

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

PAULA CRISTIANA DE FREITAS

**APLICAÇÃO DE CATALISADORES NA FOTODEGRADAÇÃO DO  
HERBICIDA PARAQUAT (1,1'-DIMETIL-4,4'-BIPYRIDINA-  
DICLORETO)**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2016

PAULA CRISTIANA DE FREITAS

**APLICAÇÃO DE CATALISADORES NA FOTODEGRADAÇÃO DO  
HERBICIDA PARAQUAT (1,1'-DIMETIL-4,4'-BIPIRIDINA-  
DICLORETO)**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso, do Curso Superior de Bacharelado em Engenharia Química do Departamento Acadêmico de Engenharia Química – DAENQ – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Giane  
GonçalvesLenzi

PONTA GROSSA

2016



---

## TERMO DE APROVAÇÃO

### APLICAÇÃO DE CATALISADORES NA FOTODEGRADAÇÃO DO HERBICIDA PARAQUAT (1,1'-DIMETIL-4,4'-BIPYRIDINA-DICLORETO)

Por

Paula Cristiana de Freitas

Monografia apresentada no dia 06 de junho de 2016 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho Aprovado.

---

Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi  
(UFPR)

---

Prof. Dr. Eduardo S. Chaves  
(UTFPR)

---

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi  
(UTFPR)  
Orientador

---

Profa. Dra. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli  
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

## AGRADECIMENTOS

Nenhum resultado deve ser mais gratificante do que a jornada realizada para alcançá-lo. E essa jornada com certeza teria sido mais dura e mais pesada se não fossem as mãos amigas que estavam sempre prontas para me levantar e me fazer seguir em frente. Muito embora essas palavras não sirvam para expressar meu agradecimento a cada um que passou pelo meu caminho durante esses últimos cinco anos, alguns dedicaram a mim uma atenção especial e por isso merecem ser aqui lembrados.

Em primeiro lugar, agradeço a professora Dra. Giane Gonçalves Lenzi, pela paciência e dedicação na orientação deste trabalho, por ter aceitado me conduzir pelas trilhas do conhecimento e por estar sempre disposta a compartilhar seu tempo e sua sabedoria.

Agradeço à minha família por serem compreensivos e aceitarem as minhas escolhas e aos meus amigos mais próximos por entenderem que nem sempre a diversão estava em primeiro plano. Em especial aos amigos da Engenharia Química, os quais não terão seus nomes citados, pois isso faria com que esse agradecimento tivesse seu número de páginas aumentado em grande número, mas que sabem a importância que tiveram durante todo o convívio do dia a dia na universidade.

E por último, gostaria de expressar o meu agradecimento mais especial ao meu marido Geovane Marcene por estar ao meu lado, me apoiar e me incentivar independente das dificuldades enfrentadas por nós nesses últimos anos, por me manter em pé e me ajudar a ver que quanto maior a luta, maior será a alegria da vitória. Obrigado por todo amor, carinho e compreensão e por toda a sua dedicação para a realização desta conquista.

## RESUMO

FREITAS, Paula Cristiana de. Aplicação de Catalisadores na Fotodegradação do herbicida Paraquat (1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina-dicloreto). 2016. 50f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Departamento Acadêmico de Engenharia Química – Universidade Tecnológica Federal Paraná. Ponta Grossa, 2016.

Nos últimos anos, houve um crescimento da utilização de pesticidas e herbicidas com o intuito de diminuir o tempo necessário para a colheita e aumentar o rendimento de plantações. Um dos herbicidas mais utilizados é o Paraquat (1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina-dicloreto). Um grande número de substâncias químicas não podem ser degradadas pelos processos convencionais de tratamento de água e efluentes. Devido a isso, tem aumentado a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias capazes de degradar essas substâncias, garantindo um baixo nível de contaminantes e a eliminação de compostos tóxicos. Nesse contexto, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados e, entre esses, a fotocatalise heterogênea, devido ao seu potencial para aplicação na degradação de poluentes pela utilização de um semicondutor, geralmente o dióxido de titânio, ativado através de radiação UV. O objetivo deste trabalho foi utilizar catalisadores de TiO<sub>2</sub>, modificados superficialmente através da adição de ferro, em fotocatalise a fim de promover a degradação do Paraquat. Foi elaborado um planejamento fatorial composto com pontos centrais para determinar a influência da quantidade de metal dopante e da temperatura de calcinação dos catalisadores obtidos. Os catalisadores foram caracterizados através da determinação da área superficial específica, volume específico, diâmetro médio de poros e isothermas de adsorção através do método BET, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia fotoacústica. Os testes catalíticos foram realizados com o catalisador em suspensão em um reator encamisado para o controle da temperatura de reação e utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W. Foram retiradas alíquotas em tempos determinados para a determinação da cinética de reação, e estas foram analisadas em espectrômetro de absorção molecular no comprimento de onda de 263 nm. Os catalisadores estudados apresentaram resultados satisfatórios na remoção do herbicida, apresentando remoção de até 90 % do poluente. Os dados estatísticos foram tratados no *software* Minitab 17 e foram construídos os gráficos de superfície de resposta e de contorno. O catalisador que apresentou o melhor percentual de remoção de ferro foi aquele que apresentava somente o dióxido de titânio calcinado a 500 °C, com uma remoção de 90,2 %. No entanto, através do planejamento fatorial é possível otimizar os parâmetros experimentais de forma a se obter os melhores parâmetros de reação, utilizando uma quantidade menor de energia para o desenvolvimento da mesma.

**Palavras chave:** Fotocatalise; dióxido de titânio; Paraquat

## ABSTRACT

FREITAS, Paula Cristiana de. Catalysts applied in photodegradation of the herbicide Paraquat (1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina-dicloreto). 2016. 50 sheets. Final Project (Bachelor in Chemical Engineering) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2016.

In recent years, there has been a growth in the use of herbicides and pesticides with the aim of decrease the time required for harvest and increase the yield of crops. One of the most widely used herbicide is Paraquat (1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridine dichloride). A large number of chemicals can not be degraded by conventional methods of water treatment and wastewater. Because of this, it has increased the need for developing new technologies able to degrade these substances, ensuring a low level of contamination and the elimination of toxic compounds. In this context, it highlights the advanced oxidation processes, and among these, heterogeneous photocatalysis because of its potential for application in the degradation of pollutants by use of a semiconductor, usually titanium dioxide, activated by UV radiation. The objective of this study was to use TiO<sub>2</sub> catalysts, modified slightly by adding iron in photocatalysis to promote the degradation of Paraquat. a factorial design with central points made to determine the influence of the amount of dopant metal and the calcination temperature of the obtained catalysts was prepared. The catalysts were characterized by determining the specific surface area, specific volume, mean pore diameter and adsorption isotherms by the BET method, scanning electron microscopy (SEM) and photoacoustic spectroscopy. The catalytic tests were conducted with the catalyst in suspension in a jacketed reactor to control reaction temperature and using a 250W mercury halide lamp. Aliquots were withdrawn at certain times to determine the reaction kinetics, and these were analyzed for molecular absorption spectrometry at a wavelength of 263 nm. The catalysts studied showed satisfactory results in the removal of the herbicide, with 90% removal of the pollutant. Statistical data were processed in software Minitab 17. The catalyst that presented the best iron removal percentage was only one who had the calcined titanium dioxide at 500 ° C with removal of 90.2%. However, by factorial design it is possible to optimize experimental parameters in order to obtain the best reaction parameters using a smaller amount of energy for its development.

**Keywords:** Photocatalysis; Titanium dioxide; Paraquat

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Materiais condutores, semicondutores e isolantes.....   | 19 |
| Figura 2 - Mecanismo simplificado de fotoativação de um semicondutor. ....   | 20 |
| Figura 3 - Disposição geométrica das estruturas cristalinas: rutilo, anatase e brookita. 21  |    |
| Figura 4 - Nanoestrutura do herbicida Paraquat.....  | 17 |
| Figura 5 - Aparato experimental para realização dos testes catalíticos .....   | 27 |
| Figura 6 - Catalisadores preparados pelo método da impregnação com os percentuais de ferro de: (A) 0%; (B) 0,5 %; (C) 1,0%; (D) 1,5%; (E) 2,0% .....   | 30 |
| Figura 7 - Tipos de Isotermas de adsorção/dessorção.....   | 32 |
| Figura 8 - Isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores de 1%FeTiO <sub>2</sub> calcinados a (A) 700 °C e (B) 500°C; (C) 2%FeTiO <sub>2</sub> calcinado a 500 °C; (D) 1,5 FeTiO <sub>2</sub> calcinado a 600 °C; (E) 0,5% FeTiO <sub>2</sub> calcinado a 400 °C; (F) 1% FeTiO <sub>2</sub> calcinado a 300 °C; (G) 0,5% FeTiO <sub>2</sub> calcinado a 600 °C e (H) TiO <sub>2</sub> anatase calcinado a 500 °C ..... | 33 |
| 8.1 Imagem ampliada da Figura 8 (A).....   | 32 |
| Figura 9 - Microscopia Eletrônica de Varredura para o TiO <sub>2</sub> calcinado a 700°C, aumento (a) 200x (b) 500x e (c) 1000x.....   | 35 |
| Figura 10 - Microscopia Eletrônica de Varredura para 2% Fe-TiO <sub>2</sub> calcinado 700°C, aumento (a) 200x (b) 500x e (c) 1000x.....  | 35 |
| Figura 11 - EDS catalisador de TiO <sub>2</sub> calcinado a 700° C.....  | 36 |
| Figura 12 - EDS catalisador de TiO <sub>2</sub> com adição de 2% de ferro calcinado a 700° C ...   | 36 |
| Figura 13 - Curva para obtenção da Energia de <i>Bandgap</i> para o fotocatalisador de 1,0%Fe/TiO <sub>2</sub> calcinado a 300 °C .....  | 38 |
| Figura 14 - Curva para obtenção da Energia de <i>Bandgap</i> para o fotocatalisador de 1,5%Fe/TiO <sub>2</sub> calcinado a 600 °C .....  | 38 |
| Figura 15 - Curva para obtenção da Energia de <i>Bandgap</i> para o fotocatalisador de 1,0%Fe/TiO <sub>2</sub> calcinado a 700 °C .....  | 39 |
| Figura 16 - Curva para obtenção da Energia de <i>Bandgap</i> para o fotocatalisador de 2,0%Fe/TiO <sub>2</sub> calcinado a 500 °C .....  | 39 |
| Figura 17 - Curva para obtenção da Energia de <i>Bandgap</i> para o fotocatalisador de 0,5%Fe/TiO <sub>2</sub> calcinado a 600 °C .....  | 40 |
| Figura 18 - Curva para obtenção da Energia de <i>Bandgap</i> para o fotocatalisador de 1,0%Fe/TiO <sub>2</sub> calcinado a 500 °C .....  | 40 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 19 - Curva para obtenção da Energia de <i>Bandgap</i> para o fotocatalisador de TiO <sub>2</sub> calcinado a 500 °C ..... | 41 |
| Figura 20 - Curva de varredura da solução de Paraquat. ....  | 42 |
| Figura 21 - Curva de calibração para análise das soluções de Paraquat no espectrômetro de absorção molecular UV-Vis .....        | 42 |
| Figura 22 - Gráfico de Contorno da remoção do herbicida Paraquat versus %Fe e Temperatura de calcinação .....                    | 45 |
| Figura 23 - Gráfico de superfície de resposta da remoção de herbicida Paraquat versus %Fe e Temperatura de calcinação .....      | 45 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1: Matriz do planejamento composto com ponto central.....                                  | 29 |
| Tabela 2 -Resultados obtidos na caracterização pelo método B.E.T. ....                            | 31 |
| Tabela 3 –Energia de <i>Bandgap</i> dos fotocatalisadores estudados .....                         | 41 |
| Tabela 4 - Dados de remoção do herbicida Paraquat obtidos para cada um dos testes realizados..... | 44 |
| Tabela 5 - Parâmetros de análise de variância obtidos através do software Minitab 17.             | 44 |
| Tabela 6 - Constantes de velocidade referentes ao estudo cinético da degradação do Paraquat.....  | 46 |

## LISTA DE SIGLAS

|                  |   |
|------------------|---|
| B.E.T            | Brunauer, Emmett e Teller                   |
| BC               | Banda de Condução                           |
| BV               | Banda de Valência                           |
| Conama           | Conselho Nacional de Meio Ambiente          |
| EDS              | Sistema de Energia Dispersiva               |
| Embrapa          | Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária |
| $e^-$            | Elétron ou carga negativa                   |
| Fe               | Ferro                                       |
| $h^+$            | Carga positiva                              |
| hv               | Energia de ativação do semicondutor         |
| MEV              | Microscopia Eletrônica de Varredura         |
| POA              | Processos oxidativos avançados              |
| TiO <sub>2</sub> | Dióxido de Titânio                          |
| UV               | Ultravioleta                                |
| UV-vis           | Ultravioleta-visível                        |

## SUMÁRIO

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | INTRODUÇÃO.....  | 12 |
| 1.1   | OBJETIVO GERAL.....  | 14 |
| 1.2   | OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....   | 14 |
| 1.3   | JUSTIFICATIVA.....   | 14 |
| 2     | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....   | 16 |
| 2.1   | PARAQUAT.....  | 16 |
| 2.2   | PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....  | 18 |
| 2.2.1 | Fotocatálise Heterogênea.....  | 18 |
| 2.3   | DIÓXIDO DE TITÂNIO.....  | 21 |
| 2.4   | MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO TIO <sub>2</sub> COM METAIS.....  | 23 |
| 3     | METODOLOGIA.....   | 25 |
| 3.1   | PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....  | 25 |
| 3.2   | CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES.....  | 25 |
| 3.2.1 | Determinação da área superficial específica (método B.E.T.), volume específico, diâmetro médio de poros, isothermas de adsorção..... | 25 |
| 3.2.2 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....   | 26 |
| 3.2.3 | Espectroscopia Fotoacústica.....   | 26 |
| 3.2.4 | Solução Sintética de Paraquat.....   | 27 |
| 3.3   | TESTES CATALÍTICOS.....  | 27 |
| 3.3.1 | Fotólise.....  | 28 |
| 3.4   | OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS.....   | 28 |
| 4     | RESULTADOS E DISCUSSÃO.....  | 30 |
| 4.1   | SÍNTESE DOS CATALISADORES.....   | 30 |
| 4.2   | CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES.....  | 31 |
| 4.2.1 | Determinação da área superficial específica (método B.E.T.), volume específico, diâmetro médio de poros, isothermas de adsorção..... | 31 |
| 4.2.2 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....   | 34 |
| 4.2.3 | Espectroscopia Fotoacústica.....   | 37 |
| 4.2.4 | Preparação da curva de calibração.....   | 42 |
| 4.3   | TESTES CATALÍTICOS E PLANEJAMENTO COMPOSTO COM PONTO CENTRAL.....  | 43 |
| 4.3.1 | Fotólise.....  | 43 |
| 4.3.2 | Degradação Fotocatalítica.....   | 43 |
| 4.3.3 | Cinética de degradação herbicida PQ.....   | 46 |
| 5     | CONSIDERAÇÕES FINAIS.....  | 47 |
| 6     | REFERÊNCIAS.....   | 49 |

## 1 INTRODUÇÃO

Os recursos naturais têm sido cada vez mais afetados pela ação indiscriminada do homem na natureza. O aumento da população mundial e conseqüentemente aumento na quantidade de bens produzidos traz consigo um aumento na geração de resíduos, aumento da produtividade industrial nas cidades e também da produtividade no campo.

