLE, L. M.; SANTABALLA, J.A.; STEENKEN, S. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 67, p. 71–108, 2002.

BUSTOS, N.; CRUZ-ALCALDE, A.; IRIEL A.; CIRELLI A. F.; SANS C.; Sunlight and UVC-254 irradiation induced photodegradation of organophosphorus pesticide dichlorvos in aqueous matrices. **Science Total Environment**, v. 649, p. 592-6001, 2019.

CAMPOS, F. A.; AGUIAR, A. C. R.; MEDEIROS, V. S.; BRANQUINHO, A. DE C.; SILVA, F. C. B. DA; ANDRADE R. D. A.; CHAVESC A. R. Degradação fotocatalítica de atrazina na presença de catalisadores nanoparticulados. **Química Nova**, v. 40, n. 1, p. 36-41, 2017.

CHENCHANA, A.; NEMAMCHA, A.; MOUMENI, H.; RODRÍGUEZ, J.M. D.; ARAÑA, J.; NAVÍO, J.A.; DÍAZ, O. G.; MELIÁN, E. P. Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂(B)/anatase nanobelts and Au-TiO₂(B)/anatase nanobelts. **Applied Surface Science** v. 467–468, p. 1076–1087, 2019.

CHEKE, R. A.; SIDATT M. E. H. A review of alternatives to fenthion for quelea bird control. **Crop Protection**, v.116, p. 15–23, 2019.

CLAUSEN, D. N.; TAKASHIMA, K. Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do Azo corante Direct Red 23 na interface dióxido de titânio/água. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1896-1899, 2007.

COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-JR S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2, n. 3, p. 14-19, 2007.

COUTINHO, C. F. B.; TANIMOTO, S. T.; GALLI, A.; GARBELLINI, G. S.; TAKAYAMA, M.; AMARAL, R. B. do.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Pesticidas: mecanismo de ação, degradação e toxidez. **Pesticidas: ecotoxicologia e meio ambiente**, v. 15, p. 66- 72, 2005.

CRUZ, M.; GOMEZ , C.; J. DURAN-VALLE C.; PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M.; FARIA, J.L.,. SILVA A. M.T.; FARALDOS, M.; BAHAMONDE, A. Bare TiO₂ and graphene oxide TiO₂ photocatalysts on the degradation of selected pesticides and influence of the water matrix. **Applied Surface Science**, v. 416, p. 1013–1021, 2017.

DEDAVID, B. A.; GOMES C. I.; MACHADO G. **Microscopia Eletrônica de Varredura, Aplicações e preparação de amostra, materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Edição do Centro de Microscopia Eletrônica e microanálise (CEMM) do IDEIA-PUCRS, Porto Alegre, 2007.

DEHGHAN, S.; JAFARI, A.J.; FARZADKIA, M.; ESRAFILI, A.; KALANTARY, R.R. Visible-light-driven photocatalytic degradation of Metalaxyl by reduced

graphene oxide/Fe₃O₄/ZnO ternary nanohybrid: Influential factors, mechanism and toxicity bioassay. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2019.

DEMIRBAS, A. Heavy metals adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2-3, p. 220-229, 2008.

DIAS, A. C. L.; SANTOS, J. M. B.; SANTOS, A. S. P.; BOTTREL, S. E. C.; PEREIRA, R. de O. Ocorrência de Atrazina em águas no Brasil e remoção no tratamento da água: revisão sistemática. **Revista Internacional de Ciências**, v. 08, n. 02, p. 234-253, 2018.

DINDAR, B.; GULER, A. C. Comparison of facile synthesized N doped, B doped and undoped ZnO for the photocatalytic removal of Rhodamine B. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 10, p. 457–466, 2018.

ETO, M. **Organophosphorus Pesticide; Organic and Biological Chemistry**. CRC Press, Cleveland, Ohio, 1974.

FARIA, A. B. de C. Revisão sobre alguns grupos de inseticidas utilizados no manejo integrado de pragas florestais. **Ambiência**, v.5, n.2 p.345 – 358, 2009.

FELTRIN, J.; SARTO1, M. N.; DE NONI JR., A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, p. 620-632, 2013.

FERRARI-LIMA, A. M.; SOUZA, DE R.P.; MENDES, S.S.; MARQUES, R.G.; GIMENES, M.L.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. Photodegradation of benzene, toluene and xylenes under visible light applying N-doped mixed TiO₂ and ZnO catalysts. **Catalysis Today**, v. 241, p. 40–46, 2015.

GOULD, F.; BROWN, Z. S.; KUZMA J. Wicked evolution: Can we address the sociobiological dilemma of pesticide resistance? **Science**, v. 360, p. 728–732, 2018.

GORDILHO, V.; DANTAS, G.; FRANGE, L. B. P.; SILVA, L. A. Pintando com o *Tauá* na Comunidade de Coqueiros: Possíveis aproximações entre arte e química no “Projeto BTS”. **Revista Virtual Química**, v. 4, n. 5, p. 534-550, 2012.

HIRAHARA, Y.; UENO, H.; NAKAMURO, K. Aqueous photodegradation of fenthion by ultraviolet B irradiation: contribution of singlet oxygen in photodegradation and photochemical hydrolysis. **Water Research**, v.37, p. 468–476, 2003.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, CELSO VALENTIM; PULCINELLI, SANDRA HELENA. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova*. São Paulo: Soc Brasileira Química, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Revista**, v.95, p. 69-96, 1995.

HU, L.; LUO, D.; ZHOU, T.; TAO, Y.; FENG, J.; MEI, S. The association between non-Hodgkin lymphoma and organophosphate pesticides exposure: A meta-analysis. **Environmental Pollution** , v. 231, p. 319e328, 2017.

JALLOW, M. F.A.; AWADH, D. G.; ALBAHO, M. S.; DEVI, V. Y.; THOMAS, B. M. Pesticide risk behaviors and factors influencing pesticide use among farmers in Kuwait. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 490–498, 2017.

JAFARI, H.; SADEGHZADEH, S.; RABBANI, M.; RAHIMI, R. Effect of Nb on the structural, optical and photocatalytic properties of Al-doped ZnO thin films fabricated by the sol-gel method. **Ceramics International**, 2018.

JAGADALE, T. C.; TAKALE, S. P.; SONAWANE, R.S.; JOSHI, H. M.; PATIL, S. I.; KALE, B. B.; OGALE, S. B. N-Doped TiO₂ Nanoparticle Based Visible Light Photocatalyst by Modified Peroxide Sol-Gel Method. **Journal Physical Chemistry**, v. 112, p. 14595–1460, 2008.

JIANG, P.; HE, J. Preparation and identification of generic antigens and Broad-Spectrum Monoclonal Antibodies for detection of Organophosphorus Pesticides. **Journal of AOAC International**, v. 94, n. 6, , p 1911-1917, 2011.

JOKANOVIĆ, M. Neurotoxic effects of organophosphorus pesticides and possible association with neurodegenerative diseases in man: A review. **Toxicology**, v. 410, p. 125–131, 2018.

KADAM, A.N.; DHABBE, R.S.; KOKATE, M.R.; GAIKWAD, Y.B.; GARADKAR, K.M. Preparation of N doped TiO₂ via microwave-assisted method and its photocatalytic activity for degradation of Malathion. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** , v. 133, p. 669–676, 2014.

KARASALI, H.; MARAGOU, N. Pesticides and Herbicides: Types of Pesticide. **The Encyclopedia of Food and Health**, v. 4, p. 319-325, 2016.

KRALJ, M. B.; CERNIGOJ, U.; FRANKO, M.; TEBSE, P. Comparison of photocatalysis and photolysis of Malation, isomalathion, malaoxon and commercial Malation – Products and toxicity studies. **Water Research**, 41, p. 4504-4514, 2007.

KHAN, J.; ILYAS, S.; AKRAM, B.; AHMAD, K.; HAFEEZ, M.; SIDDIQ, M.; ASHRAF, M. A. ZnO-NiO coated multi-walled carbon nanotubes for textile dyes degradation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, p. 880–896, 2017.

KYRIAKIDIS, N. V.; PAPPAS, C.; ATHANASOPOULOS, P. Degradation of fenthion and fenthion sulfoxide on grapes on the vines and during refrigerated storage. **Food Chemistry**, v. 91, p. 241–245, 2005.

