



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUACAO
IFG CAMPUS GOIÂNIA
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS

Tiago Moreira de Lacerda

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOTUBOS DE TITÂNIO
NA DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA DIURON**

Goiânia, 2016.

**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUACAO
IFG CAMPUS GOIÂNIA
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**

Tiago Moreira de Lacerda

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOTUBOS DE TITÂNIO
NA DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA DIURON**

Programa de Pós-Graduação stricto sensu em Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG (PPG-TPS- IFG) - Dissertação de Mestrado Profissional. Área de Concentração: Tecnologia de Sistemas de Produção Limpa. Linha de Pesquisa: Tecnologia de Redução e Gerenciamento de Resíduos

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Lopes da Costa

Goiânia, 2016.

SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUACAO
IFG CAMPUS GOIÂNIA
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS

Tiago Moreira de Lacerda

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOTUBOS DE TITÂNIO
NA DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA DIURON**

Programa de Pós-Graduação stricto sensu em Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG (PPG-TPS- IFG) - Dissertação de Mestrado Profissional. Área de Concentração: Tecnologia de Sistemas de Produção Limpa. Linha de Pesquisa: Tecnologia de Redução e Gerenciamento de Resíduos

Titulação, Nome, Instituição de origem do presidente da Banca (orientador)

Titulação, Nome, Instituição de origem do 2º membro da Banca (coorientador)

Titulação, Nome, Instituição de origem do 3º membro da Banca Examinadora

Aprovado em: ___/___/___

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe Iraci Moreira de Lacerda, que foi uma pessoa que me inspirou durante toda a minha vida e que ainda me inspira. Um exemplo de mulher guerreira que sempre trabalhou e fez o possível para me dar uma boa educação. Não poupou esforços, correções e nem críticas quando eu tentava seguir por caminhos que não me trariam bons resultados, mas tais correções que me ajudaram a crescer e amadurecer como pessoa.

Também dedico este trabalho a minha esposa Brenda Gomes Carvalho, que além de ser minha companheira nos últimos cinco anos, estando ao meu lado, me apoiando, acreditando na minha capacidade e confiando em mim, ela também foi uma grande colaboradora deste trabalho. Participou em parte da escrita desta dissertação me ajudando muito no tópico sobre Agrotóxicos e me deu o suporte necessário quando às vezes me faltava ânimo para os estudos.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Leonardo Lopes da costa pela orientação, pela amizade e principalmente pela paciência durante o desenvolvimento deste trabalho. Mesmo sendo meu colega de profissão não deixou de fazer as devidas cobranças e correções, mas também me ajudou e me apoiou quando eu estava com uma carga horária de aulas elevada e sempre esteve disposto a tirar qualquer dúvida do trabalho quando eu não tinha mais saída. Muito obrigado meu amigo Leonardo (popstar).

Gostaria de agradecer aos meus colegas e amigos Fernando Schimidt e Lucas Nonato, primeiramente por terem aceitado o convite para participarem da minha banca e pelas contribuições e correções que foram necessárias para uma melhor apresentação deste trabalho.

Gostaria de fazer um agradecimento especial ao meu amigo e colega Fernando Pereira de Sá, primeiramente por ter aceitado fazer parte da minha banca e por ter se disponibilizado a fazer as análises de caracterização do catalisador no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação.

Aos professores Nival Ferreira Guimarães (chefe de departamento) e Paulo Henrique Vasconcelos (coordenador acadêmico) por terem flexibilizado meus horários de aulas para que eu pudesse me dedicar ao mestrado.

Aos colegas Carlos Eduardo cunha e Jhonatha Junio Lopes pela parceria durante as disciplinas do mestrado, pelos trabalhos em grupo e pela contribuição durante estes anos de luta.

TÍTULO: AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOTUBOS DE TITÂNIO NA DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA DIURON.**AUTOR: TIAGO MOREIRA DE LACERDA****ORIENTADOR: LEONARDO LOPES DA COSTA****RESUMO**

A contaminação dos corpos d'água e do solo pela utilização excessiva de agrotóxicos tem sido um grande problema, e os métodos de tratamento da água muitas vezes não são eficazes contra esse tipo de contaminante. Os processos Oxidativos Avançados, em especial a fotocatalise heterogênea, têm sido bastante estudados visando à degradação de contaminantes orgânicos. O objetivo deste trabalho foi a síntese e utilização de nanotubos de TiO_2 na degradação do herbicida Diuron. Nanotubos de TiO_2 foram sintetizados através de uma rota hidrotérmica, que consiste na mistura de uma solução aquosa de NaOH com TiO_2 na fase anatase. O sistema é colocado na autoclave a 170°C por 72h. O produto final foi caracterizado utilizando-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho e difração de Raios-x. Os nanocatalisadores foram utilizados na fotodegradação do herbicida Diuron. Para a degradação do herbicida catalisada pelos nanotubos de TiO_2 a reação foi conduzida durante um intervalo de tempo total de 120 minutos e algumas variáveis foram alteradas com objetivo de se encontrar a melhor condição para a fotocatalise. As variáveis alteradas foram a fonte radiação Ultravioleta, pH do meio e a concentração do fotocatalisador. Neste trabalho foram utilizadas duas lâmpadas de vapor de Mercúrio, sem o bulbo, de 125 e 250 W de potência. O pH do meio foi variado de ácido a básico. A concentração dos nanotubos foi de 1 g L^{-1} e 5 g L^{-1} . As análises mostraram uma queda satisfatória na concentração do contaminante após a fotocatalise. Dentre as condições avaliadas para a degradação do herbicida, a combinação que teve o melhor resultado foi a amostra que estava em meio ácido, com uma concentração de nanotubos em 5 g L^{-1} e utilizando uma lâmpada de 250 W de potência. Contudo os ensaios ecotoxicológicos utilizando sementes de alface (*Lactuca Sativa*) não apresentaram resultados satisfatórios na redução de toxicidade.

PALAVRAS-CHAVE: herbicida, fotocatalise, nanotubos de TiO_2 .

TITLE: EVALUATION OF THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TITANIUM DIOXIDE NANOTUBES IN DEGRADATION OF THE DIURON HERBICIDE

AUTHOR: TIAGO MOREIRA DE LACERDA

ADVISER: LEONARDO LOPES DA COSTA

ABSTRACT

Contamination of water and soil by excessive use of pesticides has been a major problem, and the water treatment methods are often not effective against this type of contaminant. The Advanced Oxidation processes, particularly heterogeneous Photo catalysis, have been extensively studied in order to degradation of organic contaminants. This work aims at the use of TiO₂ nanotubes in Diuron herbicide degradation. TiO₂ nanotubes were synthesized in a hydrothermal route, which consists in mixing an aqueous NaOH solution with TiO₂ in the anatase phase. The system is placed in an autoclave at 170 °C for 72h. The final product was characterized by scanning electronic microscopy (SEM), FTIR and X-ray diffraction. The nanocatalysts were used in the photodegradation of Diuron herbicide. To the degradation of the herbicide catalyzed by TiO₂ nanotubes, the reaction was conducted for a total period of 120 minutes and a few variables have been changed in order to find the best condition for photocatalysis. The variables changed were the source of Ultraviolet radiation, pH of the medium and concentration of the photocatalyst. In this study, we used two Mercury vapor lamps without the bulb, 125 and 250 W of power. The pH of the medium was varied, of acid to basic. The concentration of nanotubes was 1 g L⁻¹ and 5 g L⁻¹. Analyses showed a satisfactory drop in contaminant concentration after the photocatalysis. Among the conditions evaluated for herbicide degradation, the combination that had the best result was that the sample was in an acid medium to a concentration of nanotubes in 5 g L⁻¹ and using a 250 W power lamp. However ecotoxicological assays using lettuce seeds (*Lactuca sativa*) did not show satisfactory results in the reduction of toxicity.

KEYWORDS: herbicide, photocatalysis, TiO₂ nanotubes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura Molecular do Diuron	20
Figura 2	Reações de Degradação por hidrólise do Diuron	21
Figura 3	Transferência de elétrons gerada por radiação UV	23
Figura 4	Formas alotrópicas do TiO ₂	24
Figura 5	Imagens da autoclave utilizada	26
Figura 6	Representação esquemática do fotoreator	29
Figura 7	Microscopia Eletrônica de Varredura: a) TiO ₂ anatase, b) Nanotubos de TiO ₂ sintetizados	33
Figura 8	Espectro de EDS dos nanotubos de TiO ₂	34
Figura 9	Difratograma do TiO ₂ anatase	35
Figura 10	Difratograma de Raios-X da amostra contendo nanotubos de TiO ₂	36
Figura 11	Espectro de Infravermelho para TiO ₂ anatase e nanotubos de TiO ₂	37
Figura 12	Curvas de degradação do Diuron. Nanotubos na concentração de 1 g L ⁻¹ ; pH 2 e 12; potência da lâmpada 125 e 250 W	38
Figura 13	Curvas de degradação do Diuron. Nanotubos na concentração de 5 g L ⁻¹ ; pH 2 e 12; potência da lâmpada 125 e 250 W	39
Figura 14	Estudos 1 e 2	43
Figura 15	Estudo 3 e 4	44
Figura 16	Ensaio Ecotoxicológico com Água Destilada	45
Figura 17	Ensaio Ecotoxicológico com a solução estoque do herbicida	46
Figura 18	Ensaio Ecotoxicológicos com as soluções fotodegradadas 1 e 2	46
Figura 19	Ensaio Ecotoxicológicos com as soluções fotodegradadas 3 e 4	47
Figura 20	Espectro de absorção UV para o Diuron	56
Figura 21	Curva de Calibração	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação Toxicológica dos Agrotóxicos	19
Tabela 2	Definição dos níveis dos fatores para um planejamento fatorial 2^3	30
Tabela 3	Matriz Experimental para a degradação do herbicida Diuron	30
Tabela 4	Parâmetros para os ensaios de toxicidade	32
Tabela 5	Resultados obtidos para um planejamento fatorial 2^3	40
Tabela 6	Efeitos Principais na degradação do Herbicida Diuron	41
Tabela 7	Parâmetros cinéticos para os estudos realizados	42
Tabela 8	Dados de Concentração e Absorbância	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRASCO	Associação Brasileira de Saúde Coletiva
ANA	Agência Nacional de Águas
CAS	Chemical Abstracts Service
DCA	Dicloro Anilina
DOU	Diário Oficial da União
DL-50	Dose Letal 50
DRX	Difração de Raios-X
EDXRS	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
GEOMA	Grupo de Estudos em Solos e Meio Ambiente
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MAPA	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
POAs	Processos Oxidativos Avançados
SiO ₂	Dióxido de Silício (Silica)
TiO ₂	Dióxido de Titânio

SUMÁRIO

1	JUSTIFICATIVA	12
1.1	OBJETIVO GERAL	13
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
2	CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE O TEMA DA PESQUISA	14
2.1	CONTAMINAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS	14
2.2	AGROTÓXICOS	15
2.2.1	TRATAMENTO DE AGROTÓXICOS	16
2.2.2	CLASSIFICAÇÃO	18
2.2.3	DIURON	19
2.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	22
2.4	DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂)	23
3	CAPÍTULO II - DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA	26
3.1	MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1.1	REAGENTES	26
3.1.2	SÍNTESE DOS NANOTUBOS	26
3.1.3	CARACTERIZAÇÃO	27
3.1.3.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	27
3.1.3.2	INFRAVERMELHO	27
3.1.3.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	28
3.1.4	FOTORREATOR	28
3.1.5	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	29
3.1.6	FOTODEGRADAÇÃO	31
3.1.7	ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS	31
3.1.8	CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO	32
3.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
3.2.1	CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR	33
3.2.2	ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	38
3.2.3	CÁLCULO DOS EFEITOS PRINCIPAIS	40
3.2.4	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO	41
3.2.5	ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS	45
4	CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS	48
	REFERÊNCIAS	49
	APÊNDICE A – Espectro de absorção de Radiação Ultravioleta do Diuron	56
	APÊNDICE B – Curva de Calibração	57

1 JUSTIFICATIVA

A poluição ambiental é um problema que tomou proporções mundiais causando danos, muitas vezes irreversíveis. Existem vários tipos de poluição, tais como, a poluição atmosférica, do solo, dos rios e oceanos. A poluição oriunda de resíduos orgânicos deve ser tratada com bastante cuidado devido à toxicidade dos componentes. O uso de fontes de água poluídas e ingestão de alimentos contaminados podem causar problemas sérios à saúde humana devido ao acúmulo de substâncias tóxicas no organismo (MALATO et al., 2009).

O desmatamento, muitas vezes motivado pelo comércio ilegal de madeira, ou pelo cultivo excessivo da monocultura e de pastagens para o gado, traz consequências gravíssimas à fauna e flora, devido a isso, muitas espécies nativas de determinadas regiões estão perdendo seu habitat natural, como por exemplo, os tigres que ao longo da história perderam 93% do seu habitat para a expansão urbana e agricultura (PLATT, 2014). O desmatamento também reduz o volume de chuva, haja vista o que vem ocorrendo no Brasil, em especial na cidade de São Paulo, que tem sofrido com a falta de chuvas e a redução no nível de seus reservatórios de água (G1, 2014).

A água é uma substância imprescindível para sobrevivência do ser humano e seres vivos em geral, bem como, um recurso essencial na agricultura e indústrias como um todo. Se as devidas precauções e ações para reparar os danos causados não forem tomadas, a humanidade sofrerá com problemas piores aos já vividos atualmente.

O mau uso da água também é um problema grave enfrentado hoje em dia. De acordo com a Agência Nacional de Águas, cerca de 60% da água utilizada no Brasil é para suprir a agricultura irrigada, 30% para as indústrias e apenas 10% são utilizados pelas pessoas em suas residências (ANA, 2015). A agricultura, não apenas utiliza uma enorme quantidade de água, mas também causa um grande impacto ambiental quando o assunto são os agrotóxicos. O uso excessivo destes produtos pode contaminar rios, lagos, lençóis freáticos e o solo.

Existem muitos procedimentos utilizados nas estações de tratamento de esgoto (ETE) e nas estações de tratamento de água (ETA) para se tratar resíduos e efluentes, mas a maioria dos processos ainda utilizam técnicas clássicas de separação de misturas, que muitas vezes não são adequadas ou são pouco efetivas na remoção de todas as substâncias existentes na água, como por exemplo, hormônios, esteróis, contaminantes orgânicos e até resíduos de

medicamentos. Tais substâncias podem ser encontradas no meio ambiente em concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} sendo ainda biologicamente ativas, podendo afetar funções do sistema endócrino (BILA; DEZOTTI, 2007).

Dentre as técnicas já utilizadas para o tratamento de contaminantes orgânicos, os processos Oxidativos Avançados (POAs) se destacam devido a sua elevada eficiência na degradação de substratos resistentes (SAKKAS, 2003). A fotocatalise heterogênea é um processo que pode ser utilizado para tratar misturas complexas de contaminantes e em alguns casos pode-se usar a radiação solar como fonte de energia (GÁLVEZ, 1998). O Dióxido de Titânio (TiO_2) na fase anatase é um catalisador (semicondutor) que tem sido utilizado na fotocatalise devido a sua alta fotosensibilidade (BELESSI, 2007).