Para o aumento da produção agroindustrial, os agricultores lançam mão de pesticidas e herbicidas com o intuito de diminuir o tempo necessário para a colheita e aumentar o rendimento da plantação. No entanto esse uso indiscriminado de substâncias químicas, muitas vezes tóxicas, tem causado a contaminação do meio ambiente, especialmente de água e alimentos.

Um dos herbicidas mais utilizados nos últimos tempos é o Paraquat (1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina-dicloreto), sendo liberado para uso em mais de 90 países. Ele é um herbicida de contato, não seletivo, utilizado no controle de uma ampla variedade de ervas daninhas em diferentes tipos de lavouras, entre elas cereais, sementes oleaginosas, como feijão e soja, frutas e legumes que se desenvolvem em todos os climas.

Segundo dados da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), o Paraná é o segundo maior produtor brasileiro de soja, tendo produzido 17,136 milhões de toneladas na safra 2014/2015. Nessa cultura, os herbicidas, como o Paraquat, são aplicados diversas vezes durante o seu desenvolvimento. Estas aplicações ocorrem na pré semeadura e também como forma de acelerar a colheita dos grãos.

A Resolução Conama N° 430/2011 determina os valores máximos permitidos de diversas substâncias nas águas do Brasil. Mesmo assim, a maior parte dos agrotóxicos ainda não tiveram seus valores máximos permitidos estabelecidos na legislação, sendo apresentadas apenas as substâncias que são proibidas no país. Isso dificulta a implementação de ações que auxiliem a proteção da qualidade das águas e o uso correto de agrotóxicos.

Mesmo assim, alguns setores tem se preocupado em melhorar a saúde humana e também a saúde dos ambientes, principalmente os aquáticos. Para isso se faz necessário o desenvolvimento de novas tecnologias capazes de degradar substâncias químicas que não são removidas sem sistemas de tratamento de água convencionais, como é o caso do herbicida Paraquat.

Nesse contexto, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA). Esses processos são baseados na geração de radicais hidroxila, os quais são agentes altamente oxidantes, sendo capazes de causar a mineralização de uma grande variedade de compostos orgânicos em substâncias não tóxicas como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água sem gerar subprodutos (FERREIRA, 2005).

Entre os POAs destaca-se a fotocatalise heterogênea, devido ao seu potencial para aplicação na degradação de poluentes. Nesse tipo de processo são utilizados semicondutores ativados através da radiação solar ou artificial, que atuam como fotocatalisadores na degradação de substâncias contaminantes (TREVISANI, 2013).

Os principais semicondutores utilizados na fotocatalise são dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), dióxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ), dióxido de escândio ( $\text{SnO}_2$ ), dióxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ), Sulfeto de cádmio ( $\text{CdS}$ ) e sulfeto de zinco ( $\text{ZnS}$ ), e destes, o que tem se apresentado como um excelente catalisador na fotodegradação de poluentes orgânicos é o  $\text{TiO}_2$ . Ele é o mais utilizado por ser de baixo custo, apresentar fotoestabilidade, uma das características mais importantes pra utilização de um semicondutor em fotocatalise, e a baixa toxicidade.

Cervantes, Zaia e Santana (2009) destacam que uma das estratégias utilizadas para melhorar a eficiência dos fotocatalisadores, melhorando também a banda de absorção de luz e, dessa forma, aumentando o potencial de utilização da luz solar é utilizar  $\text{TiO}_2$  dopado com diferentes íons metálicos de transição.

Zhu et al (2007) apontam que o metal utilizado com mais frequência é o ferro, pois a sua distribuição eletrônica faz com seja diminuída a energia necessária para a ativação do  $\text{TiO}_2$ .

O uso indiscriminado de herbicidas nas lavouras de todo o mundo causam a poluição de solos e também de águas superficiais e subterrâneas. Essas substâncias químicas não são removidas durante o processo convencional de tratamento de água, podendo chegar aos sistemas de distribuição. Diante disso, surge a necessidade do desenvolvimento de métodos baratos e que não gerem efluentes para a descontaminação dessas águas e, a fotocatalise heterogênea se mostra uma ótima opção. Este trabalho propõe a utilização de catalisadores de  $\text{TiO}_2$  dopados com ferro para aplicação em fotocatalise com o objetivo de promover a degradação do herbicida Paraquat.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a aplicação dos fotocatalisadores Fe/TiO<sub>2</sub> em processos de descontaminação ambiental a partir de reações de fotodegradação utilizando uma solução sintética do herbicida Paraquat.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i) Preparação de catalisadores a base de TiO<sub>2</sub> dopados com Ferro utilizando o método da impregnação, calcinação em diferentes temperaturas e avaliação da influência da temperatura de calcinação sobre as propriedades do material;
- ii) Caracterização dos catalisadores por meio de medidas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (determinação da área superficial específica, método B.E.T, volume específico e diâmetro médio de poros, isotermas de adsorção); Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia fotoacústica (PAS);
- iii) Realizar testes de fotólise (ausência de catalisador) e degradação fotocatalítica do Paraquat (presença de catalisador e luz).
- iv) Analisar a solução tratada utilizando espectrofotometria na região do UV-Vis.

## 1.3 JUSTIFICATIVA

A legislação ambiental brasileira não estipula valores máximos permitidos para a maior parte das substâncias químicas utilizadas em lavouras e isso dificulta o controle do seu uso. Aliado a isso, a população têm se mostrado cada vez mais preocupada em relação ao consumo desse tipo de substâncias tanto em alimentos quanto à água que recebem em suas casas. Analisando esses fatos, existe o interesse pelo desenvolvimento de tecnologias mais eficientes no tratamento de águas. Esses tratamentos devem apresentar alguns parâmetros como a simplicidade de execução, o tempo necessário para execução desse processo e, principalmente, baixo custo.

Nesse contexto, a fotocatalise heterogênea tem demonstrado grande potencial devido às suas características, tais como: ampla faixa de compostos orgânicos que podem ser degradados; elimina adição de oxidantes químicos; regeneração do catalisador ou uso do mesmo imobilizado; radiação solar pode ser empregada como fonte de energia para ativar o catalisador, além de ser um processo de baixo custo.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A produção da agricultura mundial vem aumentando com o passar dos anos. Seja para suprir a necessidade alimentar da população ou para a produção de bicompostíveis, as áreas cultivadas se expandem cada vez mais.

Com o objetivo de aumentar a produtividade de diversas culturas agrícolas, uma grande variedade de herbicidas está sendo utilizada para controlar ervas daninhas, prevenir e tratar doenças das plantas ou exterminar pragas como insetos, aracnídeos, entre outras (DOPPLER et al, 2014).

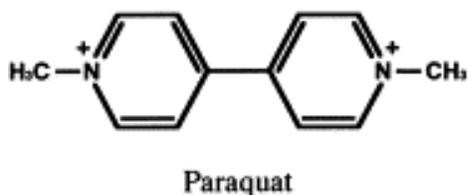
Segundo Guo e Tan (2014), herbicidas podem permanecer por décadas no solo devido a sua baixa taxa de degradação. O acúmulo dessas substâncias pode causar danos à saúde humana e ainda contaminar culturas sensíveis a esses herbicidas, devido ao arraste desses poluentes para reservatórios de águas subterrâneas. Os herbicidas além de possuírem persistência no meio ambiente, são aplicados em áreas bastante extensas. Esses produtos químicos podem ser cancerígenos, mutagênicos, teratogênicos e mimetizadores de hormônios (PRIMEL et al, 2005).

### 2.1 PARAQUAT

O uso de herbicidas não seletivos vem aumentando cada vez mais na agricultura mundial, pois eles antecipam o período de colheita, reduzem a interferência de plantas daninhas e podem melhorar a qualidade do produto colhido (AGOSTINETTO, FLECK, MENEZES, 2001).

O Paraquat (PQ) é um herbicida de contato não seletivo de biperidina, com ação dessecante e desfolhante utilizado no controle de uma grande variedade de plantas (FARAH et al, 2015). Seu nome segundo a IUPAC é 1,1'-dimetil-4,4'-biperidina-dicloreto. Ele é um composto orgânico e apresenta absorção de luz no comprimento de 256 nm (KUO et al, 2001).

A Figura 4 mostra a nanoestrutura do Paraquat.



**Figura 1 - Nanoestrutura do herbicida Paraquat.**  
**Fonte: FUKUE et al, 2002.**

O PQ apresenta uma grande variedade de aplicações devido a propriedades físicas e químicas, como elevado potencial de ligação, baixa pressão de vapor e a alta solubilidade em água, cerca de 625 mg/L a 25 °C (SANTOS, ALVES e MADEIRA, 2011). No entanto, se ingerido acidentalmente ou deliberadamente é um dos venenos mais tóxicos entre os demais herbicidas (BRIGANTE e SCHULZ, 2011).

As propriedades herbicidas e toxicológicas relacionadas ao PQ se devem a troca de um elétron por um cátion, formando então um radical livre que reage com o oxigênio molecular, voltando à forma inicial de cátion e dando origem a um ânion superóxido. Esse radicalé responsável direta ou indiretamente pela morte celular (SERRA, DOMINGOS e PRATA, 2003).

O resíduo de PQ no meio ambiente tem se tornado um perigo potencial para a saúde (LEE, KIM e KIM, 2011). Inicialmente acreditava-se que ele seria seguro para uso agrícola, por apresentar forte interação com as principais frações minerais do solo, as argilas e matéria orgânica, sendo inativado assim que entrasse em contato com o solo por adsorção irreversível em argila. No entanto, esse herbicida já foi detectado em fluxos de água, os quais podem ter sido contaminados a partir de um transporte vertical promovido por coloides dissolvidos através do perfil do solo (SANTOS, et al, 2013).

Em um estudo realizado na província de Valência (FERNÁNDEZ et al, 1998), foram encontradas concentrações médias de PQ entre 0,01 µg/L e 3,95 µg/L em corpos d'água analisados. Estudos mais recentes (AMONDHAM et al, 2006), encontraram grandes quantidades de PQ em amostras de solo analisadas em locais próximos à Bacia do Rio Yom, na Tailândia e demonstraram que esse herbicida não é completamente adsorvido quando em contato com o solo. Os pesquisadores ainda identificaram alguns aspectos que melhoram a adsorção deste, como a quantidade de ferro presente no solo, por exemplo.

Mesmo em pequenas quantidades, o PQ pode passar pelas etapas de tratamento de água, podendo atingir os sistemas de distribuição, causando ameaças à saúde

humana, sendo, portanto, necessários tratamentos mais eficazes como, por exemplo, a oxidação ou adsorção (SANTOS et al, 2013).

Estudos utilizando o dióxido de titânio para a fotodegradação do Paraquat têm demonstrado bons resultados na degradação de soluções aquosas do herbicida utilizando irradiação com lâmpada de mercúrio (LEE, KIM e KIM, 2011).

## **2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA), vêm se destacando por promoverem a degradação de compostos orgânicos devido à formação de radicais hidroxila que são altamente reativos (COSTA et al, 2014).

Os POA são processos que envolvem a aplicação de um agente oxidante, como o oxigênio, por exemplo, combinado com um agente catalítico, como o dióxido de titânio ou ferro, e muitas vezes utilizam como força motriz para a reação fontes de energia como a radiação UV ou ultrassom (CLEMENTE, MENINA e TABELA, 2013). Os POA se dividem em sistemas homogêneos e heterogêneos. Entre os processos mais utilizados podemos destacar o processo Fenton, o Fotofenton, a Ozonólise e a fotocátalise heterogênea (SANTOS, 2010; COSTA et al, 2014).

Os processos heterogêneos apresentam vantagens como seu baixo custo e uma ampla gama de aplicações, tendo a fotocátalise heterogênea se destacado como um dos mais vantajosos. A fotocátalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor utilizando radiação natural ou artificial, além de apresentar vantagens como a ampla variedade de compostos orgânicos que podem ser degradados e a reutilização do catalisador.