KUMAR, A.; SHARMA, S. G.; NAUSHAD, M.; KUMAR, A.; KALIA, S.; GUO, C.; MOLA, G. T. Facile hetero-assembly of superparamagnetic Fe₃O₄/BiVO₄ stacked on biochar for solar photo-degradation of methyl paraben and pesticide removal from soil. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 337, p. 118–131, 2017.

KUMAR, P.; MALIK, H. K.; GHOSH A.; THANGAVEL, R.; ASOKAN, K. An insight to origin of ferromagnetism in ZnO and N implanted ZnO thin films: Experimental and DFT approach. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 76, p. 323-328, 2018.

LAVADO, R.; RIMOLDI, J. M.; SCHLENK, D. Mechanisms of fenthion activation in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) acclimated to hypersaline environments. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 235, p. 143–152, 2009.

LI, H.; YAN, XU.; LU, G.; SU, X. Carbon dot-based bioplatfrom for dual colorimetric and fluorometric sensing of organophosphate pesticides. **Sensors and Actuators B**, v. 260, p. 563–570, 2018.

LIN, B.; YUN, Y.; GUO, M.; CAO, Y.; YU, Y.; ZHANG, T.; HUANG, Y.; WU, D. Modification-free carbon dots as turn-on fluorescence probe for detection of organophosphorus pesticides. **Food Chemistry**, v. 245, p. 1176–1182, 2018.

LU, Y.; DONG, W.; WANG, W.; DING, J.; WANG, Q.; HUI, A.; WANG, A. Optimal Synthesis of Environment-Friendly Iron Red Pigment from Natural Nanostructured Clay Minerals. **Nanomaterials**, v. 8, n. 925, p. 1-17, 2018.

MAIA, D.L.S.; PEPE, I.; FERREIRA DA SILVA, A.; SILVA, L.A. Visible-light-driven photocatalytic hydrogen production over dye-sensitized β -BiTaO₄. **Journal Photochemical Photobiological A Chemical**, v. 243, p.61–64, 2012.

MANCO, G.; PORZIO, E.; SUZUMOTO, Y. Enzymatic detoxification: a sustainable means of degrading toxic organophosphate pesticides and chemical warfare nerve agentes. **Journal Chemical Technology Biotechnology**, v. 93, p. 2064–2082, 2018.

MAULIDIYAH, AZIS, T.; NURWAHIDAH A. T.; WIBOWO D.; NURDIN M. Photoelectrocatalyst of Fe co-doped N-TiO₂/Ti Nanotubes: Pesticide Degradation of Thiamethoxam under UV-Visible Lights. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 8, p. 103-111, 2017.

M'BRA, I. C.; GARCÍA-MUÑOZ, P.; DROGUI, P.; KELLER, N.; TROKOUREY, A.; ROBERT, D. Heterogeneous photodegradation of Pyrimethanil and its commercial formulation with TiO₂ immobilized on SiC foams. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, v. 368, p. 1–6, 2019.

MEINZINGEN, W.W.; BASHIR, E.A.; PARKER J.D.; HECKEL, J.-U.; ELLIOTT, C.C.H. Controle letal de quelea. RL Bruggers, CCH Elliott (Eds.), **Quelea quelea: Peste das Aves da África**, Oxford University Press, Oxford, Reino Unido, p. 293 – 316, 1989.

MELO, L. Ritmo de liberação de agrotóxicos em 2019 é o maior já registrado. G1 Agro. 26 de maio de 2019. Disponível em: < <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2019/05/26/ritmo-de-liberacao-de-agrotoxicos-em-2019-e-o-maior-ja-registrado.ghtml>> Acesso em: 28 de maio de 2019.

MENEZES FILHO, A.; SANTOS, F. N. DOS; PEREIRA, P. A. de P. Desenvolvimento, validação e aplicação de um método baseado em DI-SPME e GC-MS para determinação de pesticidas de diferentes grupos químicos em amostras de águas superficiais e subterrâneas. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 139-145, 2010.

MENEZES FILHO, A.; SANTOS, F. N. DOS; PEREIRA, P. A. de P. Multi-residue analysis of pesticide residues in mangoes using solid-phase microextraction coupled to liquid chromatography and UV–Vis detection. **Journal of Separation Science**, v. 34, p. 2960–2966, 2011.

METER, R. J. V.; GLINSKI, D. A.; PURUCKER, S. T.; HENDERSON, W. M. Influence of exposure to pesticidemixtures on themetabolomic profile in post-metamorphic green frogs (*Lithobates clamitans*). **Science of the Total Environment**, v. 624, p. 1348–1359, 2018.

MEW, E. J.; PADMANATHAN, P.; KONRADSEN, F.; EDDLESTON, M.; CHANG, S.; PHILLIPS, M. R.; GUNNELL, D. The global burden of fatal self-poisoning with pesticides 2006-15: systematic review. **Journal of Affective Disorders**, v. 219, p. 93-104, 2017.

MFARREJ, M. F. B.; RARA, F. M. Competitive, Sustainable Natural Pesticides. **Acta Ecologica Sinica**, v. 39, n. 2, p. 145-151, 2019.

MOLLA, M.D.A. I.; FURUKAWA, M.; TATEISHI, IKKI.; KATSUMATA H.; SUZUKI, T.; KANECO, S. Photocatalytic pollutant removal in water at room

temperature: Case study of the total degradation of the insecticide fenitrothion (phosphorothioic acid *o,o*-dimethyl-*o*-(3-methyl-4-nitro-phenyl) ester). **Catalisys Today**, v. 27, p. 215–220, 1996.

MOSLEH S.; RAHIMI M. R. Intensification of abamectin pesticide degradation using the combination of ultrasonic cavitation and visible-light driven photocatalytic process: Synergistic effect and optimization study. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 35, p. 449–457, 2017.

MOSTAFALOU, S.; ABDOLLAHI, M. The link of organophosphorus pesticides with neurodegenerative and neurodevelopmental diseases based on evidence and mechanisms. **Toxicology**, v. 409, p. 44-52, 2018.

NASCIMENTO, M. M.; ROCHA, G. O. da; ANDRADE, J. B. de. A rapid low-consuming solvent extraction procedure for simultaneous determination of 34 multiclass pesticides associated to respirable atmospheric particulate matter (PM_{2.5}) by GC–MS. **Microchemical Journal**, v. 139, p. 424- 436, 2018.

OLIVEIRA, R.C. de; QUEIROZ, S. C. DO N.; LUZ, C. F. P. da; PORTO R. S.; RATH S. Bee pollen as a bioindicator of environmental pesticide contamination. **Chemosphere**. v. 163, p. 525-534, 2016.

PASSOS, M. L.C.; SARAIVA, M. L. M.F.S. Detection in UV-visible spectrophotometry: Detectors, detection systems, and detection strategies. **Measurement**, v.135, p. 896–904, 2019.

PEREIRA, A. R.; PEREIRA, R. de O.; BOTTREL, S. E.C. Remoção dos agrotóxicos incluídos na portaria 2914/2011 em ETAs. **Revista DAE**, v. 66, n. 210, 2018.

PERES F., MOREIRA J.C., DUBOIS G.S. Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema, pp. 21-41. In: **É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente**. Fiocruz, Rio de Janeiro. 2003.

PECHINI, M.P., **U.S. Patent nº 3.330.697**, 1967.

PHUONG, N.; ZALOUK-VERGNOUX, A.; POIRIER, L.; KAMARI, A.; CHÂTEL, A.; MOUNEYRAC, C.; LAGARDE, F. Is there any consistency between the microplastics found in the field and those used in laboratory experiments? **Environmental Pollution**, v. 211, p. 11-123, 2016.

QUINONES, D.H D.H.; ÁLVAREZ, P.M.; BELTRÁN, F.J.; LI PUMA, G. Boron doped TiO₂ catalysts for photocatalytic ozonation of aqueous mixtures of common pesticides: Diuron, ophenylphenol, MCPA and terbuthylazine. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 178, p. 74-81, 2015.