Diante disso, este trabalho propõe a utilização da técnica de fotocatalise heterogênea, utilizando nanotubos de dióxido de titânio como catalisadores para a degradação do herbicida Diuron. Esta técnica foi utilizada, pois se mostra como uma alternativa viável e inovadora na degradação de substâncias contidas nos agrotóxicos, que podem persistir no meio ambiente durante anos, causando contaminação do solo, da água e também a intoxicação de populações exposta a estes produtos.

1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo avaliar a atividade fotocatalítica de nanotubos de Dióxido de Titânio na fotodegradação do herbicida Diuron, utilizando um fotoreator de baixo custo e avaliando qual a melhor condição de fotodegradação do herbicida.

1.2 OBJETIVO(S) ESPECÍFICO(S)

- Sintetizar e caracterizar nanotubos de TiO_2 para ser utilizado como catalisador;
- Estudar o processo de fotodegradação do herbicida Diuron; caracterizando a cinética de degradação;
- Avaliar a influencia do pH do meio, da concentração do catalisador e da potência da lâmpada utilizada no estudo;
- Realizar ensaios de Ecotoxicidade.

2 CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE O TEMA DA PESQUISA

2.1) CONTAMINAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS

A água é a substância mais abundante no Planeta Terra e principal constituinte dos seres vivos, sendo de fundamental importância para a manutenção da vida. Ela é utilizada em todo mundo de várias formas, como por exemplo, para o abastecimento de água, geração de energia, irrigação, navegação e na agricultura (SPERLING, 1993). Infelizmente nos últimos anos a água vem sendo ameaçada pela poluição e pelo uso indevido, causando prejuízos para a própria humanidade.

Rogers et al. (2006) afirmaram que a crise da água no século XXI é muito mais um problema de gerenciamento do que de fato uma crise real de escassez. Já Gleick (2000) afirma que o problema da água está relacionado a um conjunto de problemas ambientais que são agravados devido a outros problemas relacionados à economia e desenvolvimento social. Tundisi et al. (2008) destacam que os principais problemas relacionados a crise da água são, a intensa urbanização, aumentando a demanda pela água, ampliando com isso a descarga de recursos hídricos contaminados, infraestrutura precária de redes de abastecimento (30% de perdas após o tratamento da água) e falta de ações consistentes pelos órgão responsáveis, na utilização dos recursos hídricos e na sustentabilidade ambiental.

As atividades agrícolas contribuem muito para a contaminação da água. Elas são conhecidas como fontes de poluição não pontual (difusa) de águas superficiais e subterrâneas (LAABS, 2002). A agricultura tem um papel importante para a economia, devido a crescente demanda por alimentos, mas a ocupação desordenada do meio rural e o emprego de tecnologias inadequadas podem provocar inúmeros impactos aos recursos hídricos, refletindo na qualidade das águas superficiais e subterrâneas (PALMA e LOURENCETTI, 2011). Dentro das atividades agrícolas, os agrotóxicos são as substâncias que mais causam danos ambientais. Seu uso intensivo e inadequado tem causado a contaminação do solo e da água trazendo prejuízos à saúde humana e animal (STEFFEN et al., 2011).

Neste sentido os estudos apresentados mostram que a má utilização dos recursos hídricos, e os impactos causados pela atividade agrícola são problemas a serem tratados com extrema atenção. Existe a necessidade de se desenvolver novos métodos tanto para a preven-

ção quanto para a remediação dos danos causados pela atividade humana em especial a atividade agrícola.

2.2) AGROTÓXICOS

Os Agrotóxicos são produtos utilizados na agricultura, com o objetivo que manter o controle das pragas que atacam as plantações. A lei dos agrotóxicos (Lei Federal no 7.802, de 11 de julho de 1989, atualmente regulamentada pelo Decreto 4.074, de 4 de janeiro de 2002), define os agrotóxicos como sendo:

“Os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento”.

Essa definição exclui os fertilizantes e substâncias químicas administradas a animais para estimular crescimento ou modificar comportamento reprodutivo (BRASIL, 2002).

O uso de agrotóxicos tem se intensificado na agricultura ao longo dos últimos anos e o Brasil ocupa uma posição de destaque no que se refere ao uso dessas substâncias. No período de 2009 a 2012 o Brasil ocupou o primeiro lugar no ranking de consumo de agrotóxicos no mundo (ORTIZ, 2012). No Rio Grande do Sul o uso de agrotóxicos chega a quase o dobro da média nacional (CIGANA, 2013).

Cerca de um terço dos alimentos consumidos pelos brasileiros está contaminado por agrotóxicos de acordo com a Associação Brasileira de Saúde Coletiva (Abrasco), em um dossiê lançado no primeiro congresso mundial de nutrição o World Nutrition Rio 2012 (ORTIZ, 2012).

Outra constatação refere-se à existência de uma concentração do mercado de agrotóxicos em determinadas categorias de produtos. Os herbicidas, por exemplo, representaram 45% do total de agrotóxicos comercializados. Os fungicidas respondem por 14% do mercado nacional, os inseticidas 12% e, as demais categorias de agrotóxicos, 29% (ANVISA; UFPR, 2012).

Com relação à utilização dos agrotóxicos em uma lavoura, existem diversas maneiras de aplicar estes produtos. Eles podem ser aplicados diretamente nas plantas ou no solo, por trabalhadores utilizando pulverizadores manuais. Podem ser aplicados por tubulações instaladas na plantação, quem lançam o produto tanto na planta quanto no solo e podem ser aplicados por pulverização aérea, sendo que menos de 10% dos agrotóxicos aplicados por pulverização aérea atingem de fato o alvo (LAABS, 2002; VEIGA, 2006; SCORZA JUNIOR, 2010).

Diante da situação apresentada, os agrotóxicos são substâncias com grande potencial poluente e prejudicial ao meio ambiente, causando a contaminação do solo e da água podendo seguir várias rotas diferentes no meio ambiente, infiltrando no solo e contaminando os lençóis freáticos, sendo necessário o uso de métodos de tratamento e descontaminação que sejam eficientes contra estes contaminantes (SANTOS 2003).

2.2.1) TRATAMENTO DE AGROTÓXICOS

O tratamento convencional utilizado no abastecimento público tem praticamente nenhum efeito com relação à remoção de agrotóxicos. Este tratamento consiste em um processo com vários estágios que envolvem a coagulação e floculação, sedimentação ou flotação, filtração, desinfecção e correção de pH (BOTERO, 2009). Devido a essa limitação algumas associações de técnicas são empregadas visando à remoção deste tipo de contaminante na água, tais como: adição de polímeros, pré-oxidação, adsorção em carvão ativado ou associação destes.

Existem muitas substâncias oxidantes que normalmente são utilizadas no tratamento da água, como por exemplo, Cloro, Dióxido de cloro, Peróxido de Hidrogênio, Ozônio e Permanganato de Potássio. Existem outros sistemas de oxidação que também usam processos físicos, como por exemplo, a degradação fotoquímica através do uso de uma fonte de radiação Ultravioleta e também a associação dessa radiação com o Dióxido de Titânio (UV-TiO₂). Há pouca informação sobre a identidade química dos produtos de transformação gerados como resultado dos processos de pré-oxidação bem como de desinfecção (USEPA, 2011).

Existem procedimentos de tratamento que são baseados na adsorção, cujas vantagens são a versatilidade e acessibilidade, entretanto o material utilizado pode encarecer o processo. O carvão ativado é o material mais popular utilizado como adsorvente no tratamento de água, neste caso, ele pode ser utilizado como adsorvente e também como catalisador ou suporte de catálise. No tratamento de água ele é mais utilizado na adsorção de moléculas orgâ-

nicas que conferem cor, sabor, odor e toxicidade (LETTERMAN, 1999). O carvão ativado é um excelente adsorvente, pois ele possui uma elevada área superficial, na faixa de 500-1500 m² g⁻¹ (PERUZZO, 2003). Ele apresenta forma microcristalina e não grafítica e pode ser preparado a partir de um material carbonáceo poroso (CLAUDINO, 2003). Mesmo sendo um material bastante eficiente e de ampla utilização no tratamento de efluentes o carvão ativado tem uma limitação devido ao seu custo (DEBRASSI et al., 2011; IBRAHIM et al., 2010).

O Grupo de Estudos em Solos e Meio Ambiente (Geoma) tem desenvolvido pesquisas na área de sistemas de produção sustentáveis, avaliando a utilização de diversos resíduos agroindustriais e florestais, como por exemplo, sementes de moringa oleífera, crambe, pinhão manso, cascas de mandioca, castanha do Brasil, castanha de caju e de pinus, visando à utilização desses materiais como biossorventes alternativos e sustentáveis, com o objetivo de remover metais e agrotóxicos de compartimentos ambientais. Alguns estudos publicados mostram que alguns destes coprodutos agroindustriais estão sendo utilizados como biossorventes, tais como, bagaço de cana-de-açúcar para remoção de Chumbo e Cobre (DOS SANTOS et al., 2010; DOS SANTOS et al., 2011), cascas de banana e laranja (ANNADURAI et al., 2002) e farelo de arroz (MONTANHER et al., 2005).

Outra forma de tratamento existente para agrotóxicos é a tríplice lavagem. Ela consiste em três lavagens sequenciais dos vasilhames comerciais que contêm agrotóxicos, dos pulverizadores manuais e dos tanques das aeronaves de pulverização aérea. Após isso é gerado uma solução que usualmente recebe o nome de calda de lavagem.

Existem duas destinações básicas para essa calda de lavagem. A primeira é a utilização da calda de lavagem na própria lavoura, a segunda é a degradação da calda utilizando Ozônio. O processo de ozonização e os componentes para a utilização deste processo foram estudados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), que através da instrução normativa nº 13, de 13 de Maio de 2009 definiu a instalação do que se convencionou chamar de “estação de tratamento de agrotóxicos” nas operações aero agrícolas. O processo consiste na coleta da calda de lavagem em um tanque de decantação, posteriormente a calda é bombeada para outro tanque denominado descontaminador. Nesta parte a calda circula sob forte agitação onde é injetado gás Ozônio que fará a degradação das moléculas dos agrotóxicos. Após o tratamento a calda é transferida para um tanque de contenção e evaporação (CBB, 2009).

Diante do apresentado é possível observar que as alternativas existentes para a descontaminação do meio ambiente, tratamento e degradação de agrotóxicos após o seu uso, são poucas e que os métodos convencionais são pouco ou nada eficientes em se tratando deste

tipo de contaminante. Com isso são necessários cada vez mais estudos sobre o comportamento e danos causados por cada tipo de agrotóxico no meio ambiente ampliando com isso o número de alternativas viáveis e de baixo custo para a descontaminação da água causada por este poluente.

2.2.2) CLASSIFICAÇÃO

Os agrotóxicos vendidos comercialmente podem ser classificados com relação ao tipo de pragas que eles atacam e também podem ser classificados quanto a sua toxicidade. Primeiramente com relação à ação praguicida os agrotóxicos podem ser classificados como:

a) Inseticidas – São substâncias responsáveis por combater insetos. Os inseticidas são também divididos em quatro grupos distintos, de acordo com a sua característica química: Organofosforados, Carbamatos, Organoclorados e Piretróides.

b) Fungicidas – São agrotóxicos que combatem fungos. No mercado há diversos fungicidas disponíveis, mas os principais grupos são: Hexaclorobenzeno, S-Difenilditiofosfato, O-Etil.

c) Herbicidas – São responsáveis por combater ervas daninha. Os principais herbicidas no mercado são: Glifosato, Pentaclorofenol, derivados do ácido fenoxiacético e dinitrofenóis.

As classes de agrotóxicos acima citados, são os mais utilizados no mercado, mas existem outros grupos não menos importantes que são:

- Rodenticidas: Combate a roedores;
- Acaricidas: Combate a Ácaros em geral;
- Nematicidas: Combate a Nematoides;
- Moluscicidas: Combate a moluscos.

A classificação dos agrotóxicos com relação a sua toxicidade para o ser humano é de extrema importância e está relacionada com a dose letal 50 (DL50). A DL50 é uma forma de expressar o grau de toxicidade aguda de um produto químico. Indica a quantidade de ingrediente ativo de uma substância tóxica necessária para matar 50% dos animais testados. Ela é expressa em miligramas por quilograma (mg Kg^{-1}) de massa do animal testado.

A Lei nº 7802, de 11 de julho de 1989, regulamentada pelo Decreto nº 4074, de 04 de janeiro de 2002, publicado no Diário Oficial da União (DOU) de 08 de janeiro de 2002, dispõe que os rótulos deverão conter uma faixa colorida indicativa de sua classificação toxicológica. A tabela 1 a seguir mostra a classificação toxicológica dos Agrotóxicos.

Tabela 1 – Classificação Toxicológica dos Agrotóxicos

Classes	Grupos	DL50 (mg/Kg)	Cor da Faixa
I	Extremamente tóxico	≤ 5	Vermelha
II	Altamente tóxico	5 – 50	Amarela
III	Medianamente tóxico	50 – 500	Azul
IV	Pouco tóxico	50 – 5000	Verde

Fonte: Adaptado; Brasil (2005, 1998).

O conhecimento da classificação dos agrotóxicos é de extrema importância. Primeiramente para que se tenha um diagnóstico preciso em caso de acidente, ou intoxicação e também para que se tenha um uso correto destes produtos, haja vista que muitos produtores rurais usam agrotóxicos sem o mínimo de conhecimento necessário, causando prejuízos à própria saúde e ao meio ambiente.

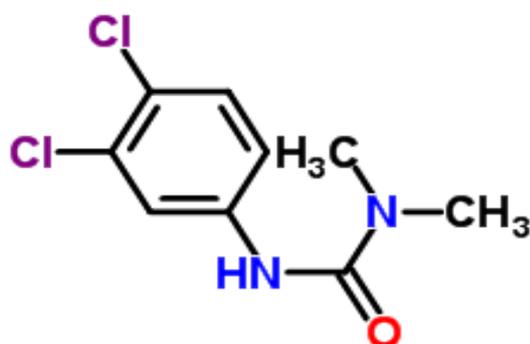
2.2.3) DIURON

O Diuron é um produto largamente utilizado, especialmente no Brasil. Ele é um herbicida sistêmico apresentado sob a forma de pó molhável com eficiência no controle de uma larga faixa de plantas daninhas, tanto em pré como em pós-emergência. Ele é um herbicida pertencente às classes da fenilamida e da feniluréia. Indicado para as culturas de cana-de-açúcar, citros, algodão, abacaxi, videira, cacau, banana, alfafa e seringueira (NORTOX, 2004).

O seu mecanismo de ação se dá através do bloqueio da produção de oxigênio, inibindo a erva daninha de fazer fotossíntese. O princípio ativo do Diuron é o N-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilureia que é altamente tóxico para o ser humano (CLASSE II) persistente no solo e em águas, variando de 1 mês a 1 ano dependendo das condições ambientais (FIELD et al., 2003; OKAMURA et al., 2003).

O Diuron possui um registro na Sociedade Americana de Química (CAS), cujo número é 330-54-1. Ele é um composto cristalino incolor, não iônico, moderadamente solúvel em água (42 mg L⁻¹ a 20° C) e sólido a temperatura ambiente (NORTOX, 2004). A figura 1 abaixo mostra a estrutura molecular do Diuron.