### **2.2.1 Fotocatálise Heterogênea**

A fotocátalise é baseada na excitação de um semicondutor por luz (TREVISANI, 2013). Sua descoberta se deu há cerca de três décadas por Fujishima e Honda em 1972, enquanto utilizam eletrodos de dióxido de titânio para realizar experimentos de foto-oxidação da água. O experimento conduzido por esses pesquisadores demonstrou que era possível promover a quebra da molécula de água utilizando um semicondutor ativado pela luz solar e partir disso começaram a ser desenvolvidos trabalhos na área (RIBEIRO et al, 2012). No entanto, foi só a partir dos anos 80 que pesquisas identificaram a fotocátalise como uma

tecnologia promissora para o tratamento de efluentes contendo moléculas orgânicas (WANG, YANG e HE, 2011).

A fotocatalise é iniciada quando o catalisador captura fótons com energia maior que o *band gap* (a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução) do semiconductor, dessa forma, um elétron da banda de valência é promovido para a banda de condução. Ao promover esse elétron para uma banda de condução é formada uma lacuna na banda de valência e a banda de condução passa a possuir elétrons (SANTANA, BONANCÊA e TAKASHIMA, 2003). A carga portadora gerada pela banda condutora interage com a água e o oxigênio presente no meio produzindo uma oxidação intermediária, a qual produz radicais hidroxila. Esses radicais são muito reativos e apresentam a capacidade de oxidar poluentes e fragmentá-los por meio de ataques sucessivos dos radicais livres. Após esses ataques, a maioria dos compostos orgânicos são degradados a subprodutos como água, dióxido de carbono e ácidos minerais (PATIL; NAIK; SHRIVASTAVA, 2011).

Os semicondutores são muito utilizados por apresentarem uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia, conforme mostrado na Figura 1.

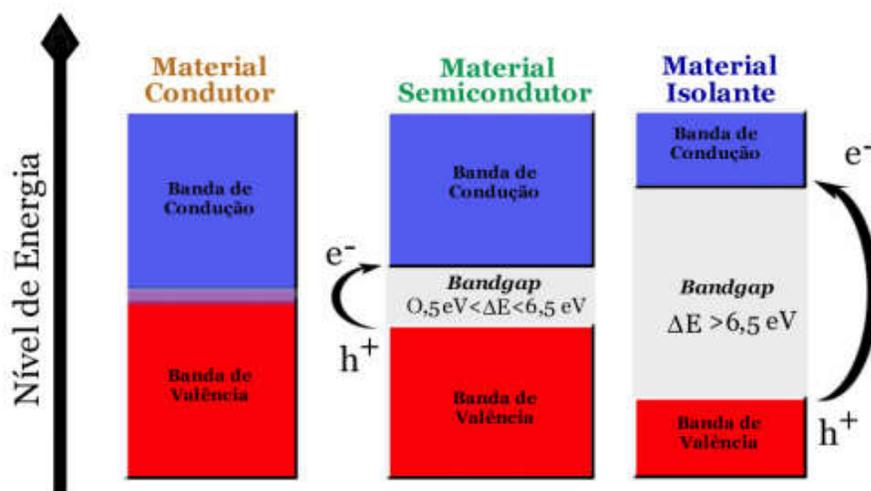


Figura 2 - Materiais condutores, semicondutores e isolantes.  
 Fonte: SANTOS, 2010.

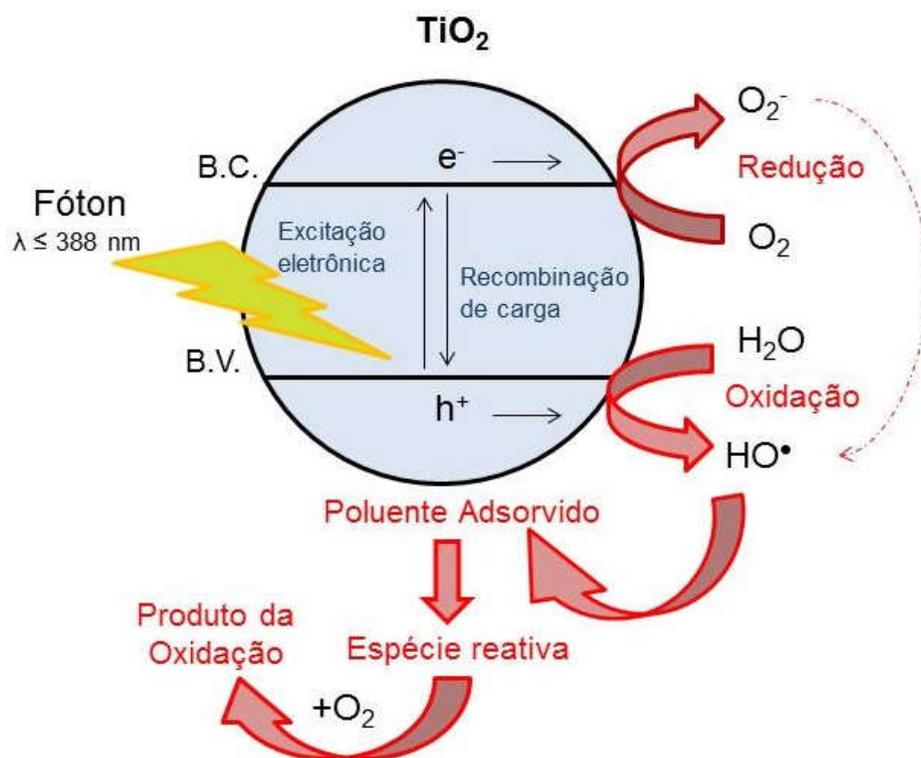
Conforme apontado na Figura 1, os semicondutores apresentam um espaço vazio entre a banda de condução e a banda de valência da mesma forma que os materiais isolantes. O que os diferencia é o *band gap*, ou seja, a distância entre essas duas bandas. Os materiais isolantes apresentam um alto *band gap* e a quantidade de energia necessária para ativá-los é muito elevada, o que inviabiliza o seu uso como fotocatalisadores.

As reações de degradação ocorrem na zona de interface entre a solução e o semicondutor eletricamente excitado, gerando radicais hidroxila sem a ocorrência de mudanças na estrutura química (COSTA et al, 2013).

A reação de fotocálise se inicia quando um fóton atinge a superfície do semicondutor com uma energia ( $h\nu$ ) maior ou igual a energia de band gap do semicondutor. Nesse momento, um elétron ( $e^-$ ) passa da BV para BC, gerando uma lacuna na BV ( $h^+$ ). O elétron e a lacuna podem recombinar-se novamente, liberando a energia adquirida anteriormente na forma de calor ou reagir com substâncias que sejam doadoras ou receptoras de elétrons que estejam adsorvidos na superfície do semicondutor.

Quando não há substâncias em contato com o semicondutor, a lacuna e o elétron se recombinam em frações de nanossegundos. No entanto, se substâncias sequestradoras estiverem adsorvidas na superfície do semicondutor, estas prendem o elétron evitando que haja a recombinação elétron-lacuna e dessa forma podem ocorrer uma série de reações de oxidação ou redução, as quais são responsáveis pela degradação das substâncias orgânicas (MOURÃO et al, 2009).

A Figura 2 mostra o mecanismo simplificado de geração de radicais hidroxila pelo semicondutor a partir da fotoativação do catalisador pela incidência de luz.



**Figura 3 - Mecanismo simplificado de fotoativação de um semicondutor.**  
 Fonte: adaptado de YASMINA et al. (2014)

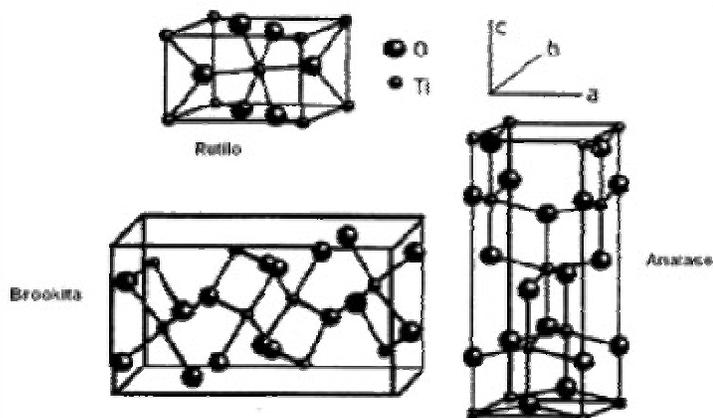
Os semicondutores podem agir em processos de oxidação e redução após serem ativados pela luz porque a estrutura eletrônica desses materiais permite que ocorra o mecanismo descrito na Figura 2. Os semicondutores mais utilizados para aplicações como fotocalisadores são o óxido de zinco (ZnO), óxido de ferro III (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) (SANTOS, 2010).

Nem todos os semicondutores podem ser utilizados em fotocatalise por não satisfazerem as condições de fotoatividade (ativação por meio da radiação UV) e fotoestabilidade (não perdem suas características físicas na presença de luz). Isso pode ser observado no caso do sulfeto de Cádmio (CdS) que pode absorver radiação até 510 nm, mas sofre fotocorrosão quando recebe a incidência da luz UV e gera Cd<sup>2+</sup>, impossibilitando seu uso em processos de descontaminação (TEIXEIRA, 2004).

### 2.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio ou titânia possui fórmula molecular TiO<sub>2</sub> (HANAOR e SORRELL, 2011) e apresenta propriedades mecânicas, óticas e elétricas ótimas, além de apresentar uma boa estabilidade química, ser barato e de fácil obtenção (COSTA et al, 2013).

O TiO<sub>2</sub> pode ser encontrado em três formas alotrópicas na natureza: rutilo, anatase e brookita, sendo a estrutura cristalina de cada um demonstrado na Figura 3. As principais utilizações do dióxido de titânio são em tintas e revestimentos, plásticos, papéis e tintas de impressão além de uma gama de utilizações em menores escala como produtos farmacêuticos, alimentos e cosméticos (FELTRIN et al, 2013).



**Figura 4 - Disposição geométrica das estruturas cristalinas: rutilo, anatase e brookita.**  
**Fonte: FELTRIN ET AL, 2013.**

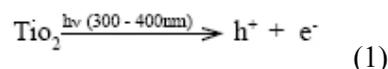
As três formas do dióxido de titânio se diferem apenas pela conformação espacial dos átomos de titânio e de oxigênio dentro da célula unitária. A fase brookita e a rutilo apresentam pouca utilização comercial, principalmente devido ao preço elevado (HANAOR e SORRELL, 2011)

A fase mais utilizada em aplicações de fotocatalise é fase anatase. Essa forma do  $\text{TiO}_2$  é a que possui o maior valor de *band gap* quando comparada com as demais formas. O *band gap* da fase anatase é de 3,2 eV, enquanto o da fase rutilo é 3,0 eV (TREVISANI, 2013).

O  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor muito promissor na utilização em fotocatalise devido a sua elevada atividade fotocatalítica, fotoestabilidade e não toxicidade (JUNWEI et al, 2011).

Os principais fatores que influenciam o desempenho de um semicondutor na fotocatalise estão relacionados com a banda destes semicondutores. No caso do  $\text{TiO}_2$ , seu desempenho também está relacionado com a fase cristalina, área superficial específica, tamanho e morfologia da partícula além das condições a que este é submetido durante o tratamento térmico (FELTRIN et al, 2013).

O forte poder oxidativo do  $\text{TiO}_2$  está relacionado com a formação de lacunas positivas ( $h^+$ ) que apresentam potenciais oxidativos maiores que os potenciais de redução dos elétrons que passam para a banda de condução. Esse processo pode ser representado pela equação (1) (FELTRIN et al, 2013).



Em reações realizadas em meio aquoso, há tanto água na forma molecular como dissociada ligadas na superfície do catalisador, o que ocorre por meio de um mecanismo de adsorção dissociativa. A água presente na superfície do catalisador é oxidada pelas lacunas positivas formando radicais hidroxila (VAMATHEVAN et al, 2002).

Quando há oxigênio presente no processo de adsorção dissociativa, os radicais intermediários formados pelos compostos orgânicos sofrem reações em cadeia e consomem o radical oxigênio. Nessa reação, a matéria orgânica se decompõe em dióxido de carbono e água e, no caso de compostos orgânicos que contém nitrogênio e cloro, os produtos finais também apresentam óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e ácido clorídrico (HCl). Sob determinadas condições, os compostos orgânicos podem reagir diretamente com as lacunas positivas e, nesse caso, os compostos sofrem decomposição oxidativa (FELTRIN et al, 2013).

Os comprimentos de onda que podem ser absorvido pelo  $\text{TiO}_2$  correspondem a cerca de 4 a 6% do espectro solar (PIEWNUAN et al, 2014). Como a absorção de radiação está diretamente relacionada com o tamanho do *band gap* do semicondutor, algumas técnicas são utilizadas para diminuir o *band gap*, melhorando principalmente o desempenho desse catalisador em relação à absorção de luz solar e diminuindo a energia de ativação deste semicondutor. Entre essas técnicas, a adição de um metal sobre o semicondutor vem apresentando excelentes resultados.

## 2.4 MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DO $\text{TiO}_2$ COM METAIS

Os fotocatalisadores apresentam muita versatilidade e são destacados por proporcionarem condições suaves para o desenvolvimento da reação. No entanto, essas aplicações são limitadas pela baixa eficiência dos semicondutores frente a alguns compostos, principalmente os que contem estruturas aromáticas (WANG et al, 2014).

Para melhorar a eficiência dos fotocatalisadores, são adicionados dopantes, os quais modificam o *band gap* e eliminam defeitos da matriz do semicondutor, aumentando assim a eficiência na degradação de poluentes orgânicos e diminuindo a energia necessária para sua ativação (SANTOS, 2010).