RAHMAN, M. M.; FABREGAT, F.; GUERRERO, A.; ASIRI, A. M.; BISQUERT, J. Semiconductor α -Fe₂O₃ Hematite Fabricated Electrode for Sensitive Detection of Phenolic Pollutants. **Chemistry Select**, v. 3, p. 12169– 12174, 2018.

RANE, K; MHALSIKER, R.; YIN, S.; SATO, T.; KULK, C. Visible light- sensitive yellow TiO_{2-x}N_x and Fe-N co-doped Ti_{1-y}Fe_yO_{2-x}N_x anatase photocatalysts. **Journal os Solid States Chemistry**, v. 179, p. 3033-3044, 2006.

RIBEIRO, P.C.; COSTA, A.C.F. de.; M. da; KIMINAMI, R.H.G.A.; SASAKI, J.M.; LIRA, H.L. Síntese de TiO₂ pelo método Pechini e degradação fotocatalítica do vermelho metil. **Materials Research**, v. 16,n. 2, p. 468-472, 2012.

ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em Espectrofotometria UV-Vis. **Quimica Nova**, v. 27, n. 5, p. 807-812, 2004.

ROCHA, C. G.; VIEIRA, S. C. H.; RONDON, Y. S.; CARDOSO, C. A. L. Dissipação do thiamethoxam e sua influência nos teores de fenóis em *Hedychium coronarium* J. Koenig. **Ciência e Natura**, v.37 n.2, p. 381 – 390, 2015.

RODRIGUES, S. **Consulta Pública nº 50**, Agência Nacional da Saúde (ANVISA), 09 de jun de 2003. Disponível em: <<http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B4882-2-0%5D.PDF>> Acesso em: 11 de dez de 2019.

ROTHER, H.-A. Pesticide labels: Protecting liability or health? – Unpacking “misuse” of pesticides. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 4, p. 10-15, 2018.

SANTOS, L. R.; MASCARENHAS, A. J. S.; SILVA, L. A. Preparation and evaluation of compositewith a natural red clay and TiO₂ for dye discoloration assisted by visible light. **Applied Clay Science**, v.135, p. 603–610, 2017.

SENTHILNATHAN, J.; PHILIP, L. Photodegradation of methyl parathion and dichlorvos from drinking water with N-doped TiO₂ under solar radiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 172 , p. 678– 688, 2011.

SILVA, A. F. ; VEISSID, N. ; AN, C. Y. ; PEPE, I. ; OLIVEIRA, N. B. ; SILVA, A. V. B. Optical Determination Of The Direct Band Gap Energy Of Lead Iodide Crystals. **Applied Physics Letters** , v. 69, n.13, p. 1930-1932, 1996.

SILVA, L. A.; MELO, M. O. Photocatalytic Production of Hydrogen: an Innovative Use for Biomass Derivatives. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 1399-1406, 2011.

SILVA, D. G. da.; COSTA, V. C.; NUNES, R. A. X. Preparation of Antireflective Silica Coating by the Sol-Gel Method for Heliothermic Power Plants. **Materials Research**, v. 21, n. 3, 2018.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SONG, D.; LI, Y.; LU, X.; SUN, M.; LIU, H.; YU, G.; GAO, F. Palladium-copper nanowires-based biosensor for the ultrasensitive detection of organophosphate pesticides. **Analytica Chimica Acta**, v. 982, p. 168-175, 2017.

SOUSA J.C.G, RIBEIRO A.R., BARBOSA M., PEREIRA M.F.R., SILVA A.M.T. Uma revisão sobre o monitoramento ambiental dos poluentes orgânicos da água identificados pelas diretrizes da UE. **Journal Hazard Mater**, v. 344, p. 146–162, 2018.

STEINGRÍMSDÓTTIR, M. M.; PETERSEN, A.; FANTKE, P. A screening framework for pesticide substitution in agriculture. **Journal of Cleaner Production**, v. 192, p. 306–315, 2018.

STORCK, V.; KARPOUZAS, D. G.; MARTIN-LAURENT, F. Towards a better pesticide policy for the European Union. **Science Total Environment**, v. 575, p. 1027–1033, 2017.

TEIXEIRA, S.C.G.; CANELA, M.C. Degradação do pesticida Padron® por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1830-1834, 2007.

TIEYU, W.; BO, P.; BING, T.; ZHAOYUN Z.; LIYU, D.; YONGLONG L. Benzene homologues in environmental matrixes from a pesticide chemical region in China: Occurrence, health risk and management. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 104, p. 357–364, 2014.

UCHIMIYA, M.; WARTELLE, L. H.; BODDU, V. M. Sorption of Triazine and Organophosphorus Pesticides on Soil and Biochar. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 2989–2997, 2012.

VIEIRA, A.P.; SANTANA, S.A.A.; BEZERRA, C.W.B.; SILVA, H.A.S.; CHAVES, J.A.P.; MELO, J.C.P. de; SILVA FILHO, E.C. da; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1272, 2009.

WANG, B.; ZHONG, X.; CHAI, Y.; YUAN, R. Ultrasensitive electrochemiluminescence biosensor for organophosphate pesticides detection based on carboxylated graphitic carbon nitride-poly(ethylenimine) and acetylcholinesterase. **Electrochimica Acta**, v. 224, p. 194–200, 2017.

WEINERT, P. L.; PEZZA, A. L.; PEZZA, H. R. Determinação espectrofotométrica de citrato de sildenafil em formulações farmacêuticas. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1112-1116, 2008.

WENG, S.; QIU, M.; DONG, R.; WANG, F.; HUANG, L.; ZHANG, D.; ZHAO, J. A novel estrogenic compound transformed from fenthion under UV-A irradiation. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 200, p. 20–25, 2018.

WHITHAUS, SHANNAH. **The Safe and Effective Use of Pesticides**. 3^o Edition. University of California. Statewide Integrated Pest Management Program. Agriculture and natural Resources. Oakland, California, 2016

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO); **Pesticide residues in food : 1995 evaluations** : Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food and the Environment and the WHO Core Assessment Group, Toxicological and environmental, Geneva, p. 18-27, Part 2., 1995.

WU, R.-J.; CHEN, C.-C.; LU, C.-S.; HSU, P.-Y.; CHEN, M.-H. Phorate degradation by TiO₂ photocatalysis: Parameter and reaction pathway investigations. **Desalination**, v. 250, p. 869–875, 2010.

YAMADA, K.; T, MASANORI.; MAKINO, M. A novel estrogenic compound transformed from fenthion under UV-A irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 685–691, 2010.

YU, R.; LIU, Q.; LIU, J.; WANG, Q.; WANG, Y. Concentrations of organophosphorus pesticides in fresh vegetables and related human health risk assessment in Changchun, Northeast China. **Food Control**, v. 60, p. 353-360, 2016.

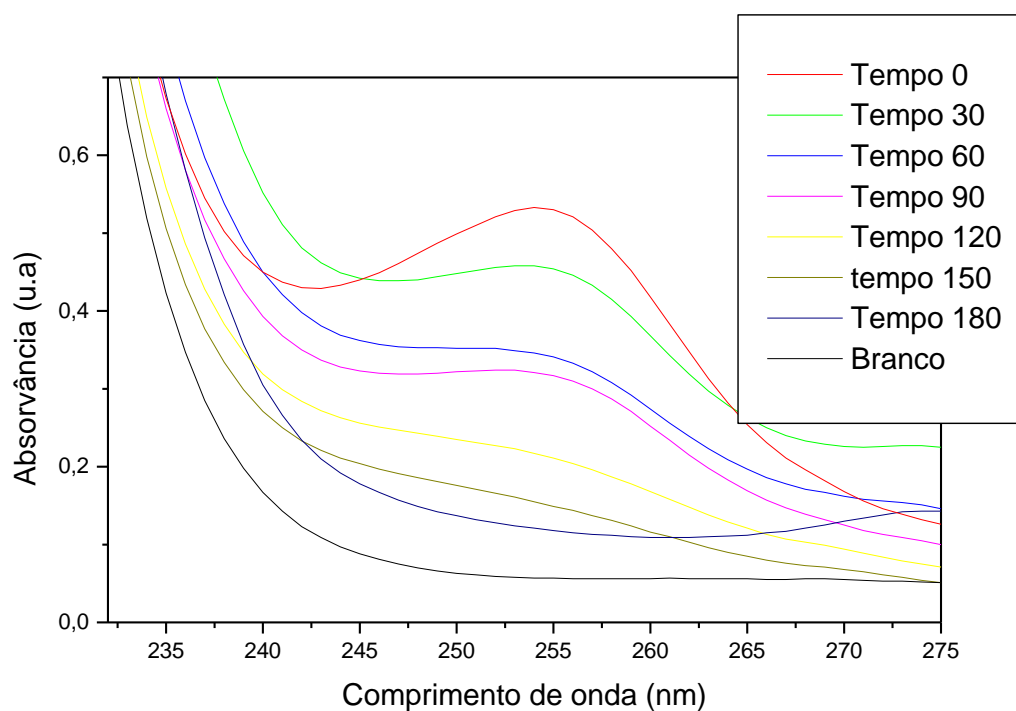
ZHANG, Y.; PAGILLA, K. Treatment of Malation pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation. **Desalination**, 263, p. 36-44, 2010