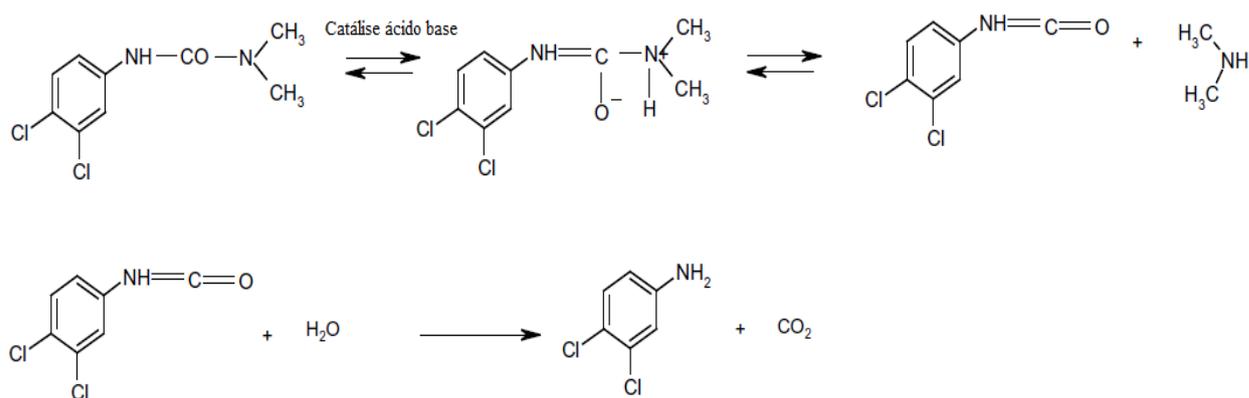
Figura 1 – Estrutura Molecular do Diuron



Fonte: ChemSpider, 2015.

O Diuron pode sofrer degradação de maneira natural. Esta degradação pode se dar de várias formas. Sorensen et al. publicaram em 2003 um estudo mostrando a degradação biótica de herbicidas de Fenil Ureia, através da ação de bactérias. Outra forma de degradação é a abiótica, realizada por íons dispersos no meio. A mais importante degradação deste tipo é a hidrólise. Quando o Diuron sofre uma degradação natural o principal produto produzido é a 3,4 dicloroanilina (3,4 DCA), mas caso essa degradação ocorra em meio neutro a 3,4 DC será o único produto formado. A 3,4 DCA é uma substância que possui uma toxicidade maior que a do próprio Diuron e que também é persistente no solo e na água, podendo causar danos ainda maiores, em outras palavras, a degradação natural do Diuron não é uma boa opção para o meio ambiente. Em 2002 Salvestrini et al. propuseram um mecanismo de hidrólise para o Diuron, com a matéria orgânica e inorgânica presentes no solo, quando em meio aquoso, podendo catalisar a reação de degradação do Diuron fornecendo íons OH^- e H^+ conforme reação apresentada na Figura 2.

Figura 2 – Reações de Degradação por hidrólise do Diuron



Fonte: Salvestrini et al.; 2002

O Diuron é uma substância que causa grandes impactos ao meio ambiente. O total conhecimento sobre os danos causados por ele, tanto a saúde humana quanto a natureza, é de extrema importância para se avaliar quais as melhores alternativas de tratamento ou degradação dessa substância.

Neste sentido estão sendo feitos estudos sobre novos métodos na degradação de agrotóxicos e um deles, que tem se destacado, é a fotocatalise heterogênea. Bernardes et. al. (2011) publicaram um trabalho sobre a utilização de fotocatalise heterogênea, usando catalisadores de Dióxido de Titânio (TiO₂) suportado em Sílica (SiO₂) na degradação do herbicida Diuron. Neste trabalho os pesquisadores utilizaram a sílica como suporte, pois isso conferiu uma maior área superficial ao TiO₂, pelo fato de a sílica ser quimicamente inativa neste tipo de processo e por não absorver radiação ultravioleta. Bernardes et. al. mostraram que o uso de TiO₂ suportado em sílica obteve um resultado melhor na degradação do herbicida Diuron comparado com o catalisador comercial P-25 utilizado no estudo.

Mustafa et. al. (2014) publicaram um trabalho onde é utilizada a energia solar na degradação do Diuron. Foi utilizado um reator parabólico com espelhos que captam a energia solar no foco da parábola. Acoplado a este sistema foi colocado uma solução aquosa contendo Diuron. Os pesquisadores fizeram dois testes, no primeiro foi utilizado apenas o TiO₂ na solução contendo o herbicida. No segundo teste foi utilizado o TiO₂ juntamente com peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Os resultados mostraram que para o primeiro teste a eficiência de degradação foi de 46,65% durante 19 min e para o segundo teste a eficiência foi de 80,65% durante 20,4 min. Porém os pesquisadores não observaram a completa mineralização devido à formação de produtos intermediários e produtos finais que são mais difíceis de degradar.

Diante disso, se faz necessário a utilização de métodos que possam degradar agrotóxicos sem gerar com isso produtos mais nocivos, mas sim que proporcionem a mineralização do contaminante.

2.3) PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Atualmente existe uma demanda crescente por novos métodos que sejam mais eficientes no tratamento de sistemas ambientais. O uso de tratamentos químicos tem apresentado bons resultados na purificação de ar, desinfecção e purificação de água e efluentes industriais (HOFFMANN, 1995). Diante desta necessidade novas técnicas de tratamento vêm sendo estudadas, e uma delas são os Processos Oxidativos Avançados (POA). Os POAs têm se apresentado como um tratamento alternativo de compostos orgânicos recalcitrantes. Eles se baseiam na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que tem alto poder oxidante promovendo a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos (HIRVONEN, 1996; VINODGOPAL, 1998). Existem vários processos capazes de gerar radicais hidroxila, que utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatalise homogênea e heterogênea.

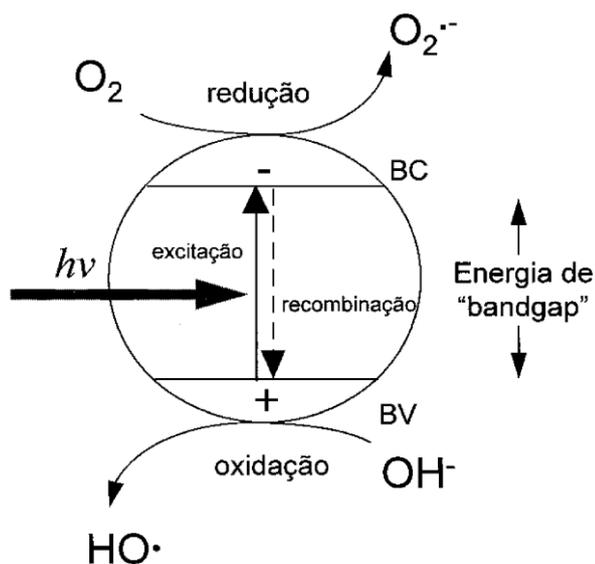
Um POA de extrema importância dentro do contexto das novas alternativas para a degradação de poluentes é a fotocatalise heterogênea, que como o próprio nome já diz é a catalise de uma reação cujo mecanismo ocorre pela ação da luz.

A fotocatalise heterogênea teve início com Fujishima e Honda, quando eles publicaram um trabalho em 1972, cujo objetivo era a transformação da energia solar em energia química, utilizando células fotoeletroquímicas. Ainda em 1972 os dois pesquisadores relataram em seu trabalho a quebra fotolítica da água, aonde eles utilizaram uma célula fotoelétrica com um anodo de Dióxido de Titânio (TiO_2) e um catodo de Platina (Pt) e a reação se deu pela ação da luz de uma lâmpada.

A fotocatalise heterogênea é um processo fotoquímico em que uma espécie semicondutora (fotocatalisador) é exposta a uma fonte de radiação (luz, radiação ultravioleta, etc.), promovendo o semicondutor a um estado eletricamente excitado caracterizado pela geração de um par elétron-lacuna (e^- , h^+). Este estado gera radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que são altamente oxidantes fazendo com que as moléculas dos poluentes adsorvidas à superfície do material sofram oxidação até a sua total mineralização (KUNZ, 2002; COSTA, 2009).

A figura 3 a seguir mostra o esquema de transferência de elétrons gerada por radiação ultravioleta.

Figura 3 – Transferência de elétrons gerada por radiação UV



Fonte: Adaptado; KUNZ, 2002.

A figura mostra a superfície do semicondutor, através do modelo de bandas, onde ocorre a transferência de elétrons. Quando a superfície do material é irradiada por uma fonte de radiação ($h\nu$), o elétron é promovido para a banda de condução (BC). A água adsorvida na superfície do material sofre uma oxidação na banda de valência (BV) gerando radicais hidroxila ($\cdot OH$) que irão degradar as moléculas do contaminante.

A maioria dos fotocatalisadores utilizados são óxidos, sulfetos ou selenetos de metais de transição tais como:

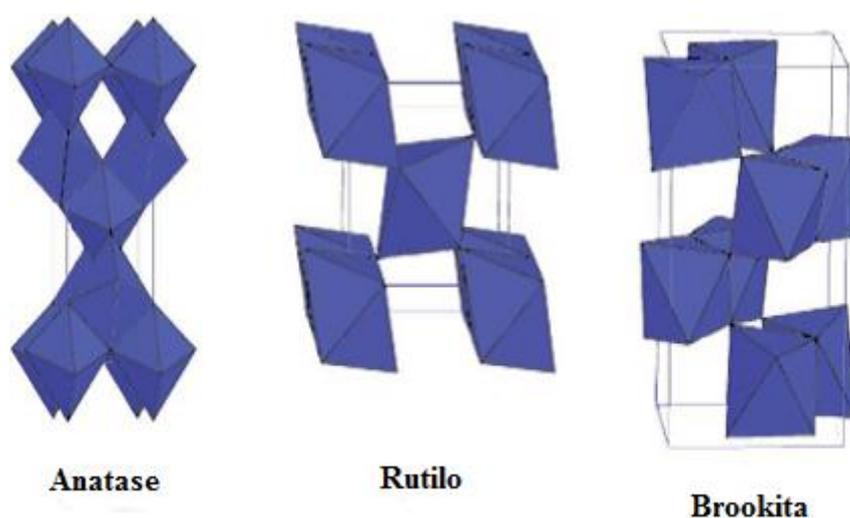
- Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5);
- Óxido de Zinco (ZnO);
- Sulfeto de Zinco (ZnS);
- Seleneto de Zinco ($ZnSe$);
- Sulfeto de Cádmio (CdS);
- Seleneto de Cádmio ($CdSe$);
- Dióxido de Titânio (TiO_2).

Destes fotocatalisadores, o Dióxido de Titânio vem sendo bastante estudado e utilizado, não apenas ele como também os nanotubos de Dióxido de Titânio. Eles apresentam algumas propriedades que os tornam bons fotocatalisadores, sendo utilizados na degradação de diversos contaminantes orgânicos, como por exemplo, corantes têxteis (COSTA, 2009).

2.4) DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO_2)

O Dióxido de Titânio é um sólido de cor branca, insolúvel em água, não volátil e com um elevado ponto de fusão (1830°C) (IQBC, 2004). Ele possui três formas alotrópicas diferentes a anatase, rutilo e a brookite (Figura 4), sendo as duas primeiras as mais comuns. Também é utilizado como pigmento de tintas, em protetores solar, em pomadas e em cremes dentais.

Figura 4 – Formas alotrópicas do TiO_2



Fonte: NOGUEIRA, 2014.

O Dióxido de Titânio, em especial na fase anatase, é um semicondutor muito utilizado em reações de fotocatalise. Ele possui algumas propriedades que o fazem ser bastante estudado para utilização como fotocatalisador, como por exemplo, alta fotosensibilidade, elevada estabilidade química em uma ampla faixa de pH, pode ser utilizado em temperatura e pressão ambientes, custo relativamente baixo e baixa toxicidade (BAHNEMANN, 2004).

Estudos sobre a degradação fotocatalítica de agrotóxicos e poluentes orgânicos utilizando TiO_2 já estão sendo feitos a algum tempo. Bernardes et al publicaram um trabalho em 2011 sobre TiO_2 anatase suportado em sílica (SiO_2), com o objetivo de aumentar a eficiência na degradação fotocatalítica do herbicida Diuron.

Nos últimos anos, matrizes bidimensionais de TiO_2 , com nanotubos de TiO_2 (MOR, et al, 2006a; MACAK, et al., 2007b), tem atraído muita atenção para a aplicação em células fotovoltaicas (LIU; SUBRAMANIA; MISRA, 2009), purificação ambiental (LAI, et al., 2006; MACAK, et al., 2007a), fotólise de água (MOR, et al., 2005), devido à sua estrutura altamente organizada, boa mecânica e estabilidade química, excelente resistência a corrosão e grande área superficial (VARGHESE, et al., 2003; VARGHESE, et al., 2004), por esse fato, muitos grupos tem estudado meios de melhorar a eficiência da absorção de luz por parte dos nanotubos de TiO_2 .

Cardoso (2011) apresentou um trabalho em que foram utilizados eletrodos nanoestruturados de TiO_2 na degradação fotocatalíticas de amins aromáticas. Também em 2011 López e colaboradores publicaram um trabalho onde foram utilizadas películas de TiO_2 nanoestruturado na fotocatalise do p-nitrofenol. Backes e colaboradores (2014) publicaram um trabalho onde foi realizada a degradação de corantes orgânicos através de luz visível utilizando Riboflavina adsorvida na superfície de nanotubos de TiO_2 .

Os estudos publicados mostram que tanto o Dióxido de Titânio (fase anatase) quanto os nanotubos de titânio são bons materiais a serem utilizados na degradação de poluentes orgânicos, tais como corantes. É importante ressaltar que há poucos trabalhos usando Dióxido de Titânio (anatase) na degradação de agrotóxicos (BERNARDES et al. 2011; MUSTAFA, 2014) e que não há estudos usando nanotubos de TiO_2 na degradação de agrotóxicos, podendo assim se tornar uma alternativa inovadora e de baixo custo na degradação de agrotóxicos, diminuindo com isso os impactos ambientais causados pelo uso indevido dessas substâncias.

3 CAPÍTULO II – DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA

3.1) MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1) REAGENTES

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: TiO_2 anatase (Acros), substância padrão do herbicida Diuron (Aldrich), Hidróxido de Sódio (NaOH) P.A (Vetec), Ácido Clorídrico (HCl) P.A (Vetec). Todos os reagentes foram utilizados sem prévia purificação.

3.1.2) SÍNTESE DOS NANOTUBOS

A síntese dos nanotubos de TiO_2 foi feita através do método hidrotermal descrito por Kasuga em 1999. Foram colocados 4g de TiO_2 em pó na fase anatase e 50 mL de uma solução de NaOH 10 mol L^{-1} em uma autoclave que consiste em um frasco de teflon e um frasco de aço vedado (figura 5), com o objetivo de se aumentar a pressão. O sistema foi colocado em uma estufa (Biopar) e aquecido a uma temperatura de 170°C por 72h. Em seguida, após o sistema atingir a temperatura ambiente o produto foi lavado com água e filtrado a vácuo. Ao produto final foi adicionado 500 mL de uma solução aquosa de HCl com um pH igual a 2 sob agitação durante 4 horas. O pó resultante contendo os nanotubos foi seco a temperatura ambiente.

Figura 5 – Imagens da autoclave utilizada



Fonte: Própria

3.1.3) CARACTERIZAÇÃO

3.1.3.1) MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV)

A amostra, em pó, do nanotubo de TiO_2 , foi diluída em álcool isopropílico e levada ao ultrassom por 1h. A solução foi gotejada sobre uma lamínula de vidro, e deixada para secar a temperatura ambiente. Utilizou-se fita adesiva de carbono para fixar a lamínula em porta amostra de alumínio. A amostra foi recoberta com material condutor de modo a torna-la adequada à análise ao MEV. As imagens foram realizadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV-W) JSM-IT300 da JEOL, no modo SE (Secondary Electrons). A análise composicional foi realizada pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDXRS). Utilizou-se um detector de raios X, X-Max^N da Oxford Instruments, acoplado ao MEV.