Estudos têm sido desenvolvidos para melhorar a capacidade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  utilizando a dopagem com íons ou metais de transição 3d de baixo custo, como o ferro (Fe) e o cromo (Cr) (WANG et al, 2014; BHATIA e DHIR, 2016), pois a sua distribuição eletrônica faz com seja diminuída a energia necessária para a ativação do  $\text{TiO}_2$ , melhorando a separação das lacunas dos elétrons fóton induzidos e podem prolongar a absorção da radiação para o espectro visível (OBATA et al, 2014).

Silva et al (2005) observaram que a deposição de metais sobre o  $\text{TiO}_2$ , pode impedir a recombinação elétron-lacuna, beneficiando a oxidação fotocatalítica de poluentes orgânicos. No entanto, pode haver a formação de lacunas positivas quando da ativação fotocatalítica, fazendo com que a carga negativa das partículas de metal seja atraída para essas lacunas. Se essas cargas negativas acumuladas não forem consumidas nem transferidas para o metal, elas se tornam centros de recombinação dos pares elétron-lacuna e isso pode diminuir a eficiência do semicondutor na degradação de substâncias orgânicas. Para evitar problemas decorrentes da formação de cargas negativas no semicondutor, é necessário que seja analisada a

concentração adequada de dopante no fotocatalisador para que se obtenha a degradação efetiva do poluente na corrente aquosa a ser tratada (BHATIA e DHIR, 2016).

Entre os vários metais utilizados na dopagem do  $\text{TiO}_2$ , o ferro é mais frequentemente empregado devido a singularidade da sua camada eletrônica, que pode diminuir a diferença de energia do *band gap* através da formação de níveis de energia intermediários e diminuição da recombinação dos pares elétron-lacuna, capturando os fotoelétrons gerados (ZHU et al, 2007).

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores 0%Fe/TiO<sub>2</sub>, 0,5%Fe/TiO<sub>2</sub>, 1,0%Fe/TiO<sub>2</sub>, 1,5%Fe/TiO<sub>2</sub>, 2,0%Fe/TiO<sub>2</sub>, foram preparados segundo o método de impregnação com excesso de solvente. A base para o fotocatalisador foi o Dióxido de Titânio (anatase), 99,8%, Sigma Aldrich, e o precursor metálico empregado foi o Nitrato de Ferro III (ICO) Nonahidratado P.A. ACS (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O).

Para o preparo dos catalisadores foram aferidas as massas de dióxido de titânio (10 g) e nitrato de ferro (0,36; 0,73; 1,10 e 1,48 g para os percentuais de ferro de 0,5; 1; 1,5 e 2%, respectivamente) em balança analítica Bel Engineering. A massa de dióxido de titânio foi transferida para um balão de rotaevaporador e umedecida com 9,5 mL de água ultrapura com leve agitação até que fosse formada uma pasta. Em seguida, o nitrato de ferro foi dissolvido em 10 mL de Álcool Etilico Absoluto P.A.-A.C.S. 99,5% - SYNTH e misturado a pasta de dióxido de titânio. Essa mistura foi mantida em rotação por 17 horas em temperatura ambiente.

Após o tempo necessário para que o ferro fosse impregnado no suporte (17 h), o solvente foi (retido por evaporação com aquecimento a 60 °C no próprio rotaevaporador. Os catalisadores foram, então, secos em estufa por 9 horas a 110°C e calcinados em mufla por 3 horas nas temperaturas de 300, 400, 500, 600 e 700 °C.

Todos os reagentes foram utilizados da mesma forma como foram recebidos.

#### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

##### 3.2.1 Determinação da área superficial específica (método B.E.T.), volume específico, diâmetro médio de poros, isothermas de adsorção

O método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller) foi empregado, com as medidas de adsorção física realizadas a temperatura do nitrogênio líquido (- 196°C) em um equipamento QUANTA CHROME modelo Nova-1200. Na determinação da área superficial, volume específico e diâmetro médio de poros e das isothermas de adsorção com este equipamento, as amostras dos precursores óxidos foram previamente tratadas a 180°C, a vácuo, por 2 horas. O

objetivo desse tratamento é de eliminar possíveis condensados existentes nos poros dos sólidos e gases adsorvidos.

A determinação experimental das isotermas de adsorção pode ser realizada por meio de dois métodos distintos: estáticos ou dinâmicos. Em qualquer um dos casos, é necessário a gaseificação do sólido por aquecimento sob vácuo. Nos métodos estáticos, admitem-se quantidades sucessivas da substância a adsorver (adsorvente) num volume previamente evacuado no qual se encontra a amostra do catalisador. Após, determina-se a quantidade adsorvida, quando se atinge o equilíbrio, para cada valor da pressão estipulado. A quantidade adsorvida pode ser determinada gravimetricamente, por meio de uma microbalança elétrica ou volumetricamente. No caso da determinação volumétrica, o cálculo baseia-se na aplicação da equação dos gases ideais, uma vez conhecido o volume do sistema (por calibração prévia).

### **3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Utilizou-se para a análise um Microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA 3 LMU marca TESCAN, completo com, filamento de W 30 kV, resolução de 3.0 nm, detectores SE e BSE retrátil, modo de baixo-vácuo (500 Pa) câmara com diâmetro interno de 230mm e abertura de porta de 148 mm, estágio 5 eixos compucêntrico, totalmente motorizado, com movimentos X: 80 mm, Y: 60 mm e Z: 47 mm, câmera CCD para visualização da câmara de amostras e software “chamberview”, software operacional VegaTC, sistema de processamento de dados e track-ball.

O Microscópio é também equipado com Detector EDS, seco, modelo AZTec Energy X-Act, resolução 130eV, marca Oxford.

### **3.2.3 Espectroscopia Fotoacústica**

A espectroscopia fotoacústica é um método que permite a obtenção de espectros de absorção ótica de sólidos, semi sólidos, líquidos e gases. É uma técnica versátil, que permite a análise de amostras tanto opacamente quanto transparentes. A luz espalhada pela amostra, que constitui um sério problema nas demais técnicas de espectroscopia ótica, não provoca nenhum problema relevante para a fotoacústica, uma vez que apenas luz absorvida pela amostra é convertida no sinal desejado. Por outro lado, esta técnica, na maioria dos casos, não exige uma preparação rigorosa da amostra. Mais ainda: por ser uma técnica não

destrutiva, permite o acompanhamento da mesma amostra quando submetida a diversos tratamentos químicos, térmicos, físicos, etc. Os espectros de absorção fotoacústica fornecem elementos importantes no estudo das bandas de energia de um dado elemento, uma vez que permite a atribuição das transições óticas envolvidas.

### 3.2.4 Solução Sintética de Paraquat

A solução sintética do herbicida PQ foi preparada diluindo 0,1g de ParaquatDichloride x-hidrate PESTANAL Sigma-Aldrichem100 mL de água ultrapura. Após obtenção da solução estoque de 1000 ppm, foram realizadas diluições dessa solução para a concentração desejada nos testes catalíticos.

## 3.3 TESTES CATALÍTICOS

Os experimentos fotocatalíticos foram conduzidos em um reator de 1000 mL de vidro borossilicato equipado com capa externa para refrigeração por água e agitação, feita por um agitador magnético, conforme o esquema demonstrado na Figura 5. A temperatura do reator foi mantida a cerca de 18 °C utilizando um banho ultratermostático Modelo SP-152/10 e a radiação UV obtida por uma Lâmpada de Vapor de Mercúrio de 250 W, a qual teve seu bulbo original de proteção removido.

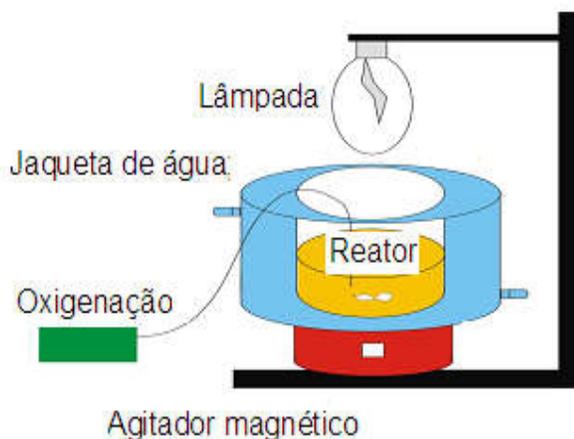


Figura 5 – Esquema do aparato experimental para realização dos testes catalíticos

Foi adicionado ao reator 500 mL da solução sintética de Paraquat na concentração de 15 mg.L<sup>-1</sup> e adicionados 1 g de catalisador. A mistura reacional dentro da célula de reação foi mantida em suspensão por meio de agitação, na presença de O<sub>2</sub> a 5 cm<sup>3</sup>/min em equilíbrio com a suspensão.

As reações foram mantidas durante 180 minutos e alíquotas da solução foram retiradas em intervalos de tempos regulares (0, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min). As amostras retiradas foram filtradas utilizando-se filtros milipore inerte de 22 µm de poro e analisadas em espectrômetro de absorção molecular UV-Vis Femto 800XI no comprimento de onda de cerca de 256 nm utilizando cubeta de Quartzo.

### **3.3.1 Fotólise**

Foi realizado o teste de fotólise, ou seja, de fotorredução na presença de luz UV fornecida pela lâmpada de vapor de mercúrio e na ausência do catalisador. A metodologia experimental utilizada foi a mesma adotada nos testes catalíticos, conforme já descrito no item 3.3.

## **3.4 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS**

Para otimizar as condições experimentais de maneira segura e eficiente sem a necessidade de um número infinito de experimentos, foi realizado um planejamento composto central para entender os fatores que podem influenciar na eficiência fotocatalítica dos catalisadores preparados.

As variáveis utilizadas foram a massa de dopante adicionada ao dióxido de titânio (0; 0,5; 1; 1,5 e 2% de ferro em massa) e a temperatura em que o catalisador foi calcinado (300, 400, 500, 600 e 700 °C). As condições reacionais (Temperatura, agitação, oxigenação e tempo de reação) foram mantidas constantes para todos os experimentos.

A Tabela 1 mostra as variáveis e os níveis utilizados e demonstra a matriz experimental do planejamento composto com rotação dos pontos centrais. Foram utilizadas duas variáveis e dois níveis diferentes para cada uma das variáveis, com três pontos centrais. Dessa forma foi construída uma matriz experimental 2<sup>2</sup> com três pontos centrais, conduzindo a um total de 11 experimentos.

Tabela 1: Matriz do planejamento composto com ponto central

| Experimento | Temperatura de calcinação* | Percentual de ferro* |
|-------------|----------------------------|----------------------|
| 1           | 600 (+1)                   | 1,5 (+1)             |
| 2           | 600 (+1)                   | 0,5 (-1)             |
| 3           | 400 (-1)                   | 1,5 (+1)             |
| 4           | 400 (-1)                   | 0,5 (-1)             |
| 5           | 700 (+ $\alpha$ )          | 1 (0)                |
| 6           | 300 (- $\alpha$ )          | 1 (0)                |
| 7           | 500 (0)                    | 0 (- $\alpha$ )      |
| 8           | 500 (0)                    | 2 (+ $\alpha$ )      |
| 9           | 500 (0)                    | 1 (0)                |
| 10          | 500 (0)                    | 1 (0)                |
| 11          | 500 (0)                    | 1 (0)                |

\* Os valores (+ $\alpha$ ), (- $\alpha$ ), (0), (+1) e (1) representam os níveis de cada variável.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

O dióxido de titânio é um material muito utilizado na fotocatalise por apresentar bons resultados na degradação de diversos tipos de poluentes orgânicos sem que ocorra a formação de subprodutos. Uma das limitações no uso desta substância é o valor de *band gap*, o qual absorve apenas 5% do espectro solar, diminuindo o potencial para utilização dessa fonte de energia. Dessa forma, o uso de técnicas que permitem aumentar a eficiência dos semicondutores como a diminuição da ocorrência das reações de recombinação entre o par elétron-lacuna, alargamento do espectro de absorção, aumentando a possibilidade da utilização de luz visível e aumento da área superficial tem sido amplamente utilizado. Entre essas técnicas está a utilização de um metal para a dopagem do semiconductor (ISHIGURO et al, 2013; VENIERI, 2015).

Nessa etapa do desenvolvimento do trabalho, tendo em vista as possibilidades de melhoramento dos semicondutores para serem utilizados em fotocatalise, ou seja, aumento da atividade catalítica, foram preparadas amostras de fotocatalisadores de dióxido de titânio dopados com ferro nas concentrações de metal de 0,5; 1; 1,5 e 2% em massa. A Figura 6 apresenta os fotocatalisadores obtidos nessa etapa, sendo visualmente perceptível a mudança na cor das substâncias com o aumento do percentual em massa de metal adicionado ao TiO<sub>2</sub>.



**Figura 6 - Catalisadores TiO<sub>2</sub> preparados pelo método da impregnação com os percentuais de ferro de: (A) 0%; (B) 0,5 %; (C) 1,0%; (D) 1,5%; (E) 2,0%**

A caracterização dos materiais preparados torna possível entender a influência da adição do dopante nas características físicas do semiconductor, bem como possibilitam avaliar os resultados obtidos nos estudos fotocatalíticos.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

### 4.2.1 Determinação da área superficial específica (método B.E.T.), volume específico, diâmetro médio de poros, isothermas de adsorção

A importância da determinação da área superficial específica, do volume específico e do diâmetro médio de poros dos catalisadores, além da obtenção das isothermas de adsorção está na relação entre esses parâmetros com a acessibilidade dos reagentes à superfície cataliticamente ativa. A área superficial específica, ou área B.E.T. nos fornece informações a respeito da área superficial total, incluindo metal e suporte e, eventualmente, uma indicação da distribuição do tamanho dos poros.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos através do método B.E.T.