ZHENG, L.; PI, F.; WANG, Y.; XU, H.; ZHANG, Y.; SUN, X. Photocatalytic degradation of Acephate, Omethoate, and Methyl parathion by Fe₃O₄ SiO₂ TiO₂ nanomicrospheres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 315, p. 11–22, 2016.

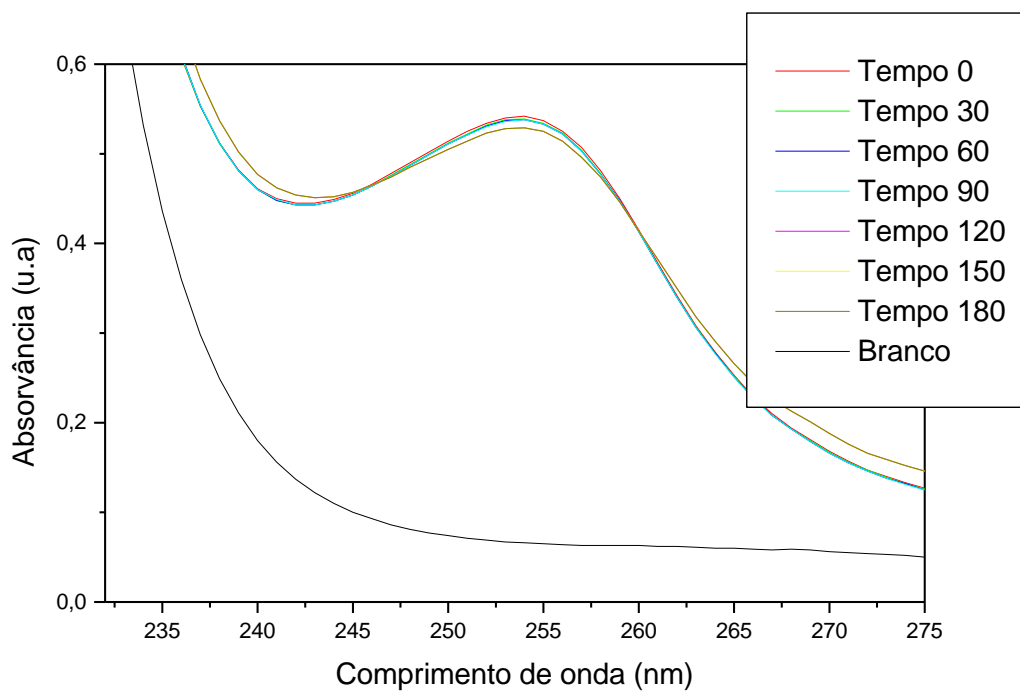
ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química nova**, v. 21, n. 3, 1998.

Capítulo 8

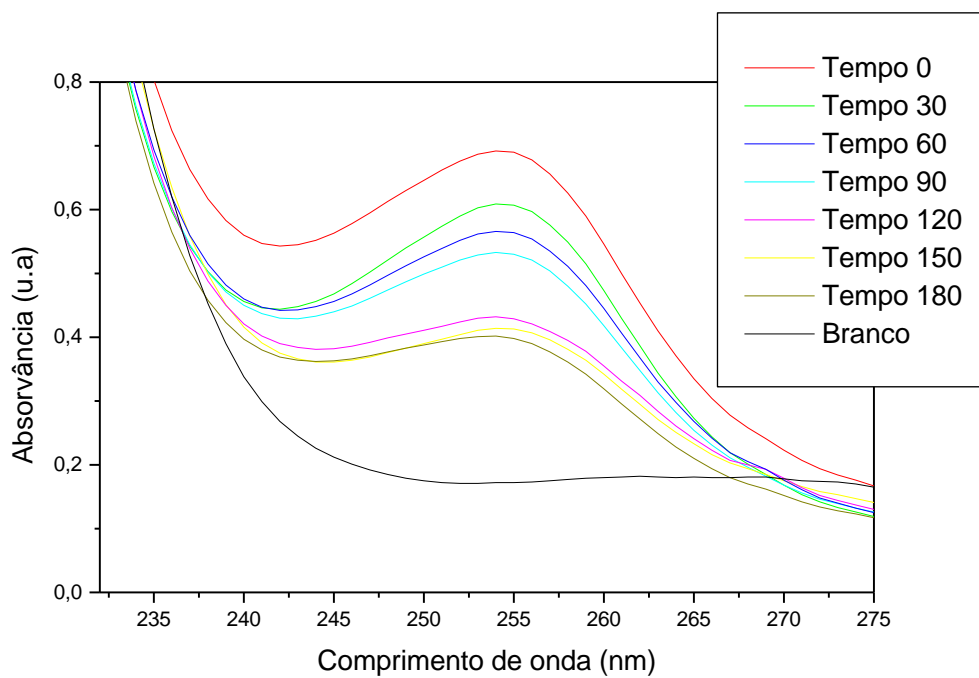
ANEXO A - Espectros de absorção UV-vis



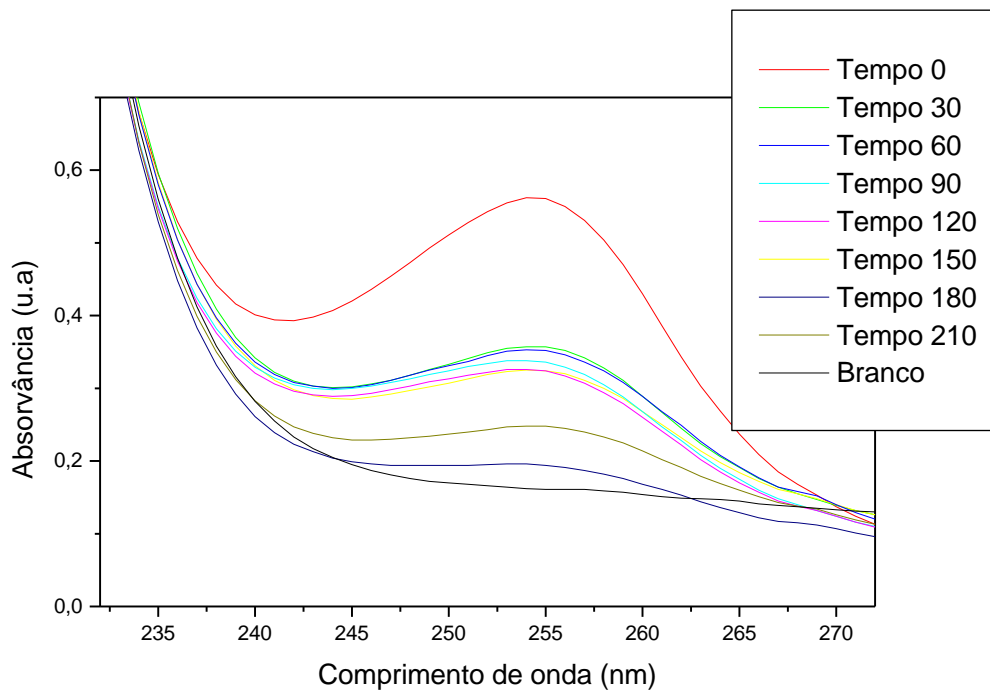
Espectros de absorção UV-vis (destaque da banda com $\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$) da solução de partida e após irradiada ($\lambda > 370 \text{ nm}$) na presença do ZnO/*Tauá*.