As análises de EDS foram realizadas por pontuais, onde o feixe de elétrons incide sobre a amostra em um ponto selecionado, gerando um espectro de raios X das energias características dos elementos químicos presentes.

A análise de microscopia foi realizada no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI).

3.1.3.2) INFRAVERMELHO

A análise espectroscópica vibracional na região do infravermelho foi feita utilizando um espectrofotômetro Frontier Perkin Elmer, cuja faixa de análise foi entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com 24 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Uma pequena quantidade da amostra, em pó, foi macerada e colocada no acessório UATR para que a análise fosse feita. Essa técnica fornece dados a respeito da estrutura do material analisado.

Primeiramente foi feita a análise do TiO_2 na fase anatase, em seguida foi feita a análise dos nanotubos de TiO_2 , cujo objetivo foi o de analisar as diferenças na estrutura dos dois materiais e fazer uma comparação entre cada um.

A análise de Infravermelho foi realizada no laboratório de Bromatologia no Instituto Federal de Goiás no campus Inhumas.

3.1.3.3) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Discover. Utilizou-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador Johansson para $K\alpha_1$ operando em 40 KV e 40 mA. Utilizou-se a configuração Bragg-Brentano θ - 2θ , com detector unidimensional Lynxeye®, no intervalo em 2θ de 2° a 80° , com passo de $0,005^\circ$. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante a medida para minimizar os efeitos de orientação preferencial.

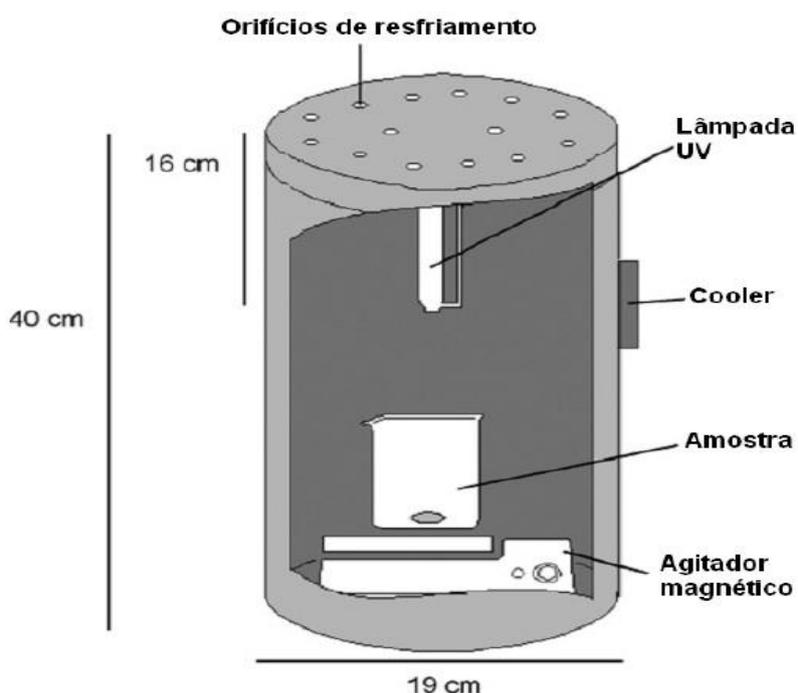
A análise de Raios-X foi realizada no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI).

3.1.4) FOTOREATOR

O fotoreator é um instrumento utilizado para a realização dos ensaios fotocatalíticos. Ele é constituído de um tubo cilíndrico feito em aço de 40 cm de altura e 19 cm de diâmetro (figura 6). A lâmpada de vapor de Mercúrio sem o bulbo (125 W ou 250 W) é afixada na parte superior do tubo cilíndrico. Alguns orifícios foram feitos na parte superior do tubo para facilitar a saída do ar quente de dentro do fotoreator e na lateral do tubo foi instalado um cooler de 12 V também com o intuito de resfriar a parte interna do fotoreator. Este tubo cilíndrico evita que haja muita perda de radiação ultravioleta para o meio externo, obviamente que haverá um pouco devido aos orifícios de resfriamento.

Na base do corpo cilíndrico é colocado um pequeno agitador magnético e um Becker contendo a amostra. O objetivo do agitador é fazer com que a solução a ser fotodegradada fique sempre homogênea e também que haja a movimentação do catalisador na solução favorecendo com isso a reação.

Figura 6 – Representação esquemática do fotoreator



Fonte: COSTA; 2009.

3.1.5) PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A técnica de planejamento experimental foi uma ferramenta muito importante utilizada para orientar os estudos e experimentos deste trabalho. Esta técnica avalia a influência de algumas variáveis, também denominadas de fatores, no estudo da atividade fotocatalítica dos nanotubos de TiO_2 na fotodegradação do herbicida Diuron. Os fatores são as variáveis que podem ser controladas e os resultados são variáveis de saída do sistema a serem avaliadas (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Os fatores pH do meio, concentração do nanotubo na solução e potência da lâmpada foram os fatores controlados pelo experimentador neste estudo. Tais fatores caracterizam um planejamento fatorial 2^3 . Com isso serão gerados oito resultados como variáveis de saída do sistema. Resultados estes que serão analisados com o objetivo de se avaliar a melhor condição para a fotodegradação do herbicida Diuron.

Os fatores são denominados como altos, cuja notação é (+) e baixos cuja notação é (-). As tabelas 2 e 3 a seguir mostram respectivamente, os níveis dos fatores para o planejamento fatorial 2^3 e a matriz experimental para a degradação do herbicida Diuron.

Tabela 2 – Definição dos níveis dos fatores para um planejamento fatorial 2^3

Fatores	(-)	(+)
1: pH do meio	2	12
2: Concentração do nanotubo (g L^{-1})	1	5
3: Potência da lâmpada (W)	125	250

Tabela 3 – Matriz Experimental para a degradação do herbicida Diuron

Ensaio	C_0	pH	Potência	Resultados
1	-	-	-	y1
2	+	-	-	y2
3	-	+	-	y3
4	+	+	-	y4
5	-	-	+	y5
6	+	-	+	y6
7	-	+	+	y7
8	+	+	+	y8

Fonte: NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010

Também foram feitos os cálculos dos efeitos que cada variável tem para o resultado final. As Equações 3.1, 3.2 e 3.3 (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010) descrevem como foram feitos os cálculos, tendo como base a matriz experimental mostrada na Tabela 3.

$$EP_{(C_0)} = (y1+y3+y5+y7)/4 - (y2+y4+y6+y8)/4 \quad (3.1)$$

$$EP_{(pH)} = (y1+y2+y5+y6)/4 - (y3+y4+y7+y8)/4 \quad (3.2)$$

$$EP_{(Pot.)} = (y1+y2+y3+y4)/4 - (y5+y6+y7+y8)/4 \quad (3.3)$$

3.1.6 FOTODEGRADAÇÃO

A fotodegradação do herbicida Diuron foi feita utilizando os nanotubos de TiO_2 . Primeiramente foi preparada 1 Litro de uma solução estoque do herbicida, a uma concentração de 10^{-6} mol L^{-1} . Foi retirada uma alíquota de 100 mL da solução estoque e ela foi adicionado o pó contendo os nanotubos de TiO_2 , sob constante agitação. O sistema foi colocado em um fotoreator para a realização do experimento fotocatalítico. O tempo de reação foi de 120 minutos e durante o processo de fotodegradação foram retiradas alíquotas em intervalos de tempo de: 0, 3, 6, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 minutos. Foi utilizada uma lâmpada de vapor de Mercúrio sem o bulbo. As variáveis pH do meio, concentração do nanotubo e potência da lâmpada foram alteradas seguindo o planejamento experimental, cujo objetivo foi o de encontrar resultados combinados para que seja possível avaliar qual a melhor condição de fotocatalise. Utilizando o espectrofotômetro UV/Vis FEMTO 800XI foram feitas as leituras de absorvância das alíquotas coletadas, com isso foi possível determinar a cinética de degradação do herbicida. O comprimento de onda em que foram feitas as análises foi de 246 nm que, de acordo com a literatura, é o comprimento de onda de maior absorvância para o Diuron. Foi feito uma análise de ultravioleta para o Diuron que está apresentada no Apêndice A.

3.1.7 ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS

Para avaliar a toxicidade das soluções fotodegradadas e da solução estoque contendo o agrotóxico, foram realizados ensaios ecotoxicológicos, utilizando sementes de alface (*Lactuca sativa*) da marca Feltrin Sementes, através do método de germinação das sementes e alongamento de raízes, método utilizado na avaliação da toxicidade de soluções fotodegradadas (PINTO, 2013; SOBRERO e RONCO, 2004).

Para a realização dos ensaios, foi necessária a lavagem das sementes com água destilada e em seguida as mesmas foram colocadas em placas de petri. Foram utilizadas dez sementes por ensaio. Primeiramente foram feitos dois ensaios, um contendo apenas água destilada e o outro contendo a solução estoque do herbicida a uma concentração de 10^{-6} mol L^{-1} . Os demais ensaios foram feitos com as soluções fotodegradadas que foram divididas em quatro para se avaliar os possíveis resultados. Os parâmetros que foram alterados estão descritos na tabela 4 a seguir.

Tabela 4 – Parâmetros para os ensaios de toxicidade

Solução	Concentração dos Nanotubos (g L ⁻¹)	Potência da Lâmpada (W)
1	1	125
2	5	125
3	1	250
4	5	250

Todas as amostras incluindo a solução-teste com água destilada foram mantidas por sete dias em uma incubadora a 24 ± 1 °C protegido da luz.

Findado o período, foi feita a contagem de quantas sementes haviam germinado para posteriormente fazer a medição do hipocótilo (segmento entre o cotilédone e a raiz) com o auxílio de um paquímetro.

De posse dos registros realizados, foi determinado o índice de germinação (IG), expresso em porcentagem, de acordo com a equação 3.7 a seguir:

$$IG(\%) = (Ga \times La) / (Gc \times Lc) \times 100 \quad (3.4)$$

Onde se tem que Ga é o número de sementes que germinaram com a solução da amostra, La é o comprimento médio em mm do hipocótilo nas amostras, Gc é o número de sementes que germinaram no controle e Lc é o comprimento médio em mm do hipocótilo no grupo controle.

3.1.8) CINÉTICA DE FOTODEGRADAÇÃO

A cinética de fotodegradação avalia de forma quantitativa a velocidade de degradação das soluções contendo os nanotubos de TiO₂ e o Herbicida. Como alguns processos ocorrem de maneira mais rápida do que outros, se faz necessário um estudo da cinética das reações. A cinética de redução de compostos orgânicos em soluções aquosas pode ser de primeira ordem ou ordem zero, dependendo apenas de sua concentração (SILVA et al., 2008). A cinética será de ordem zero se houver linearidade do gráfico da concentração em função do tempo e de primeira ordem se o logaritmo da concentração diminuir linearmente com o tempo, conforme Equação 3.5.

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = k_1 t \quad (3.5)$$

Onde C_t é a concentração do herbicida em mol L⁻¹ em um determinado tempo de amostragem, C_0 é a concentração inicial do herbicida, t é o tempo em minutos e k_1 é a constante de velocidade de primeira ordem para o presente estudo.

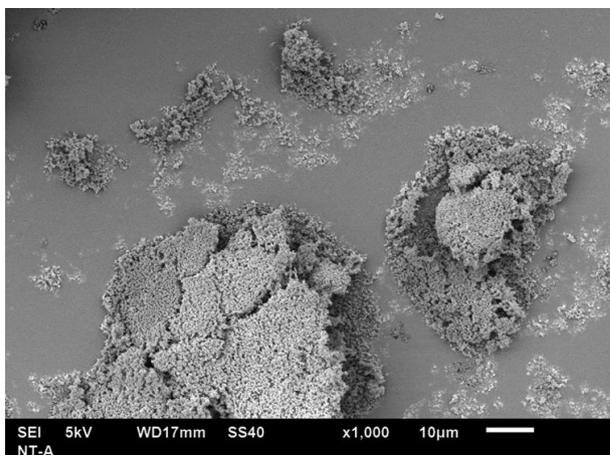
3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1) CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

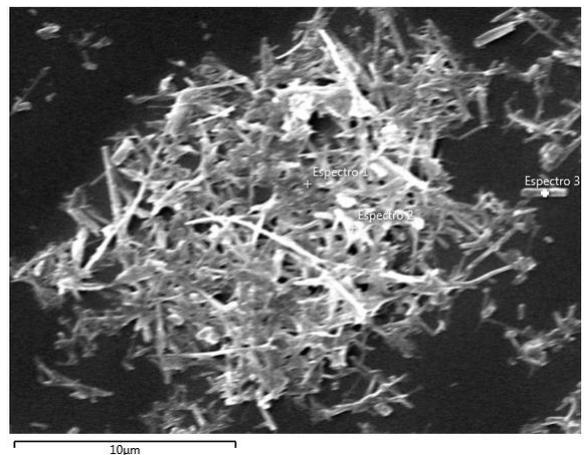
A caracterização do fotocatalisador se deu utilizando três técnicas, a microscopia eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX), análise espectroscópica vibracional na região do infravermelho e análises de EDXRS.

A Figura 7 a seguir mostra as imagens de microscopia eletrônica de Varredura para o Dióxido de Titânio comercial (Acros) na fase anatase e para os nanotubos de TiO₂ que foram sintetizados.

Figura 7 – Microscopia Eletrônica de Varredura: a) TiO₂ anatase, b) Nanotubos de TiO₂ sintetizados



a) Fonte: COSTA; 2009.

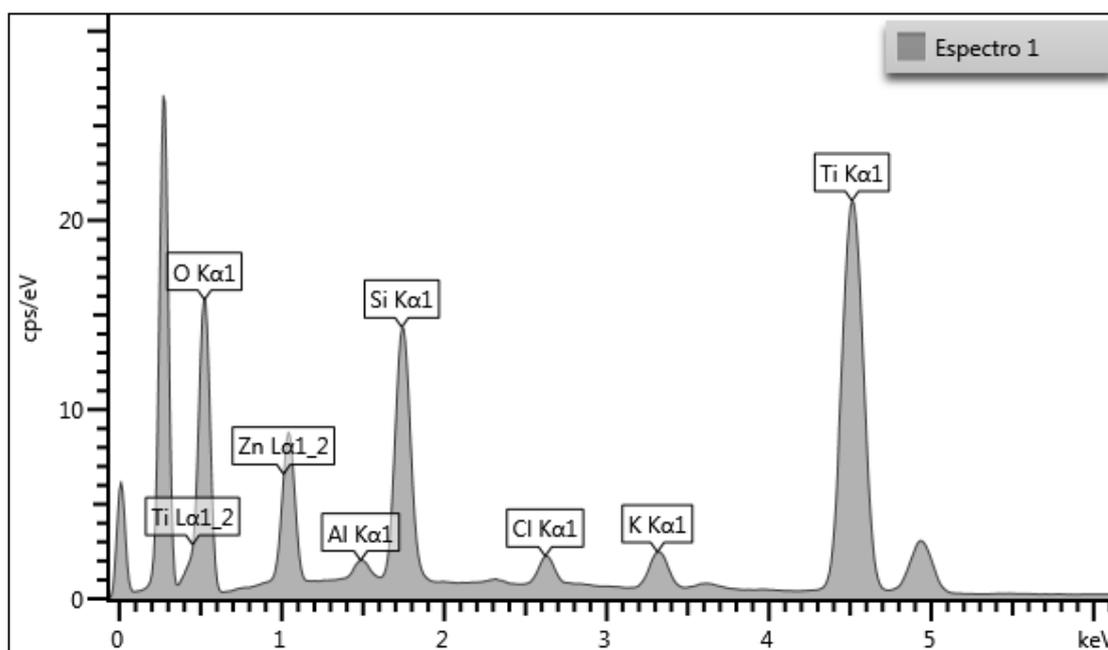


b) Fonte: CRTI; 2015

Na figura 7a o produto analisado apresenta morfologia semelhante a pequenos grãos com alguns aglomerados porosos. Na figura 7b é possível observar que a síntese para a obtenção de nanotubos foi bem sucedida. Na imagem é possível observar estruturas lineares, semelhantes a agulhas, o que é um indicativo da formação dos nanotubos de titânio. Também é possível observar que mesmo tendo ocorrido à formação dos nanotubos eles ficaram muito condensados e em algumas partes da figura é possível observar que houve uma coalescência ou até uma possível sinterização do material. Isso pode ter ocorrido durante a síntese do catalisador que devido ao aumento de temperatura e pressão dentro da autoclave os nanotubos formados podem ter se condensados uns aos outros.