**Tabela 2 - Resultados obtidos na caracterização pelo método B.E.T.**

| %Ferro | Temp. de calcinação<br>(°C) | Área superficial específica<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Volume específico<br>(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | Diâmetro médio<br>de poros (Å) |
|--------|-----------------------------|--|---|--------------------------------|
| 0      | 500                         | 12,02  | 0,09076   | 151,0                          |
| 0,5    | 400                         | 10,88  | 0,05037   | 92,60                          |
| 0,5    | 600                         | 12,00  | 0,1023  | 170,4                          |
| 1      | 300                         | 14,07  | 0,07164   | 101,8                          |
| 1      | 500                         | 11,13  | 0,05743   | 103,1                          |
| 1      | 700                         | 12,58  | 0,1072  | 170,5                          |
| 1,5    | 600                         | 11,54  | 0,1376  | 238,6                          |
| 2      | 500                         | 13,04  | 0,07338   | 112,6                          |

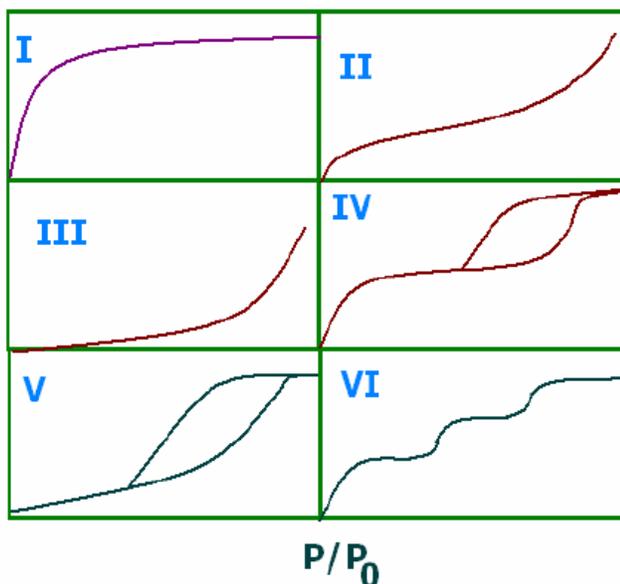
A área superficial elevada e as características das estruturas porosas são qualidades importantes para a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>. Quanto as características dos poros, tanto um grande volume de poros quanto o tamanho elevado dos mesmos podem representar benefícios à atividade fotocatalítica desse semicondutor (LI et al, 2015).

Segundo os dados obtidos na Tabela 2, é possível perceber uma variação na área superficial e nas características dos poros dos catalisadores com a mudança na temperatura de calcinação e nas características dos poros. A adição do metal ao semicondutor tende a diminuir a área superficial e o tamanho dos poros, no entanto a elevação da temperatura de calcinação faz com que tanto a área superficial quanto o volume dos poros aumente. Em temperaturas de calcinação maiores há a tendência de que sejam eliminados possíveis contaminantes da matriz como, por exemplo, a remoção de cloretos residuais. Além disso, íons com valência menor do que 4 e com pequenos raios iônicos, como é o caso do ferro,

entram na estrutura do dióxido de titânio na forma substitucional e compartilham oxigênio com Ti, favorecendo então a quebra das ligações Ti-O e favorecendo a mudança da estrutura cristalina do semiconductor de anatase para rutilo (FELTRIN et al, 2013).

A influência da temperatura de calcinação e do percentual de ferro em massa adicionado ao semiconductor sob a degradação do PQ será discutida mais a fundo na seção 4.3 referente aos ensaios catalíticos.

A IUPAC recomenda a classificação das isotermas de adsorção em seis tipos característicos representados na Figura 7.



**Figura 7 - Tipos de Isotermas de adsorção/dessorção**  
**Fonte: TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001**

As isotermas do tipo I são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (por exemplo, carvões ativos). A quantidade adsorvida tende a um valor limite quando  $P/P_0$  tende a 1, dependendo do volume de microporos. Essa isoterma representa também a adsorção química, caso em que o valor limite corresponde à formação de uma camada monomolecular adsorvida. Nas isotermas do tipo II e III a quantidade adsorvida tende para  $\infty$  quando  $P/P_0$  tende a 1, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas e ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos. As isotermas do tipo IV e V correspondem respectivamente, às isotermas II e III quando o sólido apresenta mesoporos (2–50nm) nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende a um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos capilares com adsorvido no estado líquido. A isoterma do tipo VI ocorre em superfícies uniformes não porosas e representa uma adsorção camada a

camada. A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida. As isotermas dos tipos III e V são pouco frequentes (ZUIM, 2010).

A Figura 8 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção obtidas para os catalisador 1% Fe/TiO<sub>2</sub> calcinado a 700°C. Todos os catalisadores estudados apresentaram o mesmo comportamento e as isotermas dos demais catalisadores estão demonstradas no Anexo 1.

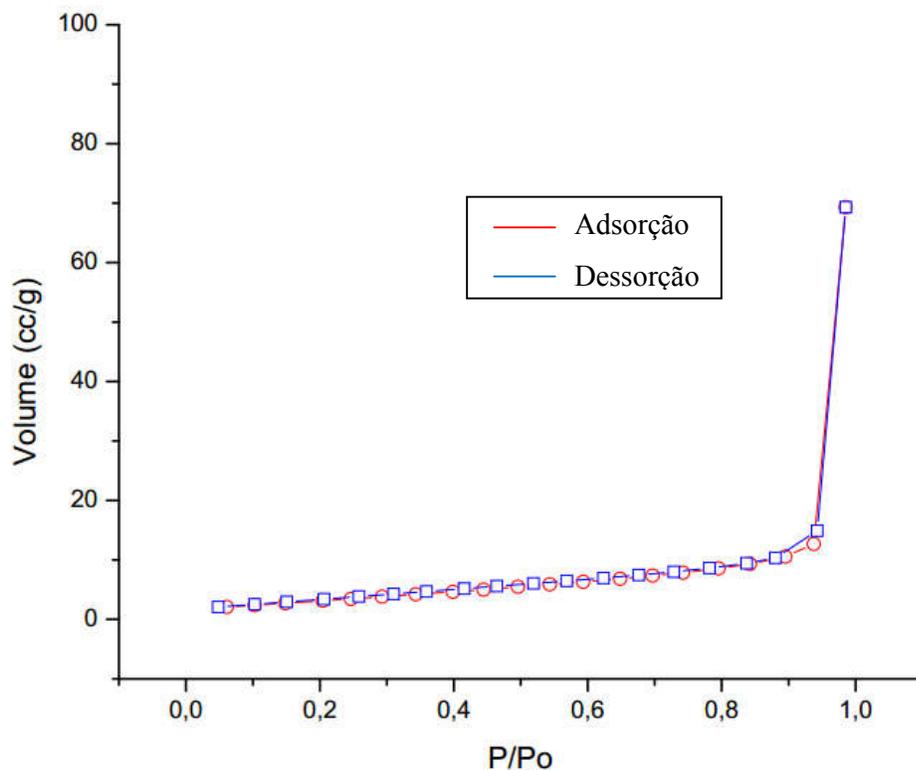
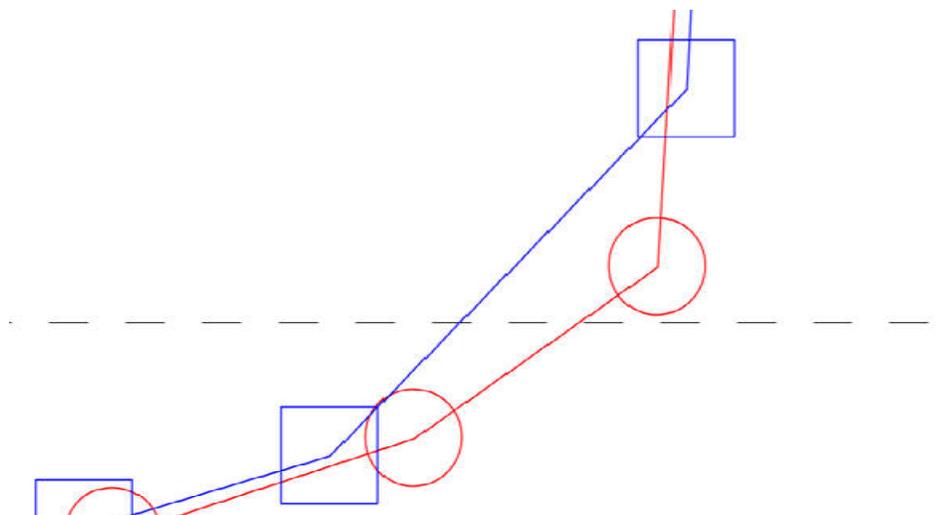


Figura 8 - Isotermas de adsorção/dessorção do catalisador de 1%Fe/TiO<sub>2</sub> calcinado 700 °C

Comparando a Figura 7 com a Figura 8, em princípio conclui-se que as isotermas encontradas são do tipo III. No entanto, quando as imagens são analisadas mais de perto (Figura 8.1), percebe-se uma histerese nas isotermas analisadas, fenômeno de adsorção física, o qual está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas e verifica-se, então, que a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção. A Figura 8 a quantidade adsorvida tende para o infinito quando o valor de  $P/P_0$  se aproxima de 1, portanto as amostras analisadas apresentam isotermas do tipo V, características de sólidos com mesoporos.

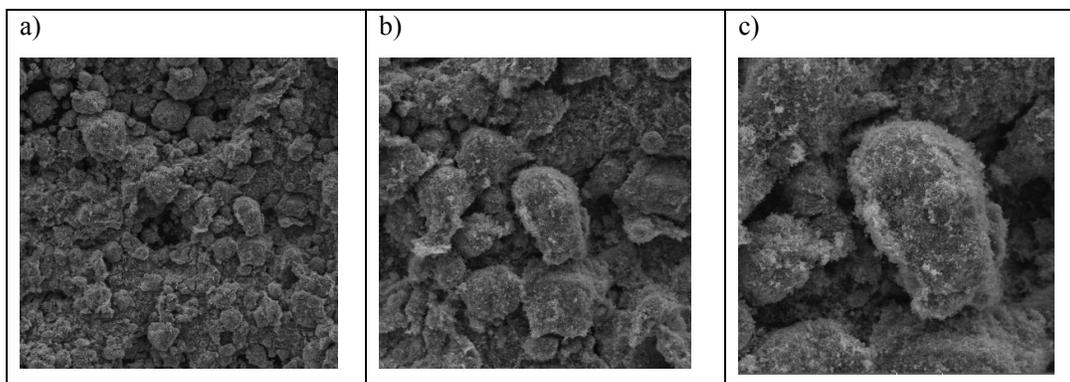


### 8.1 Imagem ampliada da Figura 8

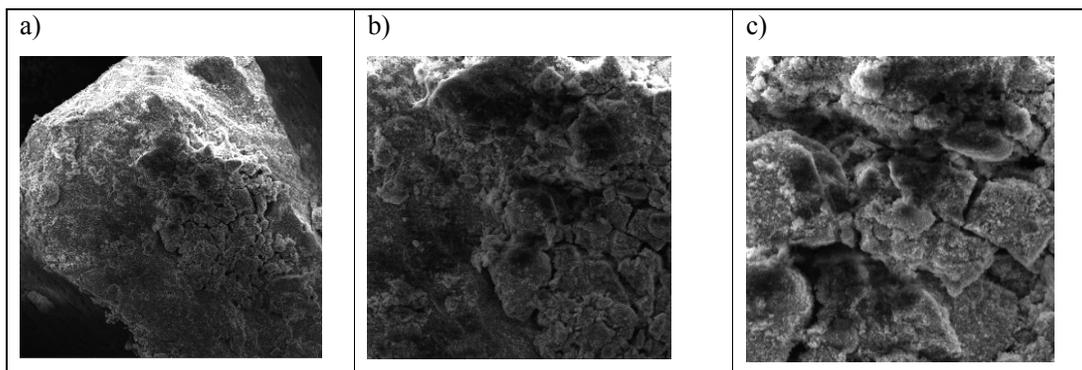
#### 4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura é dada a partir da interação entre o feixe de elétrons e a amostra onde são produzidas partículas e radiação que podem ser usadas para formar uma imagem ampliada da amostra. As interações mais importantes entre o feixe de elétrons primário e a espécie sólida para a investigação de catalisadores são aquelas que produzem informações sobre a topografia da superfície. Essas informações são obtidas por meio dos elétrons de baixa energia (elétrons secundários ou retro espalhados), que proporcionam o contraste fotográfico, permitindo, desse modo, estudar os baixos relevos da superfície. Essa análise é importante para o estudo da morfologia do suporte.

Analizou-se a morfologia dos catalisadores de dióxido de titânio calcinados a 700°C. A Figura 9 mostra a micrografia do dióxido de titânio sem a presença de dopantes, enquanto a Figura 10 mostra a micrografia do dióxido de titânio com adição de 2% de ferro.



**Figura 9 - Microscopia Eletrônica de Varredura para o TiO<sub>2</sub> calcinado a 700°C, aumento (a) 200x (b) 500x e (c) 1000x**



**Figura 10 - Microscopia Eletrônica de Varredura para 2% Fe-TiO<sub>2</sub> calcinado 700°C, aumento (a) 200x (b) 500x e (c) 1000x**

A eficiência dos processos fotocatalíticos pode sofrer influência da morfologia do material empregado como catalisador. Os materiais utilizados para esse fim podem apresentar partículas que vão da escala nanométrica até a micrométrica, sendo os mais indicados aqueles com menor área superficial para que se tenha uma melhor efetividade do processo de fotocatalise (STROPA, 2013).