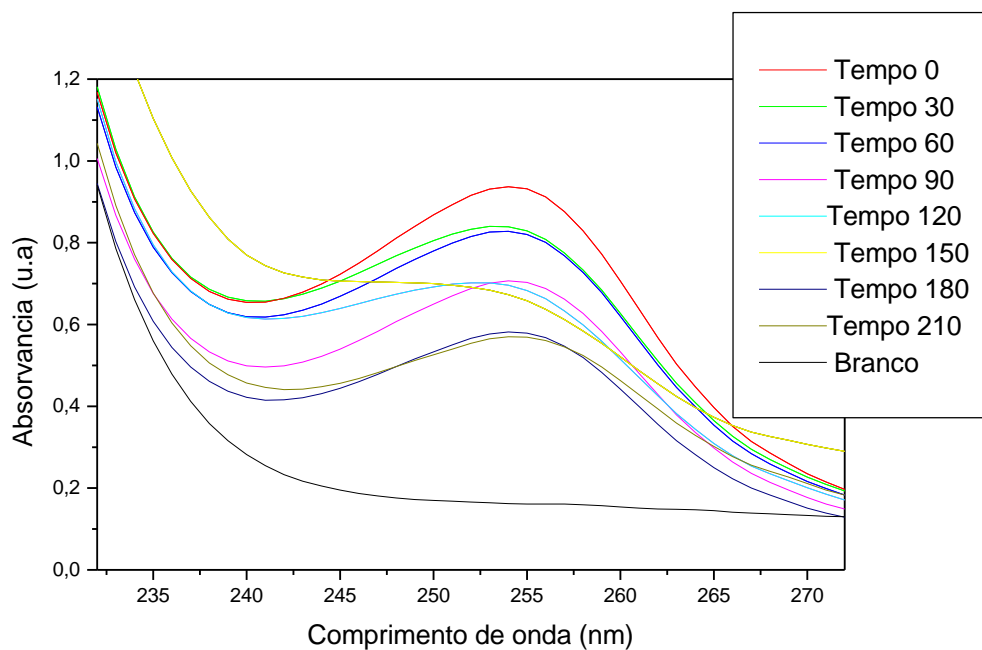
Espectros de absorção UV-vis (destaque da banda com $\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$) da solução de partida e até 180 min no escuro na presença do composto ZnO/Tauá.



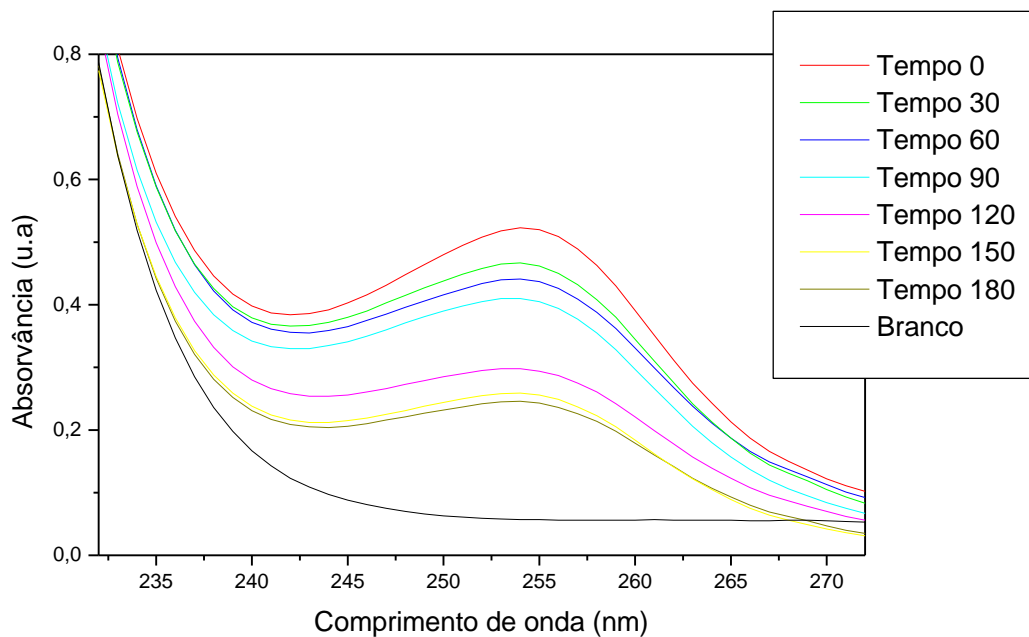
Espectros de absorção UV-vis (destaque da banda com $\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$) da solução de partida e após irradiada ($\lambda > 370 \text{ nm}$) na presença do ZnO.



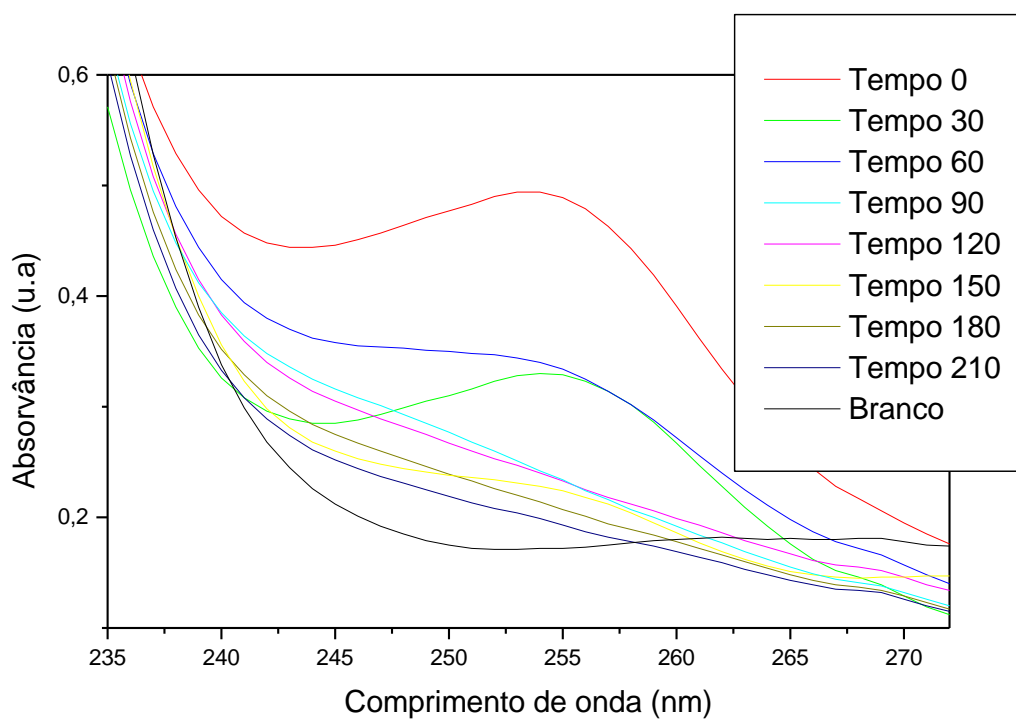
Espectros de absorção UV-vis (destaque da banda com $\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$) da solução de partida e após irradiada ($\lambda > 370 \text{ nm}$) na presença do *Tauá*.