A figura 8 apresenta o espectro de EDXRS da amostra de nanotubo analisada.

Figura 8 – Espectro de EDXRS dos nanotubos de TiO_2



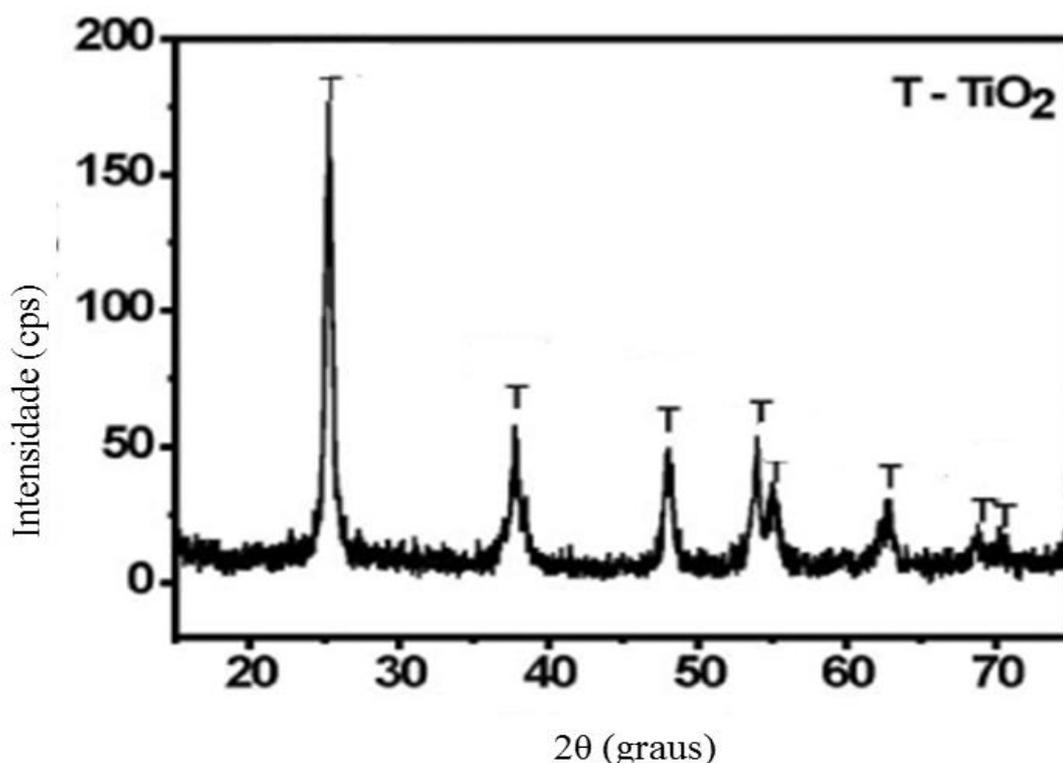
Fonte: Crti, 2015.

As análises de EDS geram um espectro de raios-X das energias características dos elementos químicos presentes na amostra. A figura mostra dois picos muito intensos nos intervalos de 0 a 1 KeV e 4 a 5 KeV, indicando a presença do Titânio na amostra. O espectro mostra a presença do elemento químico Oxigênio, indicando que há presença do Dióxido de Titânio. O espectro também mostra os elementos Zinco (Zn), Alumínio (Al), Cloro (Cl), Potássio (K) em pequena quantidade, mas apresenta um pico intenso entre 1,5 e 2 KeV, mos-

trando a presença de uma quantidade considerável de Silício (Si). Como a síntese dos nanotubos de TiO_2 foi realizada a partir de um reagente analítico comercial, o TiO_2 anatase da Acros, este por sua vez poderia conter o Silício como impureza do produto, o que indica a presença do mesmo na estrutura do catalisador.

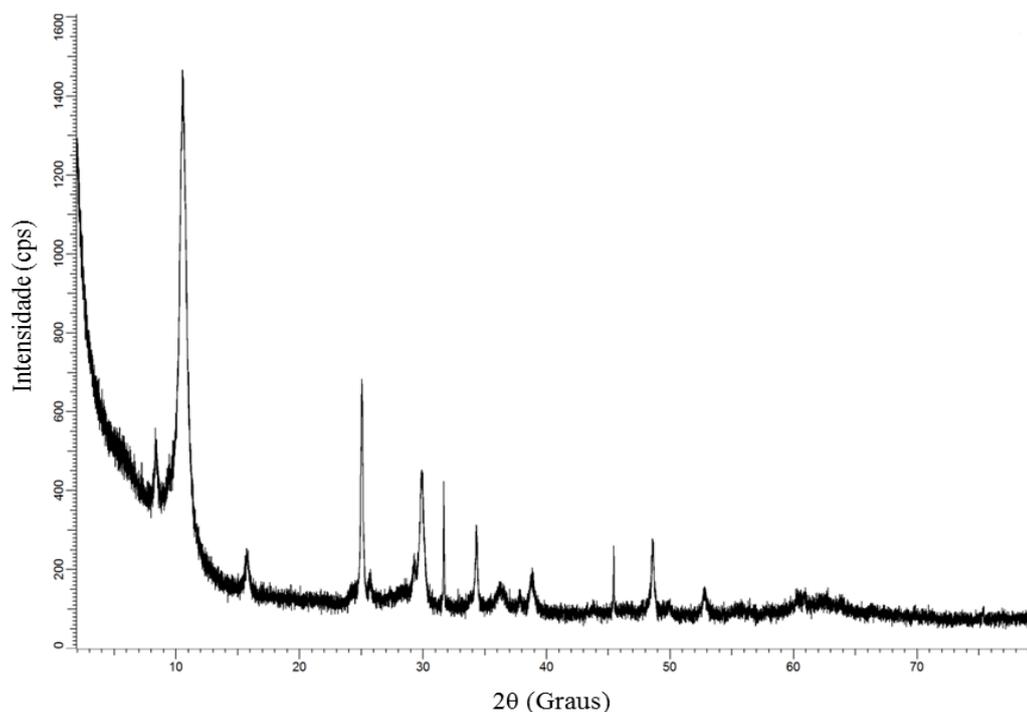
Nas Figuras 9 e 10 a seguir, são apresentados respectivamente os Difratomogramas de Raios-X do TiO_2 anatase e da amostra de nanotubo analisada.

Figura 9 – Difrátograma do TiO_2 anatase



Fonte: COSTA et. al., 2006.

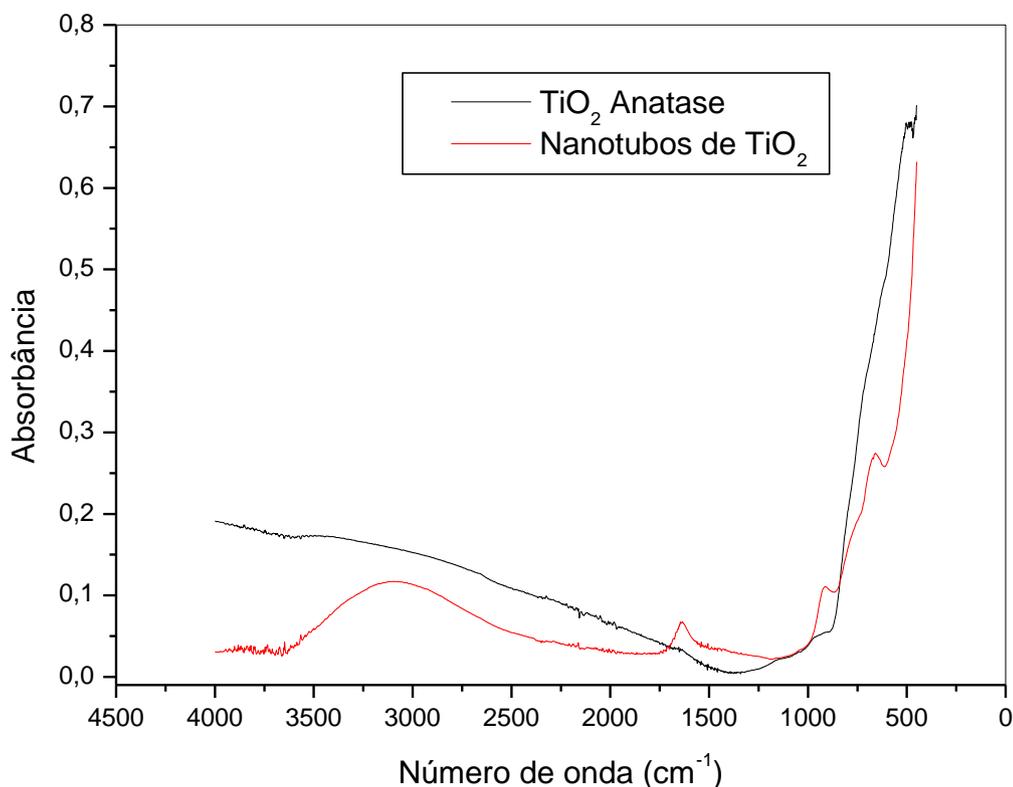
A figura acima mostra o Difrátograma de Raios X para o TiO_2 anatase, que apresenta planos de difração em $2\theta = 25, 39, 48, 54, 55, 63, 69$ e 70° . Estes planos de difração estão relacionados à fase anatase do produto, o que está de acordo com o padrão JCPDS (89-4921). Também é possível observar que os picos de difração mostraram considerável alargamento, indicando, assim, a característica nanométrica das partículas do pó de TiO_2 (COSTA et. al. 2006).

Figura 10 – Difratoograma de Raios-X da amostra contendo nanotubos de TiO_2 

Fonte: CRTI, 2015

Os nanotubos de TiO_2 apresentam planos de difração em $2\theta = 25$ e 49° . Um pico em $2\theta = 45^\circ$ é observado e o mesmo pode ser relacionado com uma fase de rutila. Já a formação dos nanotubos está relacionado à presença da composição $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ denominada titanato, e este fato pode ser observado pelos picos que foram formados em $2\theta = 10$ e 31° . Tais dados indicam a formação de nanotubos de TiO_2 , mostrando que a síntese obteve sucesso (KUKOVICZ, 2005; BAVYKIN, 2006; CORTES-JACOME, 2007; HORVATH, 2007).

Os espectros de infravermelho para o TiO_2 anatase e para os nanotubos estão apresentados na figura 11.

Figura 11 – Espectro de Infravermelho para TiO₂ anatase e nanotubos de TiO₂

A técnica de infravermelho é de extrema importância para a caracterização de um material. Os espectros de infravermelho apresentam bandas que caracterizam o TiO₂ anatase e também caracterizam os nanotubos de Titânio.

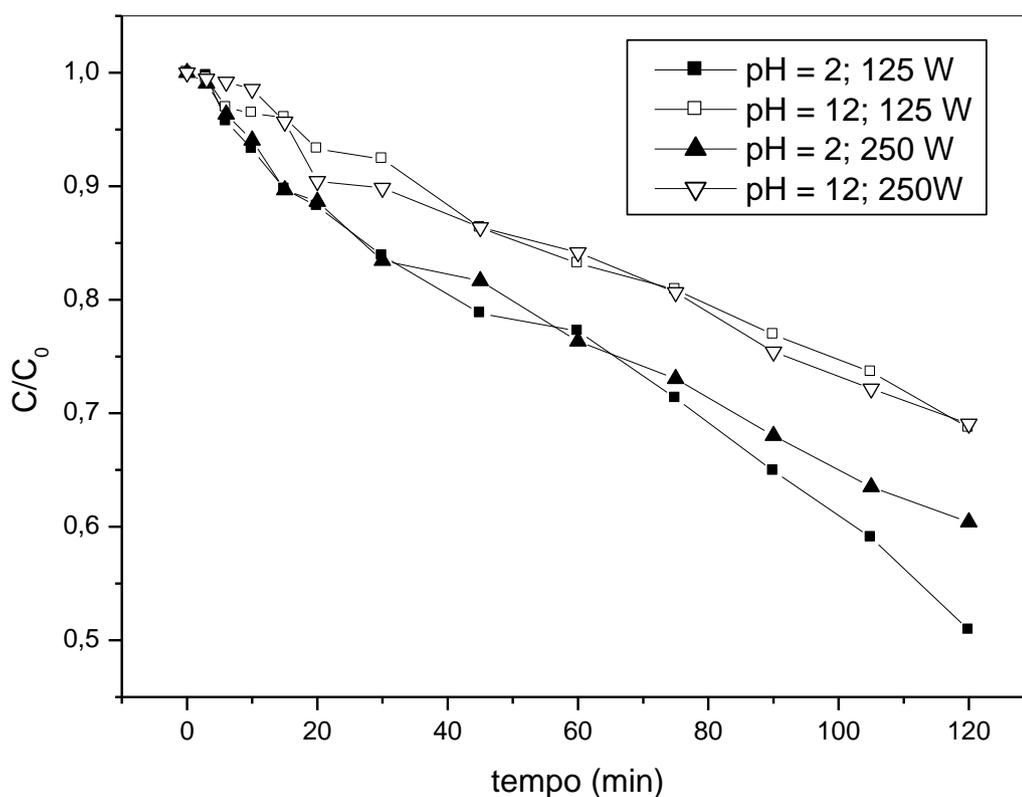
Pela figura é possível observar que na região de 3300 cm⁻¹ há um estiramento O–H proveniente de água residual e dos sítios Ti–OH presentes na superfície dos nanotubos. Em 1638 cm⁻¹ há uma deformação H–O–H proveniente da água adsorvida no material. O estiramento Ti–O–Ti é observado na região de 914 cm⁻¹ como um ombro no espectro, assim como também pode ser observado um ombro na região de 659,06 cm⁻¹ que estão relacionados ao estiramento Ti–OH da superfície do material. Já o TiO₂ anatase apresenta um espectro limpo mostrando apenas uma banda de absorção em 500 cm⁻¹ que está relacionada ao estiramento Ti–OH (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

3.2.2) ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

O uso do TiO_2 como catalisador na fotodegradação de contaminantes, em especial os orgânicos já vem sendo amplamente estudado (COSTA, 2009). A atividade fotocatalítica na degradação do herbicida Diuron utilizando TiO_2 na fase anatase também vem sendo estudada (BERNARDES et. al., 2011; MUSTAFA el. Al., 2014), porém o uso de nanotubos de TiO_2 na degradação de herbicidas e contaminantes em geral é pouco estudada. Diante disso foi realizado o estudo da atividade fotocatalítica de nanotubos de TiO_2 na degradação do herbicida Diuron. Os resultados obtidos estão apresentados a seguir.