Ao se analisar as micrografias apresentadas, é possível notar que estas apresentam distribuições diferenciadas. Na Figura 9, onde não há presença de ferro, o material se caracteriza por um aglomerado de pequenas partículas enquanto na Figura 10, onde há a adição de 2% de ferro, o material se apresenta em blocos maiores, evidenciando a mudança na morfologia do material com a adição de ferro.

Juntamente com a técnica de MEV foi realizada a técnica de EDS com o objetivo de verificar a composição dos materiais estudados e confirmar a presença de ferro na superfície

do semiconductor. A Figura 11 apresenta o EDS do catalisador de  $\text{TiO}_2$  e a Figura 12 apresenta o EDS para o catalisador com adição de 2% de ferro, ambos calcinados a  $700^\circ\text{C}$ .

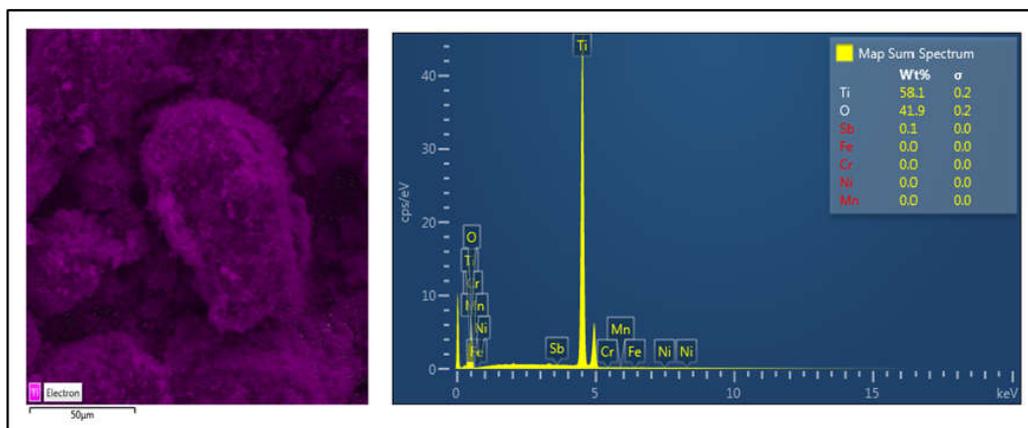


Figura 11 - EDS catalisador de  $\text{TiO}_2$  calcinado a  $700^\circ\text{C}$

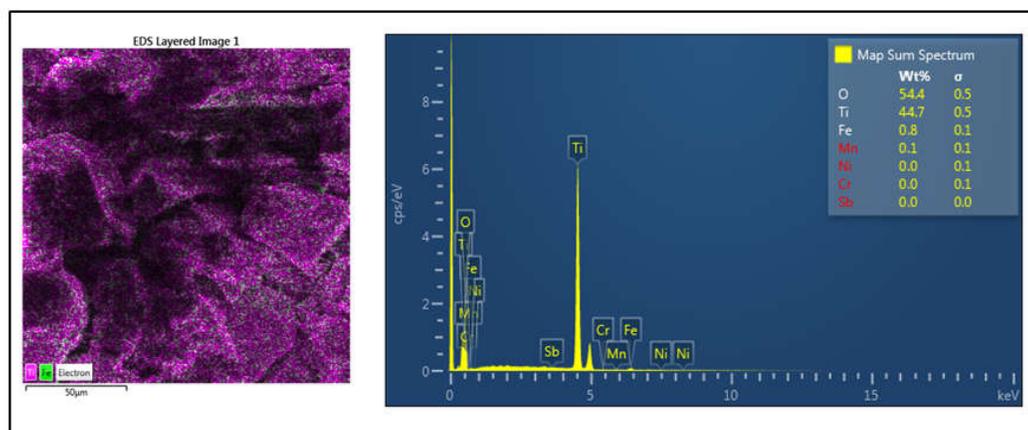


Figura 12 - EDS catalisador de  $\text{TiO}_2$  com adição de 2% de ferro calcinado a  $700^\circ\text{C}$

A Figura 12 mostra que o valor encontrado para o percentual de ferro encontrado na amostra analisada pela técnica de EDS é menor que o valor real adicionado ao semiconductor. Essa diferença entre a quantidade adicionada de ferro e a quantidade encontrada na amostra pode estar relacionada ao fato de as análises ocorrem em uma camada superficial das partículas dos fotocatalisadores e, como o  $\text{Fe}^{3+}$  apresenta um raio iônico semelhante ao raio iônico do  $\text{Ti}^{4+}$ , este pode ser incorporado na estrutura do  $\text{TiO}_2$  em posição intersticial ou substitucional, ocupando sítios do titânio na rede do  $\text{TiO}_2$  (SANTOS, 2011) e portanto, estar presente nos poros e em camadas mais internas, não sendo possível detectar sua presença na análise de EDS. Esse resultado também pode apontar para uma não uniformidade da distribuição das partículas de ferro na rede do semiconductor.

### 4.2.3 Espectroscopia Fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica é um método que permite a obtenção de espectros de absorção ótica de sólidos, semi sólidos, líquidos e gases. É uma técnica versátil, que permite a análise de amostras tanto óticamente opacas quanto transparentes. A radiação espalhada pela amostra, que constitui um sério problema nas demais técnicas de espectroscopia ótica, não provoca nenhum problema relevante para a fotoacústica, uma vez que apenas radiação absorvida pela amostra é convertida no sinal desejado. Por outro lado, esta técnica, na maioria dos casos, não exige uma preparação rigorosa da amostra. Mais ainda: por ser uma técnica não destrutiva, permite o acompanhamento da mesma amostra quando submetida à diversos tratamentos químicos, térmicos, físicos, etc. Os espectros de absorção fotoacústica fornecem elementos importantes no estudo das bandas de energia de um dado elemento, uma vez que permite a atribuição das transições óticas envolvidas.

O procedimento para análise consiste em inserir a amostra no espectrofotômetro em uma célula, sendo a mesma isolada do ambiente por meio de uma janela (usualmente feita de KBr) transparente à radiação infravermelho, este passo tem como propósito estabilizar a atmosfera presente no interior do equipamento, sendo esta composta principalmente de ar ou hélio. Quando a radiação atinge a amostra a mesma é aquecida, e a onda de calor proveniente desta também aquece o ar expandindo-o. A vibração mecânica ocasionada devido à expansão e contração da amostra e da camada de gás provoca um ruído, o qual é detectado por um microfone, transformando o som em um sinal elétrico que é enviado a um amplificador e enviado ao computador para ser processado e analisado. A partir do espectro obtido obtém-se a energia de bandgap do material (SMITH, 2011; FERRARI-LIMA, 2013).

O comprimento de onda correspondente à energia de *band gap* dos catalisadores foi determinado por meio da seguinte equação:

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{1240}{E},$$

onde

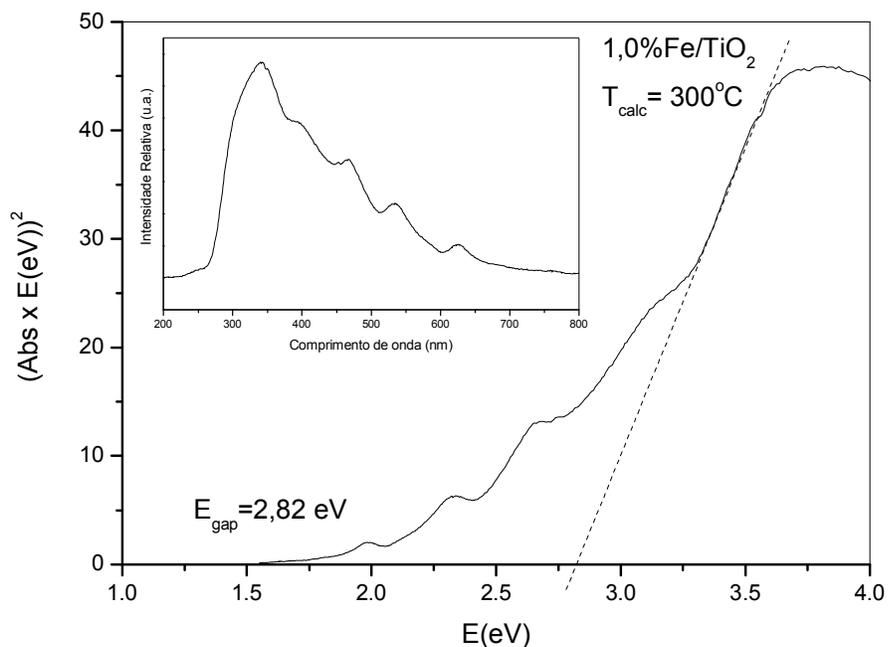
$\lambda$  é o comprimento de onda em nm;

$c$  é a velocidade da luz no vácuo ( $2,998 \times 10^{17}$  nm/s);

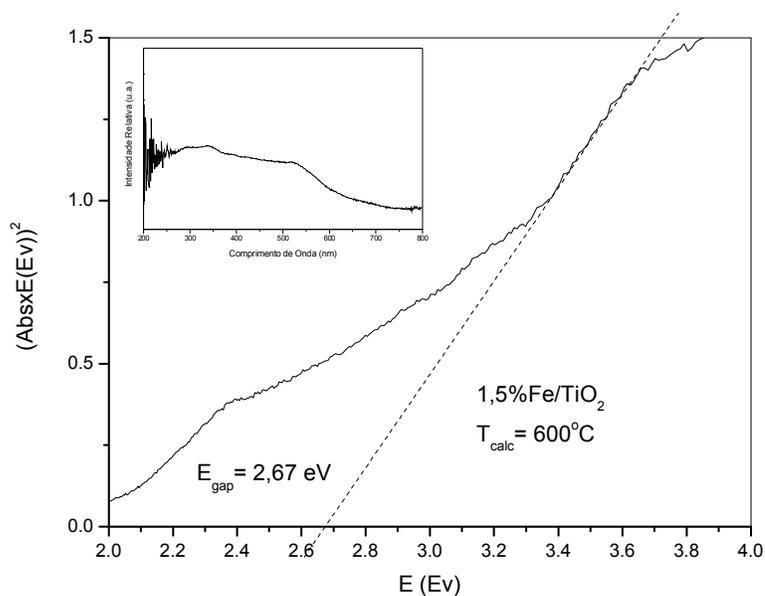
$h$  é a constante de Planck ( $4,136 \times 10^{-15}$  eV.s);

$E$  é a energia em eV.

A determinação do *band gap* foi realizado de modo direto ou seja  $m=2$ . O valor foi encontrado traçando o gráfico  $(Abs \times E(Ev))^2$  versus  $E(eV)$  e posteriormente inserindo uma linha tangente a curva tocando o eixo x ( $E(eV)$ ) sendo este valor o valor do *band gap*, conforme pode ser observado nas Figuras 13 a 19.



**Figura 13 - Curva para obtenção da Energia de *Band gap* para o fotocatalisador de 1,0%Fe/TiO<sub>2</sub> calcinado a 300 °C**



**Figura 14 - Curva para obtenção da Energia de *Band gap* para o fotocatalisador de 1,5%Fe/TiO<sub>2</sub> calcinado a 600 °C**

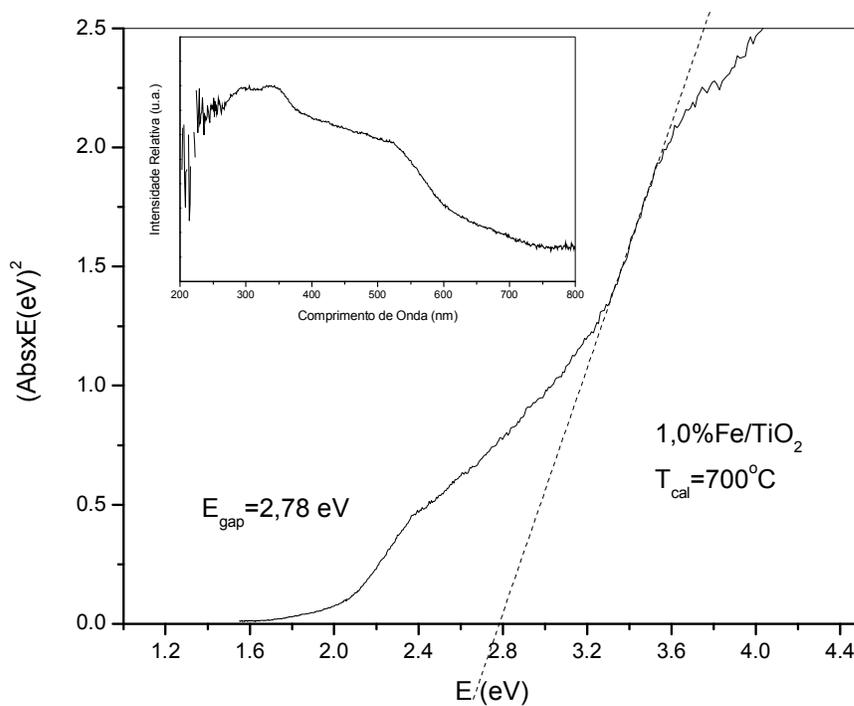


Figura 15 - Curva para obtenção da Energia de *Band gap* para o fotocatalisador de 1,0%Fe/TiO<sub>2</sub> calcinado a 700 °C