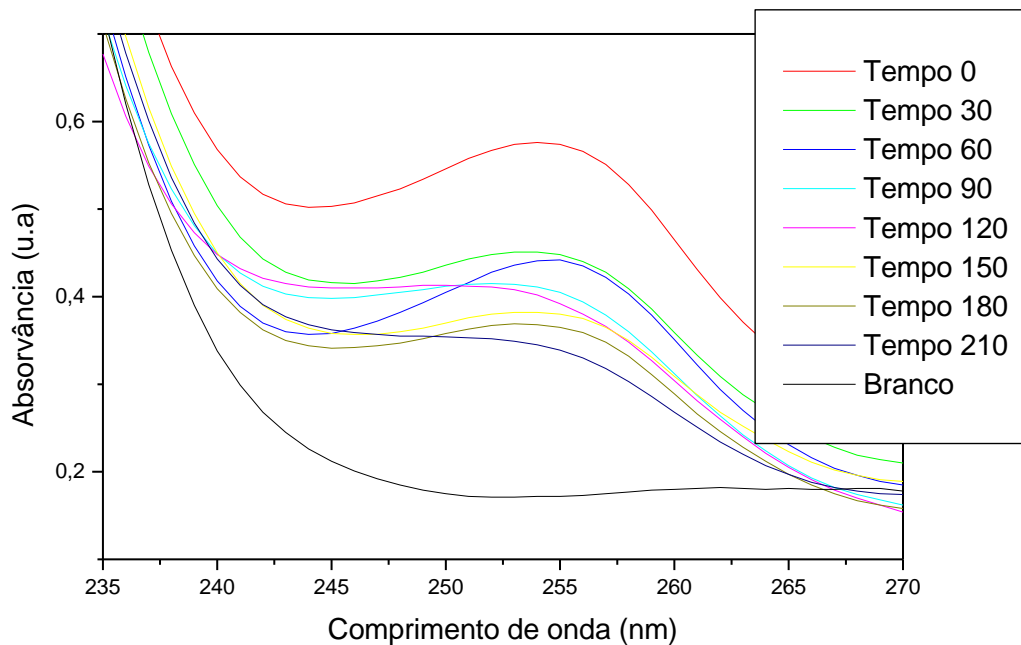
Espectros de absorção UV-vis (destaque da banda com $\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$) da solução de partida e após irradiada ($\lambda > 370 \text{ nm}$) na presença do *Tauá* calcinado.



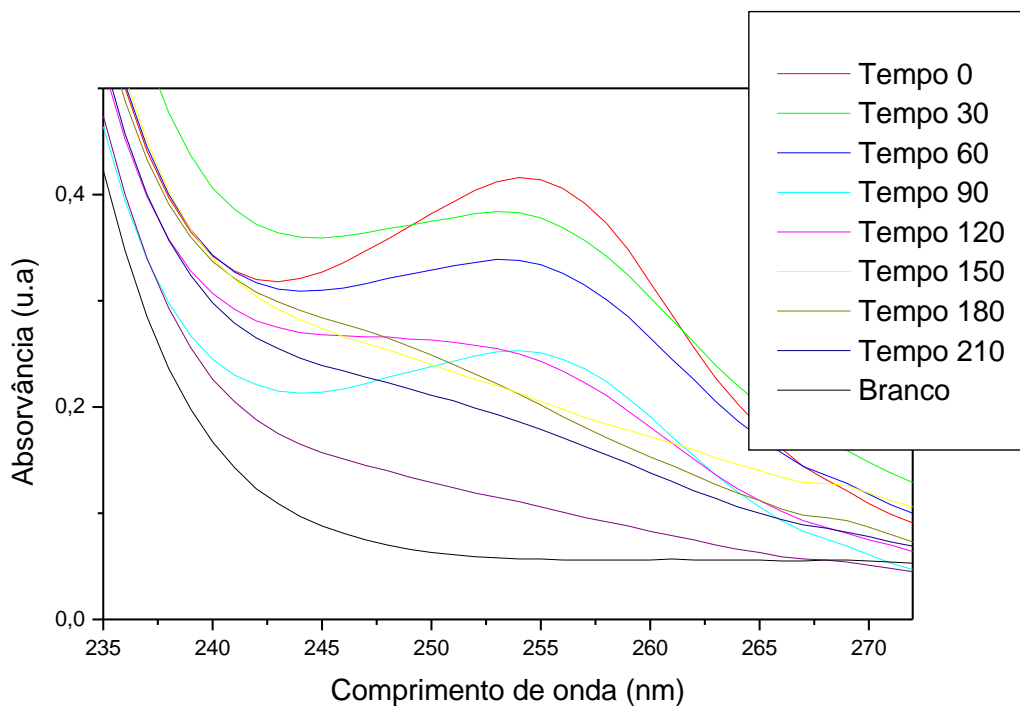
Espectros de absorção UV-vis (destaque da banda com $\lambda_{\text{máx}} = 254$ nm) da solução de partida e após irradiada ($\lambda > 370$ nm) na presença ZnO-N.



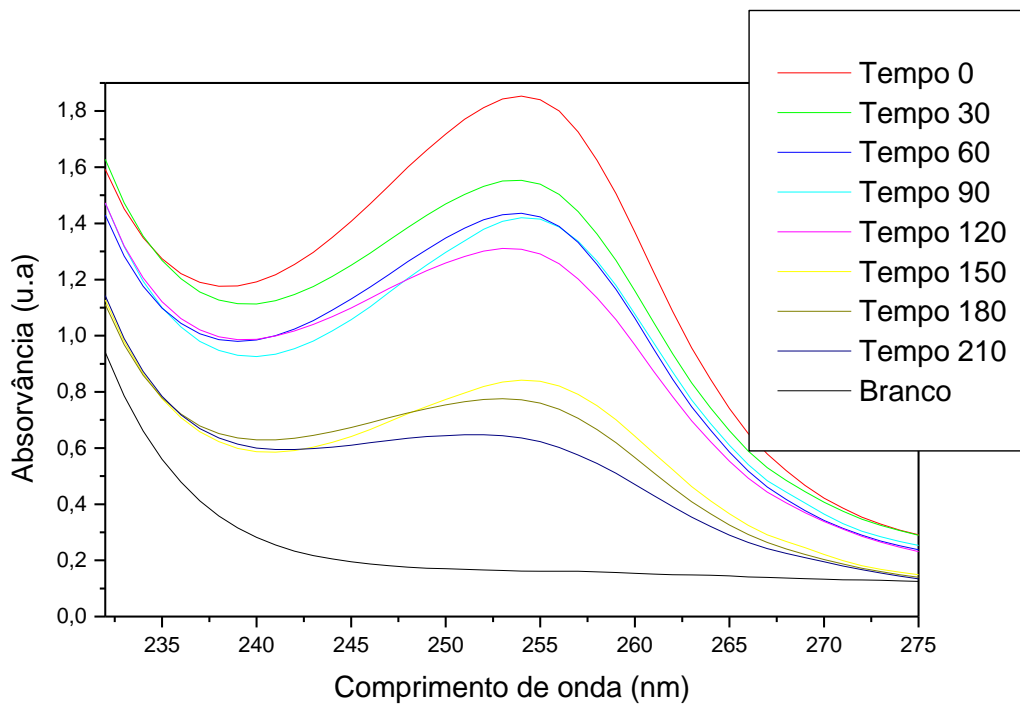
Espectros de absorção UV-vis (destaque da banda com $\lambda_{\text{máx}} = 254$ nm) da solução de partida e após irradiada ($\lambda > 370$ nm) na presença de TiO₂/Tauá.



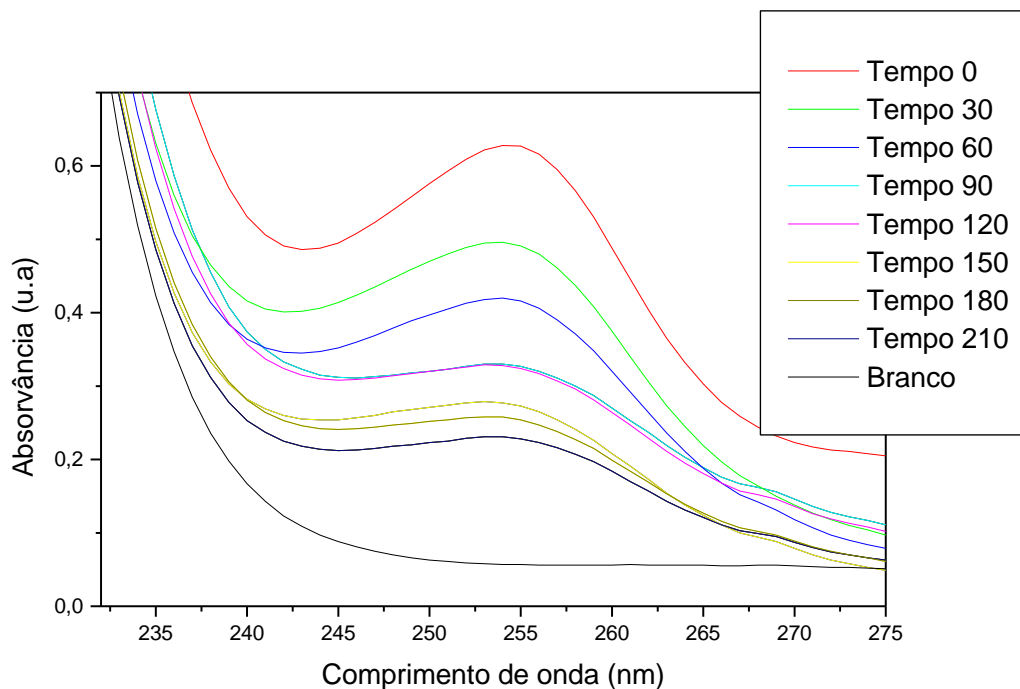
Espectros de absorção UV-vis (destaque da banda com $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 254$ nm) da solução de partida e após irradiada ($\lambda > 370$ nm) na presença de TiO_2 .