O comportamento da fotodegradação do herbicida Diuron (a uma concentração de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e seguindo as condições estabelecidas no planejamento fatorial) pode ser observado nas figuras 12 e 13 a seguir.

Figura 12 – Curvas de degradação do Diuron. Nanotubos na concentração de 1 g L^{-1} ; pH 2 e 12; potência da lâmpada 125 e 250 W

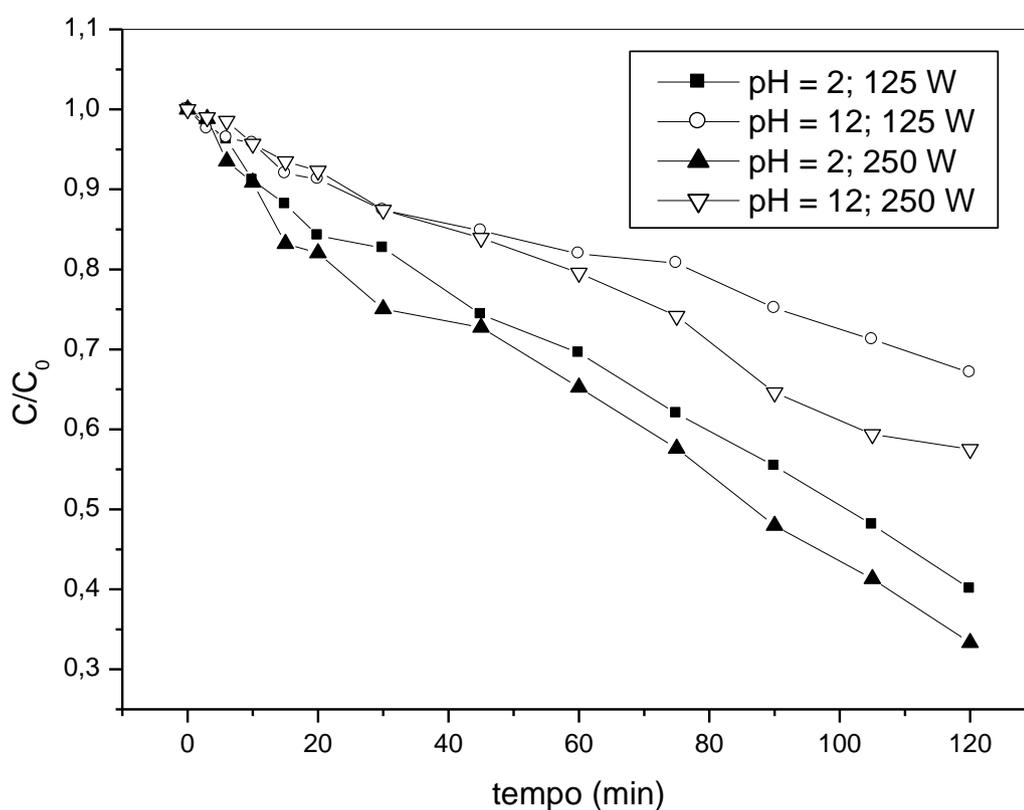


Na figura 12 a concentração do catalisador foi de 1 g L^{-1} , os ensaios foram feitos em pH 2 e 12 e as lâmpadas utilizadas foram de 125 e 250 W de potência.

Foi possível observar que houve uma diminuição satisfatória da concentração inicial do herbicida em meio ácido e usando-se uma lâmpada de 125 W. Nestas condições a diminuição da concentração inicial do herbicida foi cerca de 50%. Mantendo-se o pH ácido, mas alterando para uma lâmpada de 250 W potência a queda da concentração inicial do Diuron foi menor restando ao final do experimento cerca de 60% do contaminante.

Porém no pH básico utilizando-se tanto a lâmpada de 125 W ou a de 250 W a diminuição da concentração inicial do contaminante foi praticamente mesma, restando ao final do experimento cerca de 70% do herbicida na solução. Isso mostra que neste caso a potência da lâmpada pouco interferiu no resultado observado ao final de 120 minutos de reação.

Figura 13 – Curvas de degradação do Diuron. Nanotubos na concentração de 5 g L^{-1} ; pH 2 e 12; potência da lâmpada 125 e 250 W



Na figura 13 a concentração do catalisador foi de 5 g L^{-1} e nestes ensaios já foi possível observar que ao final de cada experimento os resultados obtidos foram todos diferentes.

O melhor resultado foi com uma combinação de pH ácido e lâmpada de 250 W, nestas condições ao final de 120 minutos de experimento restou cerca de 30% do herbicida. Na condição de pH igual a 2 e lâmpada de 125 W o resultado mostra que restaram cerca de 40% do Diuron na solução, isso mostra que nestes dois ensaios houve sim uma interferência da potência da lâmpada no resultado, porém não tão significativa quanto se esperava.

Já em pH básico o melhor resultado foi utilizando-se uma lâmpada de 250 W, porém a diferença no resultado utilizando-se uma lâmpada de 125 W foi cerca de 10% apenas. Este resultado mostra novamente que a potência da lâmpada não tem uma interferência significativa na fotodegradação do herbicida Diuron.

No planejamento experimental foi proposto uma matriz que continha oito resultados diferentes baseado nas combinações entre os parâmetros pH do meio, concentração do fotocatalisador e da lâmpada utilizada. De posse destes resultados é possível montar a matriz experimental para a degradação do herbicida Diuron contendo os resultados, como mostra a tabela 5 a seguir.

Tabela 5 – Resultados obtidos para um planejamento fatorial 2^3

Ensaios	C_0	pH	Potência	Resultados
1	-	-	-	0,0912
2	+	-	-	0,0573
3	-	+	-	0,2003
4	+	+	-	0,1322
5	-	-	+	0,0952
6	+	-	+	0,0401
7	-	+	+	0,1531
8	+	+	+	0,0988

Pela matriz é possível observar que o ensaio de número 6, que combina a concentração do fotocatalisador igual a 5 g L^{-1} , um pH igual a 2 e uma lâmpada de 250 W obteve o menor resultado, o que denota que essas condições foram as mais favoráveis para a degradação do herbicida Diuron.

3.2.3) CÁLCULO DOS EFEITOS PRINCIPAIS

Com os resultados obtidos nestes experimentos, foi possível calcular os efeitos de cada variável no processo de fotodegradação. Tais resultados são interpretados como as influências exercidas pelos fatores em relação à resposta, sendo classificados em principais (efeitos simples) e efeitos de 2ª ordem (efeitos combinados) (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Para este estudo foram calculados apenas os efeitos principais.

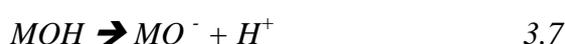
Os efeitos principais que cada parâmetro (Concentração, pH e potência) tem para o resultado final, foram calculados de acordo com as equações 3.1, 3.2, 3.3. Os resultados estão apresentados na Tabela 6. Os valores mostram a influência de cada uma das variáveis no processo de fotodegradação do herbicida, e tal influência ocorre de forma diferente como mostram os sinais (negativo e positivo).

O pH foi a variável com maior influência no processo de fotodegradação (49,40%). O fato do valor absoluto do efeito pH ser negativo mostra que ele é o maior responsável por causar a diminuição na concentração inicial do herbicida. A concentração do fotocatalisador é o segundo fator mais importante para a degradação (35,18%), já a potência da lâmpada é o fator que menos influencia na degradação (15,41%).

Tabela 6 – Efeitos Principais na degradação do Herbicida Diuron

Variável	Efeito Principal (valor absoluto)	Influência no processo (%)
C ₀	0,053525	35,18
pH	-0,07515	49,40
Pot.	0,02345	15,41
Σ	0,152125	100

O fato do pH (em especial o pH ácido) ser a variável de maior influência na degradação do herbicida, pode ser explicado por causa da interação da superfície do catalisador com a molécula do Diuron. Quando os nanotubos estão em suspensão em uma solução aquosa, isso pode gerar locais distintos de carga superficial devido a hidratação da superfície do catalisador, gerando a protonação dos grupos superficiais do óxido (KALLAY, 2004; PREOCANIN, 2006). As equações 3.6 e 3.7 mostram a protonação da superfície do óxido.



Diante disso a superfície do material apresenta uma carga superficial acidificada MOH_2^+ em meio ácido, o que explica o melhor resultado da degradação do Diuron neste pH pois a molécula do contaminante (figura1) apresenta regiões com carga superficial negativa o que faz com haja uma maior interação da molécula do herbicida com a superfície do catalisador.

3.2.4) CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO

Para a determinação da cinética de reação foram feitos quatro estudos que apresentam condições diferentes de concentração, pH e potência da lâmpada. A cinética de fotodegradação foi realizada a partir a da regressão linear das curvas obtidas para a degradação do herbicida Diuron (Figuras 12 e 13). O perfil das curvas apresentado nas Figuras 14 e 15 mostra que a cinética desta reação é de primeira ordem, pois a diminuição do logaritmo da concentração ocorre linearmente com o tempo, tal afirmação é possível devido as relações entre $\ln(C/C_0)$ em função do tempo mostradas nos gráficos (MACHADO et al., 2011). Os parâmetros cinéticos foram obtidos a partir das curvas (Figuras 14 e 15) e estão descritos na tabela 7 a seguir.

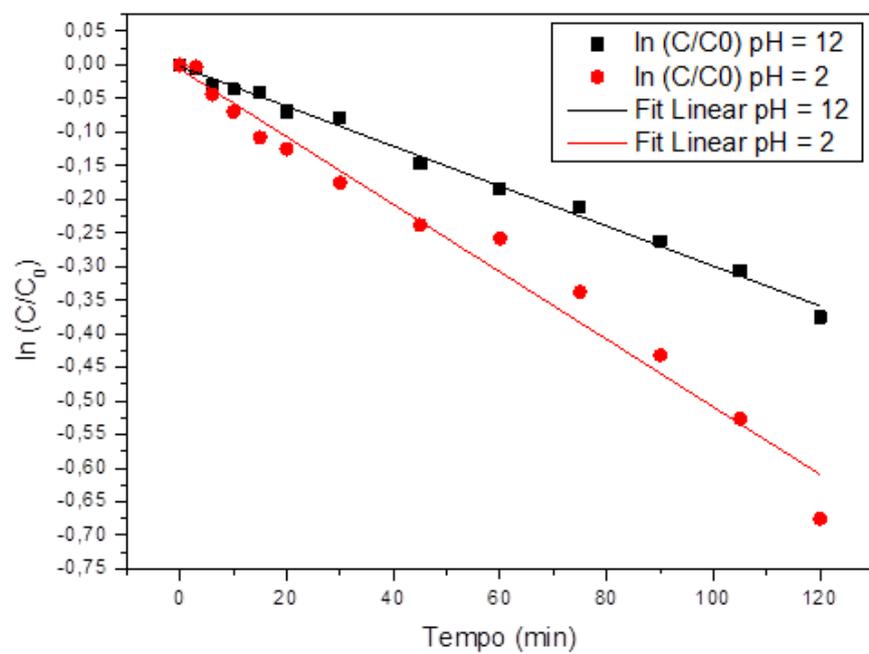
Tabela 7 – Parâmetros cinéticos para os estudos realizados

Estudos	Concentração do Catalisador (g L^{-1})	Lâmpada (W)	pH	k_1 (min^{-1})	R^2
1	1	125	2	0,0066	0,9762
			12	0,0022	0,9933
2	5	125	2	0,007	0,9837
			12	0,003	0,9832
3	1	250	2	0,0084	0,9775
			12	0,0047	0,9844
4	5	250	2	0,041	0,9881
			12	0,031	0,9856

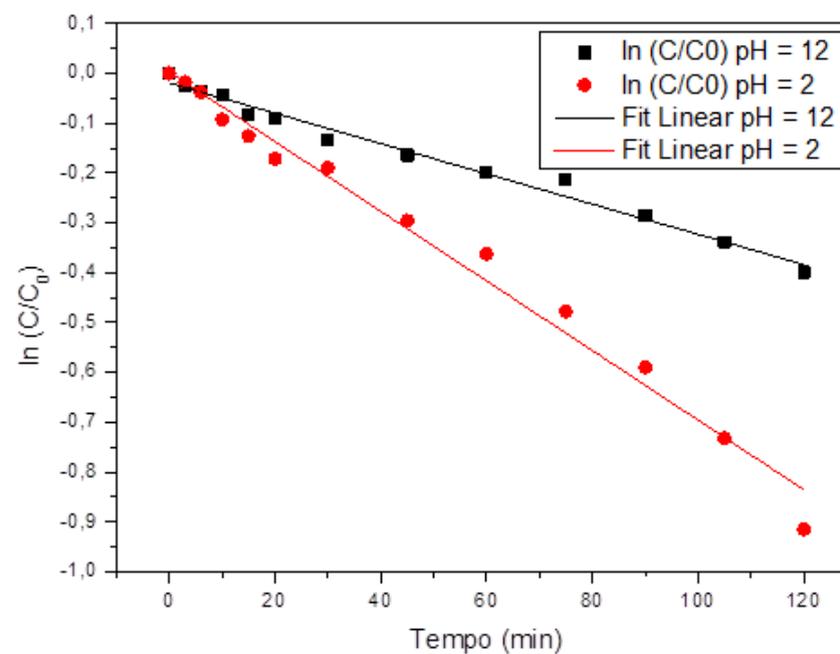
O valor da constante k_1 indica quantitativamente uma maior velocidade de diminuição da concentração do contaminante, indicando uma melhor cinética de degradação. O valor negativo denota justamente a diminuição nesta concentração com o passar do tempo. Como mostra a tabela 7 o estudo 4 obteve o maior valor em módulo para a constante k_1 . O estudo 4 obteve o maior valor em módulo para constante k_1 em pH ácido, mostrando que a fotodegradação do herbicida ocorreu de maneira mais rápida nestas condições.

A seguir as curvas que mostram a cinética de gradação.

Figura 14 – Estudos 1 e 2

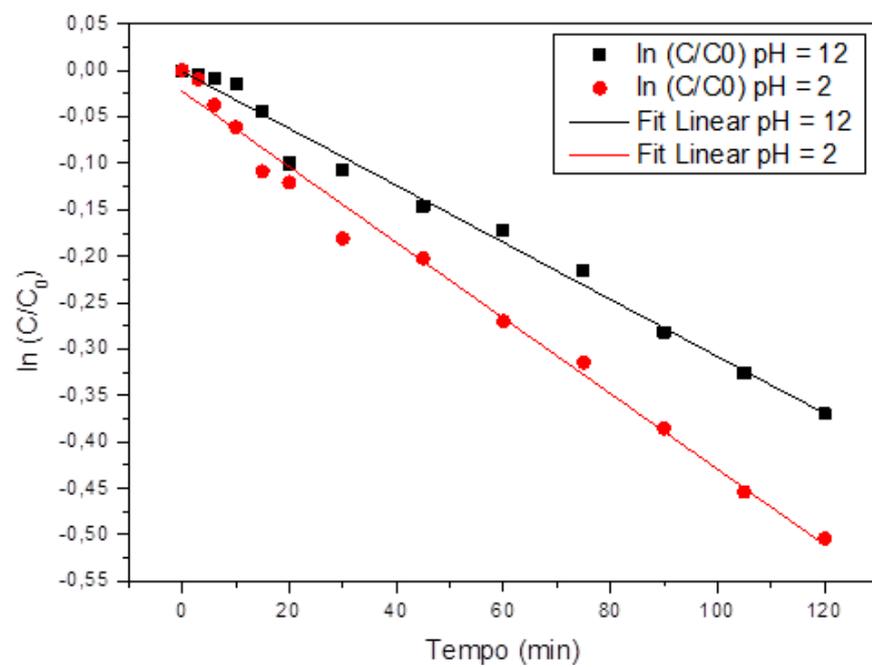


Estudo 1.