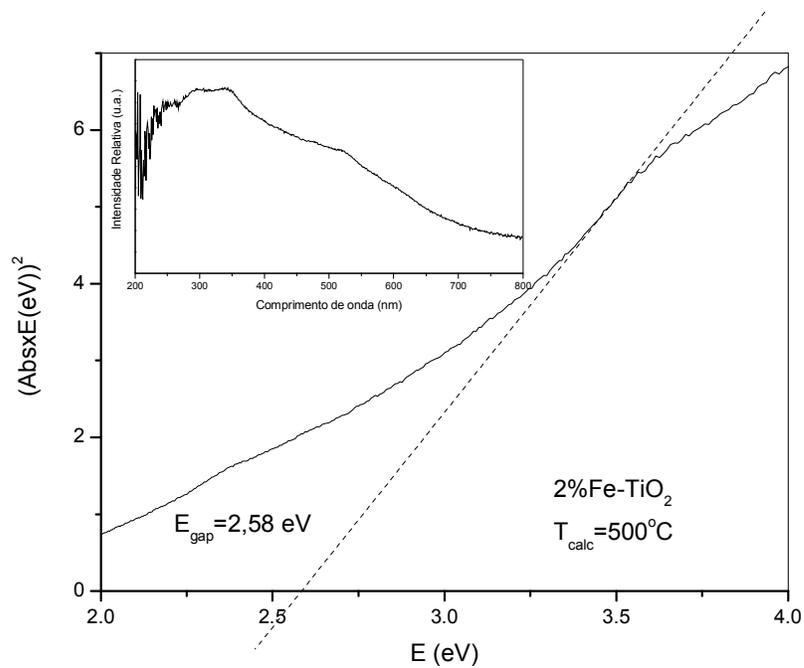


Figura 16 - Curva para obtenção da Energia de *Band gap* para o fotocatalisador de 2,0%Fe/TiO<sub>2</sub> calcinado a 500 °C

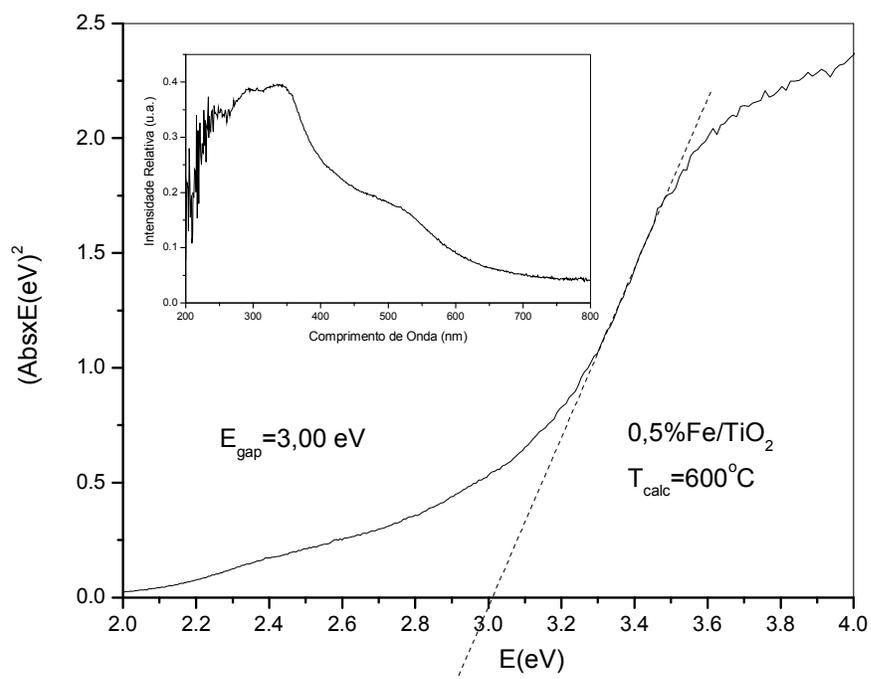


Figura 17 - Curva para obtenção da Energia de *Band gap* para o fotocatalisador de 0,5%Fe/TiO<sub>2</sub> calcinado a 600 °C

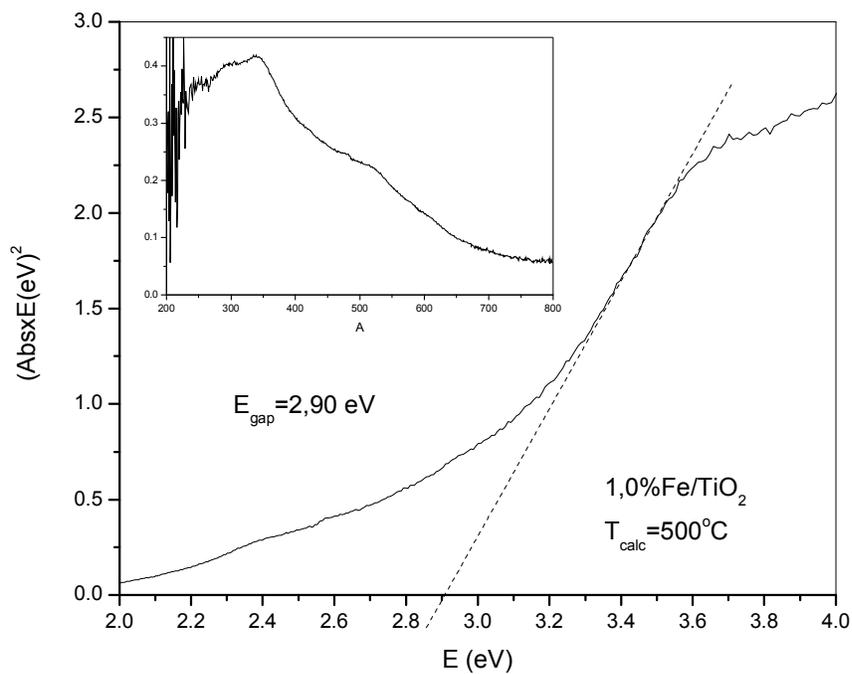
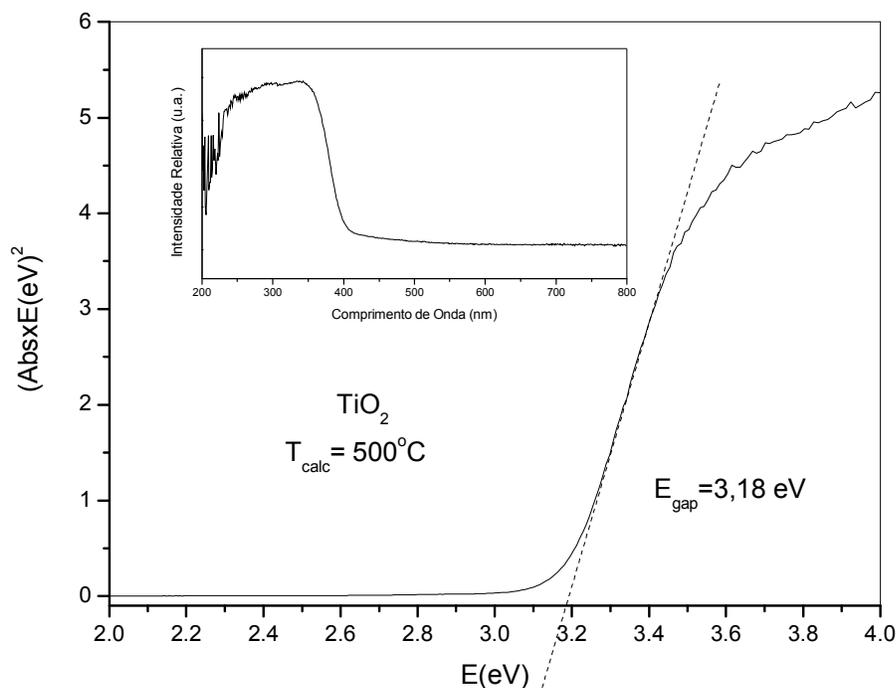


Figura 18 - Curva para obtenção da Energia de *Band gap* para o fotocatalisador de 1,0%Fe/TiO<sub>2</sub> calcinado a 500 °C



**Figura 19 - Curva para obtenção da Energia de *Band gap* para o fotocatalisador de TiO<sub>2</sub> calcinado a 500 °C**

Para facilitar a discussão dos resultados obtidos através dos ensaios de fotoacústica os dados de energia de bandgap dos materiais estudados estão dispostos na Tabela 3.

**Tabela 3—Energia de *Bandgap* dos fotocatalisadores estudados**

| Tipo de fotocatalisador        | Energia de <i>bandgap</i> * | Comprimento de onda $\lambda$ (nm) |
|--------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| TiO <sub>2</sub> 500 °C        | 3,18                        | 389                                |
| 0,5%Fe/TiO <sub>2</sub> 600 °C | 3,00                        | 413                                |
| 1%Fe/TiO <sub>2</sub> 300 °C   | 2,82                        | 439                                |
| 1%Fe/TiO <sub>2</sub> 500 °C   | 2,90                        | 427                                |
| 1%Fe/TiO <sub>2</sub> 700 °C   | 2,78                        | 446                                |
| 1,5%Fe/TiO <sub>2</sub> 600 °C | 2,7                         | 459                                |
| 2%Fe/TiO <sub>2</sub> 500 °C   | 2,6                         | 476                                |

\*energia de *bandgap* do TiO<sub>2</sub> é de 3,2 eV (anatase) (CHONG et al., 2010).

O aumento do percentual de ferro nas amostras de TiO<sub>2</sub> diminui a sua energia de *band gap*, melhorando a eficiência da fotocatalise e melhorando a banda de absorção do semicondutor. Também é possível notar através da Tabela 3 que para o percentual de ferro de 1,0%, a energia de *band gap* diminui com o aumento da temperatura de calcinação.

#### 4.2.4 Preparação da curva de calibração

Para as análises de degradação do herbicida PQ no espectrômetro de absorção molecular UV-Vis foi construída uma curva de calibração utilizando a solução de Paraquat nas concentrações que variavam de 0 a 15 mg.L<sup>-1</sup>.

O maior pico de absorção da molécula do herbicida ocorreu em cerca de 263 nm, como mostrado na Figura 20. Esse pico corresponde às bandas de absorção das ligações duplas da molécula de bipyridina.

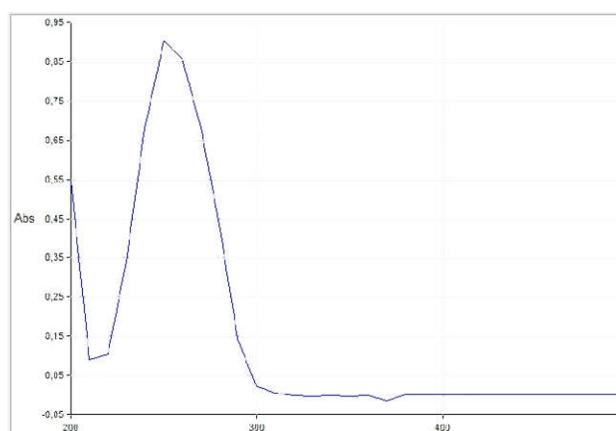


Figura 20 - Curva de varredura da solução de Paraquat.

Após a obtenção do pico máximo de absorção foi construída a curva de calibração, mostrado na Figura 21.

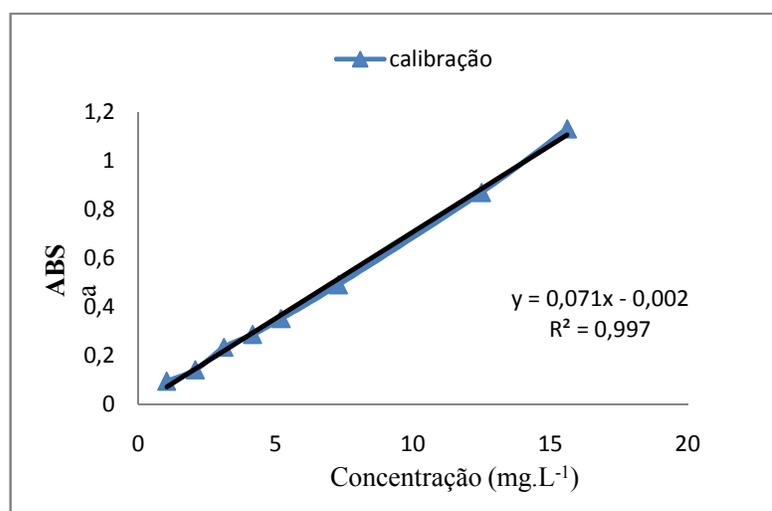


Figura 21 - Curva de calibração para análise das soluções de Paraquat no espectrômetro de absorção molecular UV-Vis

A partir da curva de calibração foram determinados os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ). O limite de detecção foi calculado considerando-se 3 vezes o desvio padrão de dez medidas consecutivas do branco das amostras dividido pelo valor da inclinação da respectiva curva de calibração, obtendo-se o valor de  $0,04 \text{ mg.L}^{-1}$ . Já o LOQ é definido como 3,3 vezes o LOD, sendo obtido o valor de  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ .

### **4.3 TESTES CATALÍTICOS E PLANEJAMENTO COMPOSTO COM PONTO CENTRAL**

#### **4.3.1 Fotólise**

Os testes de degradação do herbicida PQ utilizando radiação UV e na ausência de catalisador ocorreram nas mesmas condições experimentais descritas no item 3.3, porém com a ausência do fotocatalisador.

Os resultados obtidos demonstraram que apenas a presença de radiação não é capaz de promover a degradação do poluente estudado. Ao analisar a solução inicial do herbicida PQ no espectrofotômetro de massa, obteve-se uma absorbância de 1,05, correspondendo, segundo a curva de calibração apresentada na Figura 21, a uma concentração de  $14,89 \text{ mg.L}^{-1}$ . Após três horas de reação apenas em presença de luz, a absorbância obtida foi de 1,02, o que corresponde a uma concentração de  $14,7 \text{ mg.L}^{-1}$ .