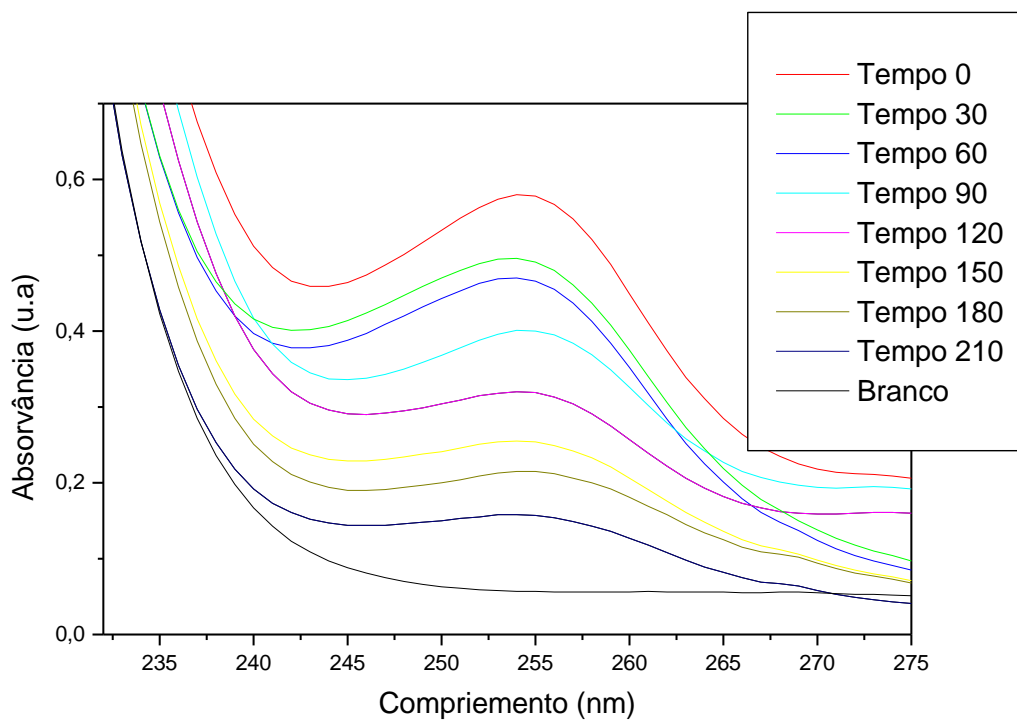
Espectros de absorção UV-vis (destaque da banda com $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 254$ nm) da solução de partida e após irradiada ($\lambda > 370$ nm) na presença de $\text{TiO}_2\text{-N}$.



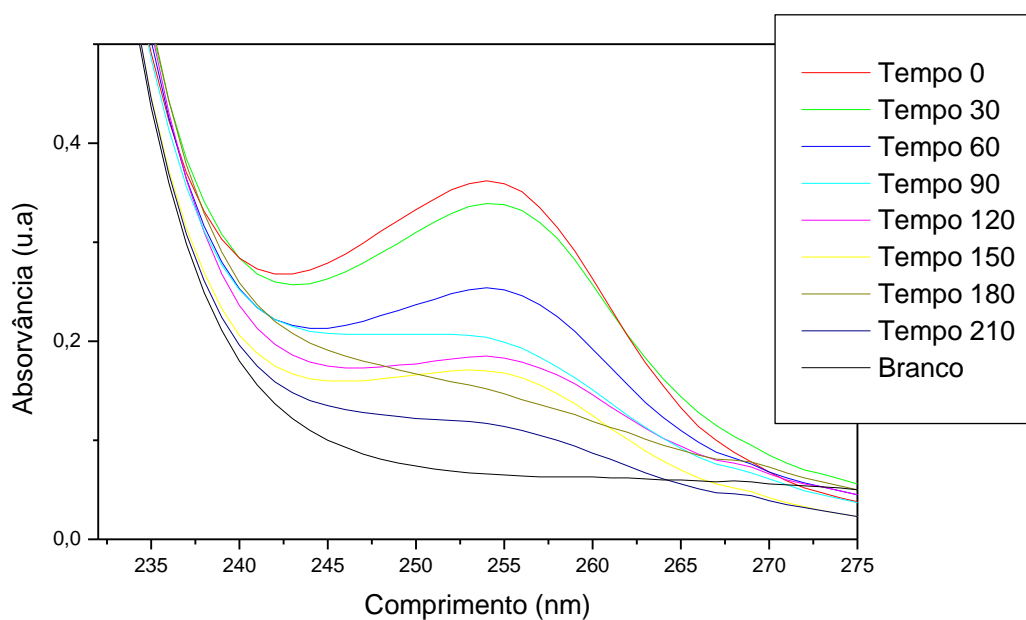
Espectros de absorção UV-vis (destaque da banda com $\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$) da solução de partida e após irradiada ($\lambda > 420 \text{ nm}$) na presença do ZnO/Tauá.



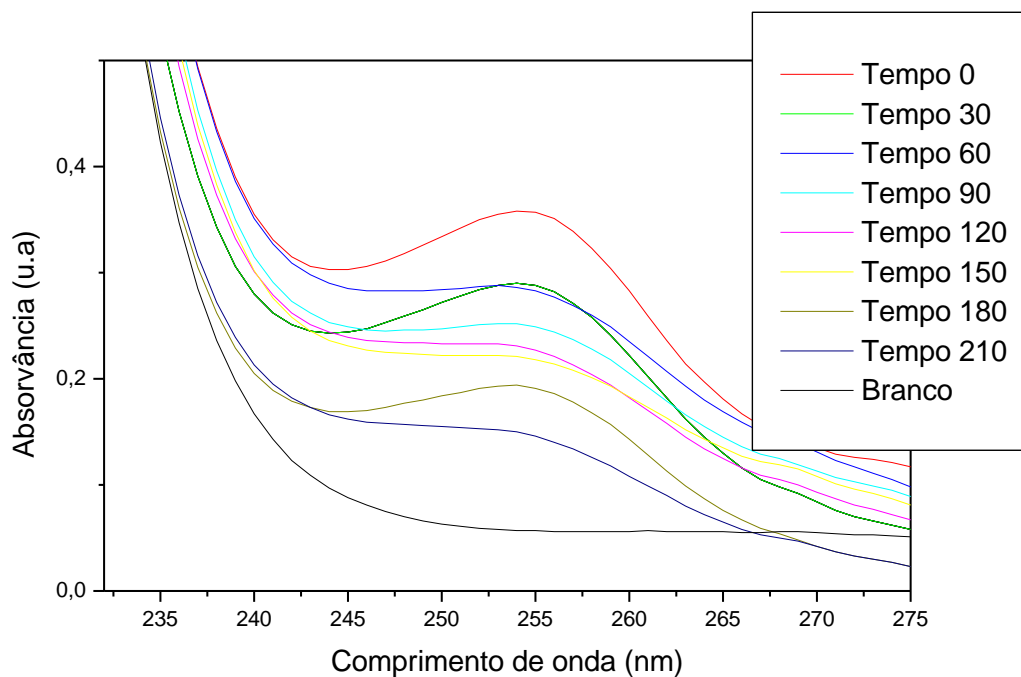
Espectros de absorção UV-vis (destaque da banda com $\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$) da solução de partida e após irradiada ($\lambda > 420 \text{ nm}$) na presença do ZnO.