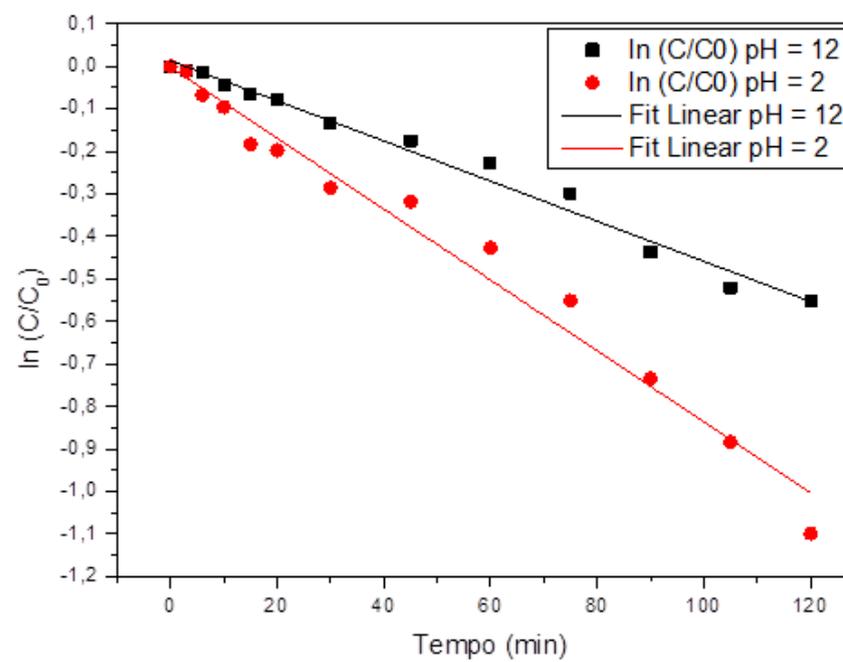


Estudo 2.

Figura 15 – Estudo 3 e 4



Estudo 3.



Estudo 4.

3.2.5) ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS

Os ensaios ecotoxicológicos mostram se houve uma diminuição na toxicidade do contaminante após a reação de fotocatalise. O que indica se houve diminuição na toxicidade é a germinação das sementes utilizadas nos ensaios, que neste estudo foram sementes de alface (*L. sativa*).

Os ensaios feitos para este estudo foram conclusivos, porém este teste não indicou a completa baixa na toxicidade. Durante o experimento de degradação do herbicida, pode ter ocorrido a formação de algum intermediário ou que o produto final gerado possa ser mais tóxico do que o próprio contaminante inicial, causando alguma interferência no resultado esperado. A não germinação de nenhuma das sementes colocadas nas soluções fotodegradadas pode indicar que as sementes de alface são muito sensíveis aos possíveis produtos intermediários formados durante a reação. Diante do apresentado não foi possível determinar o índice de germinação descrito pela equação 3.4. As figuras 16 e 17 mostram os ensaios, com água destilada e com a solução estoque do herbicida respectivamente. Já as figuras 18 e 19 mostram os ensaios com as soluções fotodegradadas.

Figura 16 – Ensaio Ecotoxicológico com água destilada



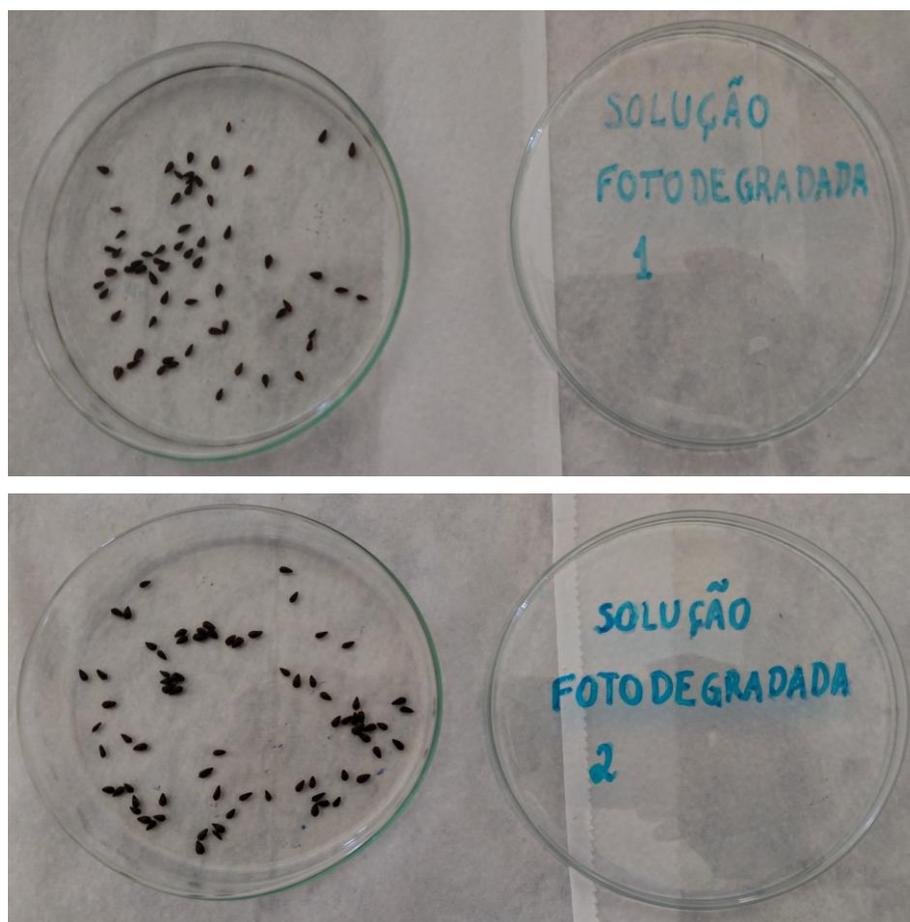
Fonte: Própria

Figura 17 – Ensaio Ecotoxicológico com a solução estoque do herbicida



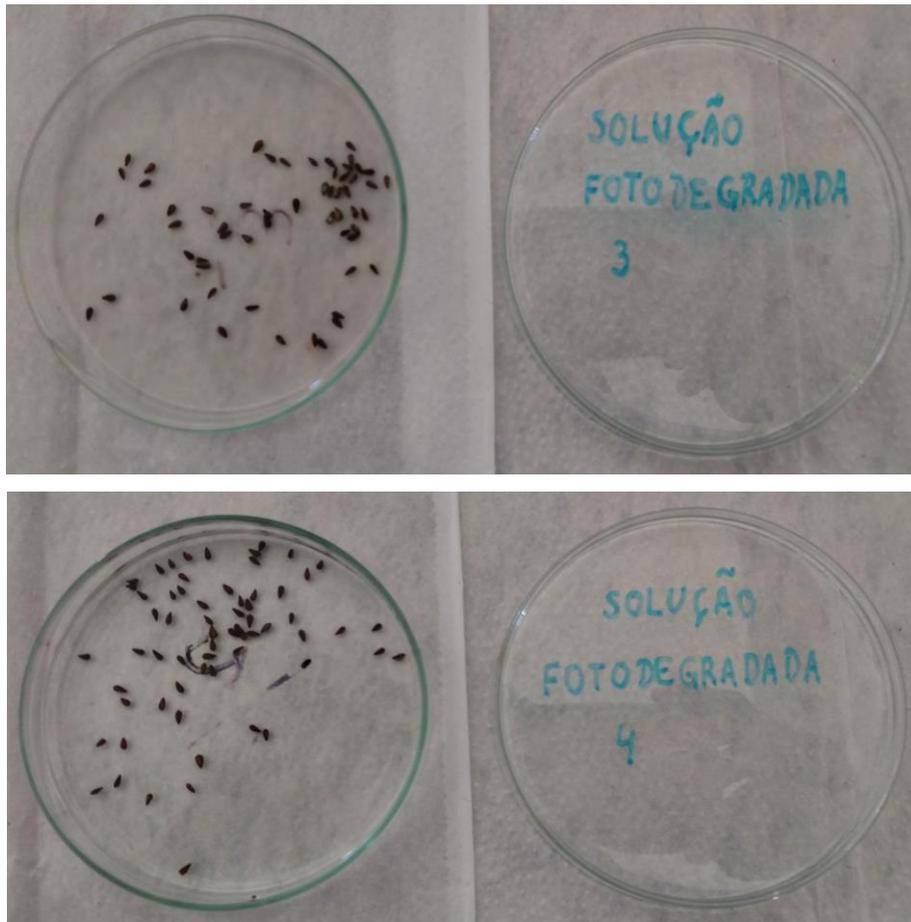
Fonte: Própria

Figura 18 – Ensaio Ecotoxicológicos. Soluções fotodegradadas 1 e 2



Fonte: Própria

Figura 19 – Ensaio Ecotoxicológicos. Soluções fotodegradadas 3 e 4



Fonte: Própria

4) CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização de nanotubos de Dióxido de Titânio na degradação do herbicida Diuron foi uma alternativa viável, para a diminuição da poluição deste contaminante na água. Essa técnica foi vantajosa devido ao seu baixo custo, baixo tempo de reação e resultados satisfatórios com relação a degradação do herbicida. Com isso novos trabalhos podem ser realizados utilizando esta técnica na degradação de outros herbicidas, ou também de outras classes de agrotóxicos. Esta técnica se somará a outras já existentes, ampliando assim o número de técnicas de tratamento da água, fazendo com que este recurso natural de extrema importância seja preservado.

Para estudos futuros, se faz necessário o uso de outras técnicas de caracterização do fotocatalisador, tais como, a microscopia eletrônica de transmissão, medida de área superficial do material e análises de Carbono Orgânico Total (COT) para determinar a mineralização do contaminante após a reação. A alteração de outros fatores, tais como, o tempo de reação e a concentração do contaminante também são importantes para fazer uma avaliação estatística sobre a degradação do Diuron.

REFERÊNCIAS

- ABRASCO. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA. Disponível em: <<http://www.abrasco.org.br/>>. Acesso em: Maio de 2015.
- ANA. Agência Nacional de Águas. Disponível em: <<http://www.ana.gov.br/AcoesAdministrativas/CDOC/periodicos.asp>>. Acesso em: Abril de 2015.
- ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous materials*, v. 92, n.3, p. 263-274, jun. 2002.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de Análise de Resíduo de Agrotóxico em Alimentos (PARA), dados da coleta e análise de alimentos de 2010. Brasília: ANVISA, 2011. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 21 de dez. 2011. **Agrotóxicos**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/monografias/index.htm>>. Acesso em: Fevereiro 2015.
- ANVISA; UFPR. **Seminário de mercado de agrotóxico e regulação**. Brasília: ANVISA. Acesso em: Abril 2015.
- BACKES, CW ; SCHEFFER, FR ; PEREIRA, MB ; TEIXEIRA, SR; WEIBEL, Photosensitized Degradation of Organic Dyes by visible light using riboflavin adsorbed on the surface of TiO₂ nanotubes. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, 2014 Dec, Vol.25(12), pp.2417-2424 [Periódico revisado por pares].
- BAHNEMANN, D. Sol. Energy **2004**, 77, 445.
- BAVYKIN, D. V.; FRIEDRICH, J. M.; LAPKIN, A. A.; WALSH, F. C. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1124.
- BELESSI, V.; Lambropoulou, D.; Konstantinou, I.; Katsoulidis, A.; Pomonis, P.; Petridis, D.; Albanis, T. A.;. *Appl. Catal., B* **2007**, 73, 292.
- BERNARDES, A. A.; BULHOSA, M. C. S.; GONÇALVES, F. F.; MONTES D'OCA, M. G.; WOLKE, S. I.; Materiais SiO₂-TiO₂ para a degradação fotocatalítica de Diuron. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 8, 1343-1348, 2011
- BILA, D.M.; DEZOTTI, M. **Desreguladores endócrinos no meio ambiente**. *Química Nova*, v. 30, p. 651-666, 2007.
- BOTERO, W. G. Caracterização de Lodo Gerado em Estações de Tratamento de Água: Perspectivas de Aplicação Agrícola. *Quim. Nova*, v. 32, No. 8, p. 2018-2022, 2009.

- BRASIL. Legislação federal de agrotóxicos e afins. Brasília: Ministério da Agricultura, Departamento de Defesa e Inspeção Vegetal, 1998. 184p
- BRASIL, **Decreto n.º 4.074 de 04 de janeiro de 2002**. Regulamenta a Lei nº 7.802/89 (Lei Federal dos agrotóxicos). Brasília, Diário Oficial da União de 08/01/2002.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>>. Acesso em: Agosto de 2014.
- CARDOSO, J. C. Eletrodos nanoestruturados de ‘Ti’ ‘O IND.2’ Aplicados na degradação fotoeletrocatalítica de amins aromáticas e desenvolvimento de dispositivo fotovoltaico ‘Ti’ ‘O IND. 2’ / ‘SB IND.2’ ‘S IND.3’ / ‘P3’ ‘HT’ /. Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” Instituto de Química. 2011.
- CBB. Centro Brasileiro de Bioaeronáutica. Disponível em <<http://www.bioaeronautica.com.br/equipamentos/descontaminador-de-agrotoxicos.php#tabr2>> Acessado em 15 de Setembro de 2015.
- CHEMSPIDER. Search and Share Chemistry, Royal Society of Chemistry. Disponível em: <<http://www.chemspider.com>>. Acesso em: Abril de 2015.
- CIGANA, C. O Uso de agrotóxicos no Rio Grande do Sul chega quase ao dobro da média nacional. Disponível em: <<http://www.zerohora.clikrbs.com.br>>. Acesso em: Maio de 2014.
- CLAUDINO A. Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2003.
- CORTES-JACOME, M. A.; FERRAT-TORRES, G.; ORTIZ, L. F. F.; ANGELES-CHAVEZ, C.; LOPEZ-SALINAS, E.; ESCOBAR, J.; MOSQUEIRA, M. L.; TOLEDO-ANTONIO, J. A. *Catal. Today* **2007**, 126, 248.
- COSTA, A. C. F. M. et al . Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, São Paulo, v. 52, n. 324, p. 255-259, Dec. 2006. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S036669132006000400007&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 16 Dezembro 2015. <http://dx.doi.org/10.1590/S036669132006000400007>.
- COSTA, L. L.; Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes, 2009.
- COSTA, L. L.; PRADO, A. G. S. J. *Photochem and photob. A. Chem.* **2009** 201, 45.
- CRTI; Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. Análises de microscopia eletrônica de varredura e Raios-X. 2015.
- DOS SANTOS, V. C. G. et al. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. *Water Science & Technology*, v. 62, n. 2, p. 457-465,