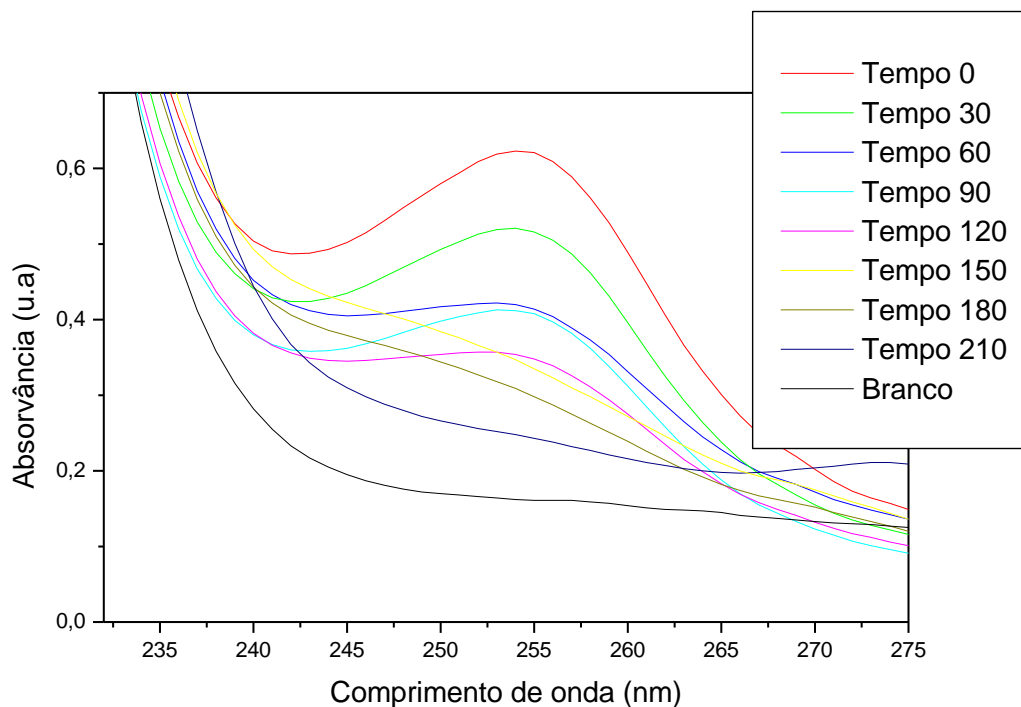
Espectros de absorção UV-vis (destaque da banda com $\lambda_{\text{máx}} = 254$ nm) da solução de partida e após irradiada ($\lambda > 420$ nm) na presença do *Tauá*.



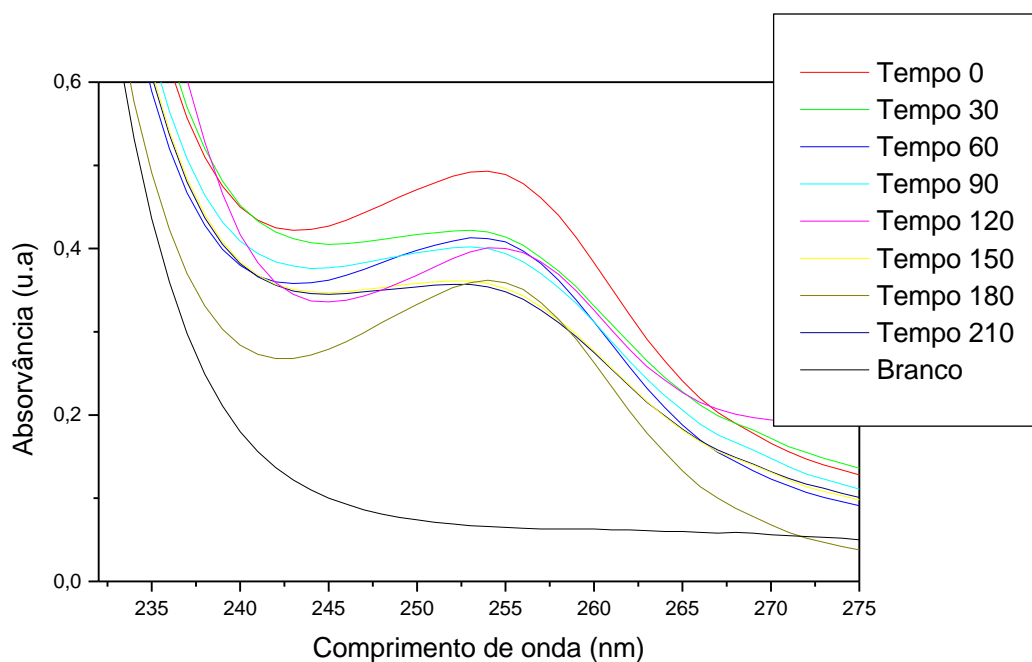
Espectros de absorção UV-vis (destaque da banda com $\lambda_{\text{máx}} = 254$ nm) da solução de partida e após irradiada ($\lambda > 420$ nm) na presença do *Tauá* calcinado.



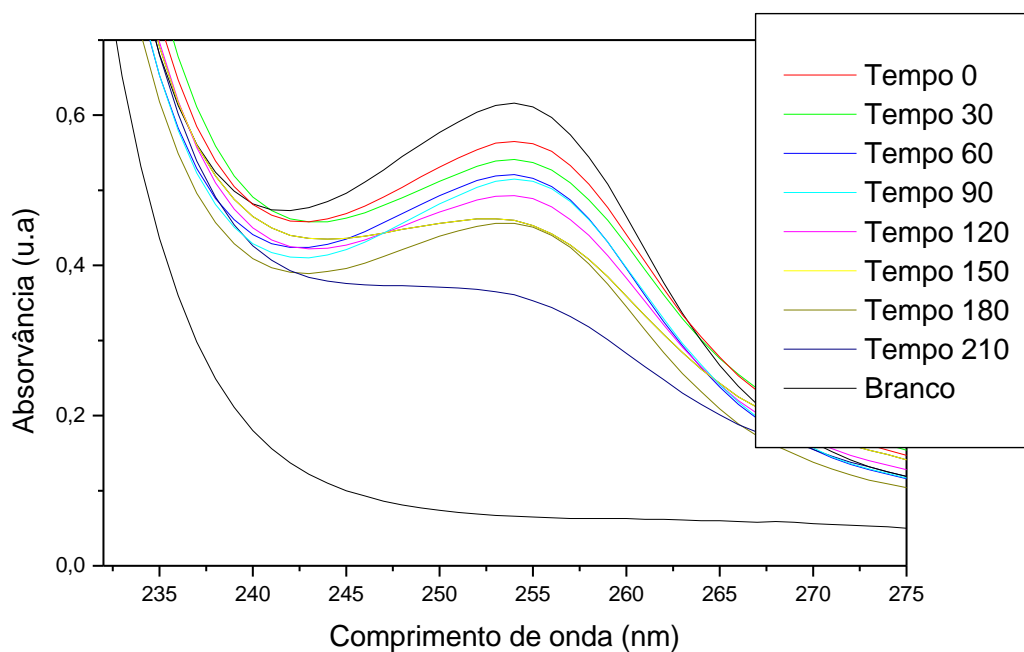
Espectros de absorção UV-vis (destaque da banda com $\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$) da solução de partida e após irradiada ($\lambda > 420 \text{ nm}$) na presença do ZnO-N.



Espectros de absorção UV-vis (destaque da banda com $\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$) da solução de partida e após irradiada ($\lambda > 420 \text{ nm}$) na presença do composto TiO₂/Tauá.



Espectros de absorção UV-vis (destaque da banda com $\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$) da solução de partida e após irradiada ($\lambda > 420 \text{ nm}$) na presença do TiO_2 .



Espectros de absorção UV-vis (destaque da banda com $\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$) da solução de partida e após irradiada ($\lambda > 420 \text{ nm}$) na presença do $\text{TiO}_2\text{-N}$