2010. Copper ions adsorption from aqueous médium using the biosorbent sugarcane bagasse *in natura* and chemically modified. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 216, n. 1-4, p. 351-359, 2011.
- FIELD J. A.; REED, R.L.; SAWYER, T.E.; GRIFFITH, S.M.; WIGINGTON, P.J.; 2003. Diuron occurrence and distribution in soil and surface and ground water associated with grass seed production. *J. Environ. Qual.* 32, 171-179.
 - FRANK, S. N. & Bard, A. J. *J. Am. chem. Soc.* **99**, 303–304 (1977); *J. phys. Chem.* **81**, 1484–1488 (1977).
 - FUJISHIMA, A.; HONDA, K.; *Nature (London)* **1972**, 238, 37
 - G1; Entenda a crise no Cantareira, 2014. Disponível em <<http://g1.globo.com/sao-paulo/noticia/2014/07/entenda-crise-no-cantareira.html>>. Acessado em Abril de 2015.
 - GÁLVEZ, J. B.; Rodríguez, S. M.; Gasca, C. A. E.; Bandala, E. R.; Gelover, S.; Leal, T. Em *Eliminación De Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea*; Blesa, M. A., ed.; Cytel: La Plata, 2001, cap. 3; Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F; *Quim. Nova* **1998**.
 - GIACOMAZZI, S.; COCHET, N.; *Chemosphere* **2004**, 56, 1021
 - GLEICK, P. H. The world's water. 2000-2001. Report on Freshwater Resources. Island Press, 2000. 315p.
 - HIRVONEN, A.; TUHKANEN, T.; KALLIOKOSKI, P.; *Wat. Sci. Tech.* **1996**, 33, 67.
 - HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69.
 - HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S.R. *Princípios de Análise Instrumental*, 6ª ed. 2009.
 - HORVATH, E.; KUKOVECZ, A.; KONYA, Z.; KIRICSI, I. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 927.
 - IQBC. IQBC Produtos Químicos. Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos. 2004.
 - KALLAY, N.; MADIC, T.; KUCEJ, K.; PREOCANIN, T. *Colloid. Surf. A.* **2004**, 250, 289.
 - KASUGA, T.; HIRAMTSU, M.; HONSON, A.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. *Langmuir* 1998, 14, 3160.
 - KINKENNON, A. E.; Green, D. B.; Hutchinson, B.; *Chemosphere* **1995**, 31, 3663.
 - KUKOVECZ, A.; HODOS, M.; KONYA, Z.; KIRICSI, I. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 411, 445.
 - KUNZ, A.; ZAMORA, P. P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, *Química Nova*, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

- LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.; ZECH, W. Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. *Journal of Environmental Quality*, nº 31, p. 256-268, 2002.
- LAI, Y. K.; SUN, L.; CHEN, Y. C.; ZHUANG, H. F.; LIN, C. J.; CHIN, J. W. Effects of the Structure of TiO₂ Nanotube Array on Ti Substrate on Its Photocatalytic Activity. *Journal of Electrochemical Society*. V 153, p. 123-127, 2006.
- LETTERMAN, R.D.; AMIRTHARAJAH, A.; O'MELIA, C.R. Coagulation and flocculation. In: Letterman RD, ed. *Water Quality and Treatment*. New York, McGraw Hill, Inc., vol. 6.1, p. 6.66, 1999.
- LIU, Z.; SUBRAMANIA, V.; MISRA, M. Vertically Oriented TiO₂ Nanotube Arrays Grown on Ti Meshes for Flexible Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C*. v 113, p. 14038-14033, 2009.
- LÓPEZ, D.; LOZADA, W.; BLANCO, S.; DURÁN, G.; MADRIZ, L.; VARGAS, R. Fotocatalisis de p-nitrofenol sobre películas de TiO₂ nanoestructurados. *Avances em Ciências e Engenharia*, 2011, vol. 2(4), pp. 47-58.
- MACAK, J. M.; ZLAMAL, M.; KRYSA, J.; SCHMUKI, P. Self-Organized TiO₂ Nanotube Layers as Highly Efficient Photocatalysts. *Small*. V 3, p. 300-304, 2007a.
- MACAK, J. M.; TSUCHIYA, H.; GHICOV, A.; YASUDA, K.; HAHN, R.; BAUER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. V 11, p. 3-18, 2007b.
- MACHADO, T.C. **Degradação fotocatalítica de rosuvastatina em solução aquosa empregando ZnO em suspensão. Cinética, subprodutos e toxicidade.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFRS, Porto Alegre, 2011.
- MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today*. v 147, p. 1-59, 2009.
- MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Removal of metal íons from aqueous solutions by sorption onto rice bran. *Journal of Hazardous Materials*, v. 117, n. 2-3, p. 207-211, jan. 2005.
- MOR, G. K.; SHANKAR, K.; PAULOSE, M.; VARGHESE, O. K.; GRIMES, C. A. Enhanced Photocleavage of Water Using Titania Nanotube Arrays. *Nano Letters*. V 5, p.191-195, 2005.
- MOR, G. K.; VAEGHESE, O. K.; PAULOSE, M.; SHANKAR, K.; GRIMES, C. A. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material prop-

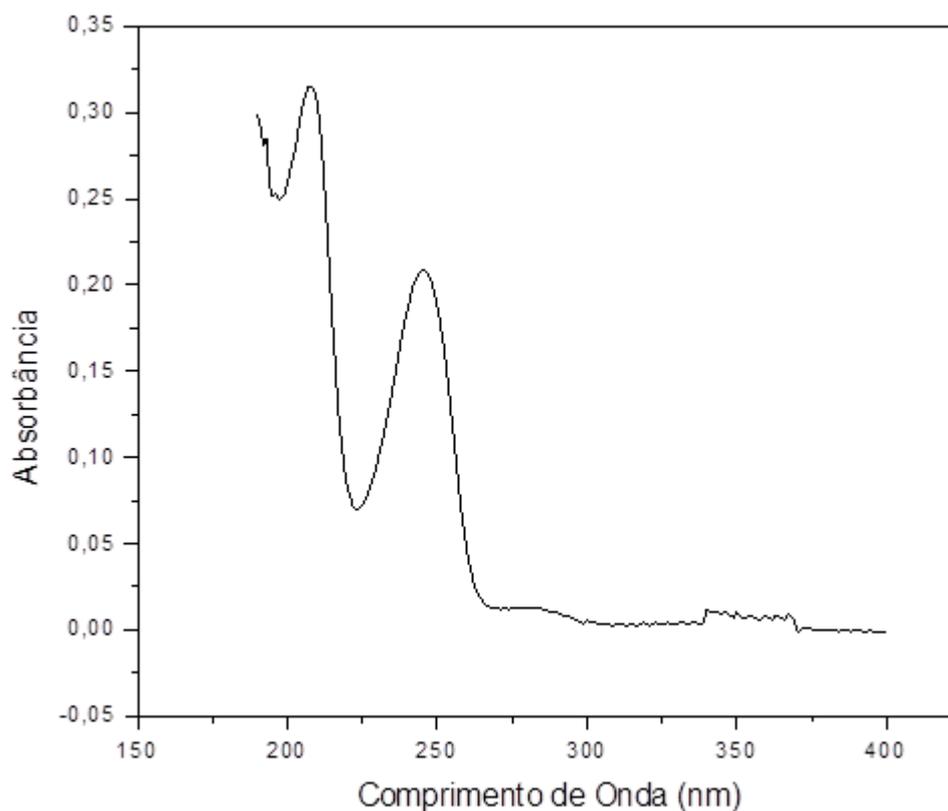
- erties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. V 90, p. 2011-2075, 2006a.
- MOR, G. K.; VARGHESE, O. K.; PAULOSE, M.; SHANKAR, K.; GRIMES, C. A. Visible light photoelectrochemical and water-photoelectrolysis properties of titania nanotube arrays. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. V 178, p. 8-15, 2006b.
 - NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer Experimentos, 4^a ed. 2010.
 - NOGUEIRA, M. V., Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista: **Fotocatalisadores a base de dióxido de titânio modificados com nióbio para redução de gás carbônico a metanol**, Araraquara, 24 de fevereiro de 2014.
 - NORTOX. Diuron Nortox. Ficha de informações de uso e segurança do herbicida Diuron. 2004.
 - OKAMURA, H.; AOYAMA, I.; ONO, Y.; NISHIDA, T.; 2003. Antifouling herbicides in the coastal waters of western Japan. *Mar. Poll. Bull.* (in press).
 - ORTIZ, F. Um terço dos alimentos consumidos pelos brasileiros está contaminado por agrotóxicos. Disponível em: <[http://www.noticias.uol.com.br/saude/ultimas-noticias/redacao/2012/05/01/um-terco-dos -alimentos- consumidos- pelos- brasileiros- esta-contaminado-por-agrotoxicos.htm](http://www.noticias.uol.com.br/saude/ultimas-noticias/redacao/2012/05/01/um-terco-dos-alimentos-consumidos-pelos-brasileiros-esta-contaminado-por-agrotoxicos.htm)>. Acessado em Fevereiro de 2015.
 - PALMA, D. C.; LOURENCETTI, C. Agrotóxicos em água e alimentos: risco à saúde humana. **Revista Uniara**, v. 14, n° 2, 2011.
 - PERUZZO, L. C. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo. Florianópolis: UFSC, (Tese de Doutorado), 2003.
 - PINTO, L.K.A. **Estudo da degradação do diclofenaco em meio aquoso: Fotólise vs. fotocatalise Heterogênea (TiO₂/UV)**. Dissertação (Mestrado em Química). USP, São Carlos, 2013.
 - PLATT, J.; Tigres ameaçados de extinção obrigam medidas extremas. *Scientific American Brasil*, 2014. Disponível em <<http://www2.uol.com.br/sciam/noticias/tigres>>. Acessado em Abril de 2015.
 - PREOCANIN, T.; KALLAY, N. *Croat. Chem. Acta* **2006**, 79, 95.
 - ROGERS, P. P. et al. (Ed.) *Water crisis: myth or reality?* London: Fundación Marcelino Botín, Taylor & Francis, 2006. 331p.
 - SANTOS, M. L.; PYHN, E.G; Idade biológica, comportamento humano e renovação celular. São Paulo: SENAC, 2003.
 - SAKKAS, V. A.; Albanis, T.; *Appl. Catal., B* **2003**, 46, 175; Marmitt, S.; Pirotta, L. V.; Stulp, S.; *Quim. Nova* **2010**, 33, 384; Melo, S. A. S.; Trovo, A. G.; Bautitz, I. R.; Nogueira, R.

- F. P. ; *Quim. Nova* **2009**, 32, 188; Vianna, V. B.; Torres, A. R.; Azevedo, E. B.; *Quim. Nova* **2008**, 31, 1353; Tiburtius, E. R. L.; Peralta-Zamora, P.; Emmel, A.; Leal, E. S. ; *Quim. Nova* **2005**, 28, 61; Cabrera, L. C.; Caldas, S. S.; Rodrigues, S.; Bianchini, A.; Duarte, F. A.; Primel, E. G. ; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 2347.
- SALVESTRINI, S., DI Cerbo, P., CAPASSO, S., 2002. Kinetics of the chemical degradation of diuron. *Chemosphere* 48, 69–73.
 - SCORZA JUNIOR, R. P.; NÉVOLA, F. A. ; AYELO, V. S.; Avaliação da contaminação hídrica por agrotóxico. Boletim de pesquisa e desenvolvimento. Dourados: EMBRAPA Agropecuária Oeste, 2010.
 - SOBRERO, C. M.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L). In: MORALES, G. C. (Ed.). **Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones**. IDRC, México, 2004.
 - SOMLYODY, L; VARIS, O. Freshwater under pressure. *International Review for Environmental Strategies*, v.6, n.2, p.181-204, 2006.
 - SORENSEN, S.R., BENDING, G.D., JACOBSEN, C.S., WALKER, A., AAMAND, J., 2003. Microbial degradation of isoproturon and related phenylurea herbicides in and below agricultural fields. *FEMS Microbiol. Ecol.* 45, 1–11.
 - SPERLING, E.V.; Considerações sobre a saúde de ambientes aquáticos. *Bio* 1993;2(3):53-6.
 - STEFFEN, G.P.K.; STEFFEN, R. B.; Contaminação Do Solo E Da Água Pelo Uso De Agrotóxicos. **Tecnológica**, v. 15, n. 1, p. 15-21, 2011.
 - TUNDISI, J. G. et al. Conservação e uso sustentável de recursos hídricos. In: BARBOSA, F. A. (Org.) *Ângulos da água: desafios da integração*. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2008. p.157-83
 - USEPA. Unites States Environment Protection Agency; The Incorporation of Water Treatment Effects on Pesticide Removal and Transformations in Food Quality Protection Act (FQPA). *Drinking Water Assessments - Office of Pesticide Programs*, Washington, 2011a.
 - USEPA. Unites States Environment Protection Agency; Evaluation Report EPA's Endocrine Disruptor Screening Program Should Establish Management Controls to Ensure More Timely Results, 2011b.
 - USEPA. Unites States Environment Protection Agency; National primary drinking water regulations. Maximum contaminant level goals for organic contaminants, <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm>. 2011c.

- VARGHESE, O. K.; GONG, D. W.; PAULOSE, M.; ONG, K. G.; DICKEY, E. C.; GRIMES, C. A. Extreme Changes in the Electrical Resistance of Titania Nanotubes with Hydrogen Exposure. *Advanced Materials*. V 15, p. 624-627, 2003.
- VARGHESE, O. K.; MOR, G. K.; GRIMES, C. A.; PAULOSE, M.; MUKHERJEE, N. A. Titania Nanotube-Array Room-Temperature Sensor for Selective Detection of Hydrogen at Low Concentrations. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. V 4, p. 733-737, 2004.
- VINODGOPAL, K.; PELLER, J.; MAKOGON, O.; KAMAT, P. V.; *Wat. Res.* **1998**, 32, 3646.

APÊNDICE A – ESPECTRO DE ABSORÇÃO ULTRAVIOLETA DO DIURON

Figura 20 – Espectro de absorção UV para o Diuron



Para a realização desta curva foi feita uma varredura de 200 a 400 nm no espectrofotômetro UV/Vis FEMTO 800 XI com o objetivo de se encontrar o comprimento de onda de maior absorbância para uma solução aquosa do herbicida Diuron a uma concentração de 10^{-6} mol L^{-1} . O comprimento de onda de maior absorbância de acordo com a literatura é de 246 nm. No espectro apresentado o comprimento de maior absorbância é de aproximadamente de 210 nm.

APÊNDICE B – CURVA DE CALIBRAÇÃO

Para a realização da Curva de Calibração foi utilizado um espectrofotômetro UV/Vis FEMTO 800 XI. A Correlação entre os pontos foi de 0,9998. Os demais dados estão apresentados na tabela 8 e na figura 21 a seguir.

Tabela 8 – Dados de Concentração e Absorbância

Concentração (mol L ⁻¹)	Absorbância
6×10^{-6}	0,0201
8×10^{-6}	0,0242
1×10^{-5}	0,0286
$1,2 \times 10^{-5}$	0,0327
$1,4 \times 10^{-5}$	0,0370
$1,6 \times 10^{-5}$	0,0411
$1,8 \times 10^{-5}$	0,0448

Figura 21 – Curva de Calibração