A reação de fotólise demonstrou que a radiação UV isoladamente não é capaz de promover a degradação do herbicida Paraquat.

#### **4.3.2 Degradação Fotocatalítica**

Foram realizados os testes catalíticos conforme apresentados na Tabela 1, a fim de obter-se os parâmetros que podem influenciar na maior degradação do herbicida PQ, buscando otimizar esses parâmetros. Para isso utilizou-se o Planejamento fatorial composto com ponto central, o qual permite a análise da interação entre as variáveis estudadas, gerando superfícies de resposta capazes de estabelecer quais são os parâmetros que podem aumentar a eficiência da reação.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para a degradação do herbicida conforme os testes catalíticos estipulados na Tabela 1.

**Tabela 4 - Dados de remoção do herbicida Paraquat obtidos para cada um dos testes realizados**

| Experimento | Temperatura de calcinação* | Percentual de ferro* | Remoção do herbicida Paraquat (%) |
|-------------|----------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| 1           | 600 (+1)                   | 1,5 (+1)             | 39,44                             |
| 2           | 600 (+1)                   | 0,5 (-1)             | 58,31                             |
| 3           | 400 (-1)                   | 1,5 (+1)             | 59,13                             |
| 4           | 400 (-1)                   | 0,5 (-1)             | 87,31                             |
| 5           | 700 (+ $\alpha$ )          | 1 (0)                | 61,03                             |
| 6           | 300 (- $\alpha$ )          | 1 (0)                | 84,88                             |
| 7           | 500 (0)                    | 0 (- $\alpha$ )      | 90,20                             |
| 8           | 500 (0)                    | 2 (+ $\alpha$ )      | 88,61                             |
| 9           | 500 (0)                    | 1 (0)                | 72,77                             |
| 10          | 500 (0)                    | 1 (0)                | 72,63                             |
| 11          | 500 (0)                    | 1 (0)                | 72,44                             |

Para determinar os parâmetros estatísticos do planejamento fatorial foi utilizado o *software* MINITAB 17. A Tabela 5 apresenta os parâmetros estatísticos obtidos através do *software* com nível de confiança 95%.

**Tabela 5 - Parâmetros de análise de variância obtidos através do software Minitab 17**

| Parâmetro                            | Efeito  | Valor-T | Valor-p |
|--------------------------------------|---------|---------|---------|
| Temperatura                          | -0,5038 | -2,53   | 0,039   |
| % Ferro                              | -203,3  | -2,11   | 0,073   |
| Interação Temperatura versus % Ferro | 0,3931  | 2,05    | 0,043   |

Os efeitos analisados são estatisticamente significativos quando seus valores-p na Tabela 3 são menores do que  $\alpha$ . Como o nível de confiança estabelecido foi de 95%, o valor padrão  $\alpha$  é de 0,5. Dessa forma conclui-se que todas as variáveis estudadas têm influência significativa na degradação do herbicida Paraquat. A temperatura apresentou influência significativa por apresentar um valor-p menor que o valor padrão de  $\alpha$ , tendo o mesmo acontecido com o valor-p do percentual de ferro estudado. Da mesma forma, a interação entre as duas variáveis estudadas foi significativa, pois o valor-p encontrado para esta interação foi de 0,043. A Figura 22 apresenta o gráfico de contorno das variáveis estudadas, onde é possível

observar a influência da temperatura e percentual de ferro na remoção do herbicida. Também foi possível obter a superfície de resposta das variáveis estudadas, apresentada na Figura 23.

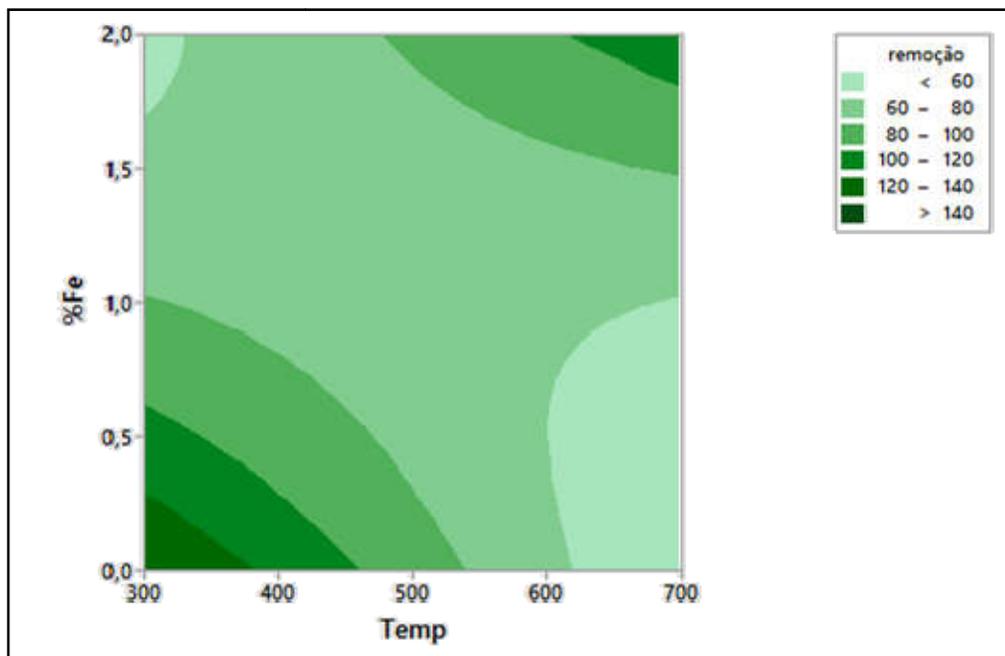


Figura 22 - Gráfico de Contorno da remoção do herbicida Paraquat versus %Fe e Temperatura de calcinação

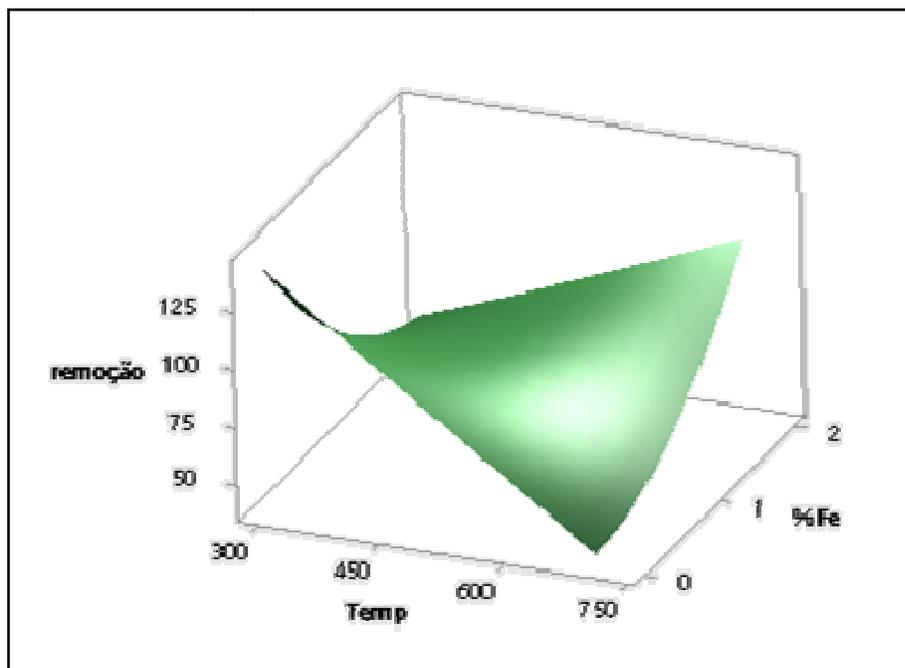


Figura 23 - Gráfico de superfície de resposta da remoção de herbicida Paraquat versus %Fe e Temperatura de calcinação

### 4.3.3 Cinética de degradação herbicida PQ

A constante de velocidade referente ao estudo cinético do processo de degradação do herbicida Paraquat foi obtido a partir dos gráficos que relacionam a concentração pelo tempo para reações de primeira, segunda e terceira ordem. Estes resultados estão demonstrados na Tabela 6.

**Tabela 6 - Constantes de velocidade referentes ao estudo cinético da degradação do Paraquat**

| Tipo de Reação | Catalisador                   | k  | R <sup>2</sup> |
|----------------|-------------------------------|--|----------------|
| Primeira Ordem | 600 °C1,5%Fe-TiO <sub>2</sub> | 0,003 min <sup>-1</sup>                                      | 0,824          |
|                | 600°C 0,5%Fe-TiO <sub>2</sub> | 0,004min <sup>-1</sup>                                       | 0,811          |
|                | 400°C1,5%Fe-TiO <sub>2</sub>  | 0,001 min <sup>-1</sup>                                      | 0,728          |
|                | 400°C0,5%Fe-TiO <sub>2</sub>  | 0,01 min <sup>-1</sup>                                       | 0,95           |
|                | 700°C1,0%Fe-TiO <sub>2</sub>  | 0,003min <sup>-1</sup>                                       | 0,733          |
|                | 300°C1,0%Fe-TiO <sub>2</sub>  | 0,012 min <sup>-1</sup>                                      | 0,889          |
|                | 500°C TiO <sub>2</sub>        | 0,01028 min <sup>-1</sup>                                    | 0,729          |
|                | 500°C2,0%Fe-TiO <sub>2</sub>  | 0,00593 min <sup>-1</sup>                                    | 0,851          |
|                | 500°C1,0%Fe-TiO <sub>2</sub>  | 0,01047 min <sup>-1</sup>                                    | 0,851          |
| Segunda Ordem  | 600 °C1,5%Fe-TiO <sub>2</sub> | 0,0005mg <sup>-1</sup> .dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>   | 0,876          |
|                | 600°C 0,5%Fe-TiO <sub>2</sub> | 0,0001mg <sup>-1</sup> .dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>   | 0,883          |
|                | 400°C1,5%Fe-TiO <sub>2</sub>  | 1E-6mg <sup>-1</sup> .dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>     | 0,586          |
|                | 400°C0,5%Fe-TiO <sub>2</sub>  | 0,001 mg <sup>-1</sup> .dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>   | 0,911          |
|                | 700°C1,0%Fe-TiO <sub>2</sub>  | 0,0001 mg <sup>-1</sup> .dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>  | 0,656          |
|                | 300°C1,0%Fe-TiO <sub>2</sub>  | 0,003 mg <sup>-1</sup> .dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>   | 0,972          |
|                | 500°C TiO <sub>2</sub>        | 0,00283mg <sup>-1</sup> .dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>  | 0,922          |
|                | 500°C2,0%Fe-TiO <sub>2</sub>  | 0,00084mg <sup>-1</sup> .dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>  | 0,939          |
|                | 500°C1,0%Fe-TiO <sub>2</sub>  | 0,0025mg <sup>-1</sup> .dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>   | 0,932          |
| Terceira Ordem | 600 °C1,5%Fe-TiO <sub>2</sub> | 0,001 mg <sup>-2</sup> .dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>   | 0,994          |
|                | 600°C 0,5%Fe-TiO <sub>2</sub> | 0,0001mg <sup>-2</sup> .dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>   | 0,946          |
|                | 400°C1,5%Fe-TiO <sub>2</sub>  | 4E-5 mg <sup>-2</sup> .dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>    | 0,828          |
|                | 400°C0,5%Fe-TiO <sub>2</sub>  | 0,001 mg <sup>-2</sup> .dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>   | 0,925          |
|                | 700°C1,0%Fe-TiO <sub>2</sub>  | 0,0001 mg <sup>-2</sup> .dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>  | 0,916          |
|                | 300°C1,0%Fe-TiO <sub>2</sub>  | 0,001 mg <sup>-2</sup> .dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>   | 0,987          |
|                | 500°C TiO <sub>2</sub>        | 0,0019mg <sup>-2</sup> .dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>   | 0,990          |
|                | 500°C2,0%Fe-TiO <sub>2</sub>  | 0,00265 mg <sup>-2</sup> .dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup> | 0,930          |
|                | 500°C1,0%Fe-TiO <sub>2</sub>  | 0,0014 mg <sup>-2</sup> .dm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>  | 0,958          |

Como se pode observar pelo coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>), de uma forma geral, os dados melhor se ajustaram para a reação de terceira ordem.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio das caracterizações dos catalisadores foi possível observar a influência dessas variáveis em questões relevantes quando do estudo da eficiência dos fotocatalisadores, como a área superficial específica e a energia de *band gap* do mesmo.

As análises (método B.E.T.) realizadas indicaram que ao adicionar o metal de transição ao semicondutor, a área específica do mesmo diminuiu devido à inserção desse metal nos poros do semicondutor. No entanto, à medida que a temperatura de calcinação aumentava para um mesmo percentual de ferro, a área específica voltou a aumentar. Além da área superficial, na análise foi possível obter as isotermas de adsorção/dessorção, as quais não apresentaram a característica de tender ao infinito quando  $P/P_0$  tende a 1 e apresentaram histerese entre as curvas de adsorção e de dessorção, sendo classificadas, então, como isotermas do tipo V.

A técnica da microscopia eletrônica de varredura, juntamente com a técnica de EDS permitiu conhecer a morfologia e a composição superficial dos fotocatalisadores. Como visto na técnica de BET, a adição do metal modifica a área superficial e faz com que ocorra uma mudança na morfologia do mesmo. O EDS apresentou na composição um percentual de ferro menor do que o inserido na amostra, revelando uma não uniformidade do metal na superfície do semicondutor, já que este pode se apresentar em posições intersticiais e/ou substitucionais juntamente às moléculas de  $TiO_2$ .

A técnica de fotoacústica apresenta dados importantes quanto as características esperadas de um fotocatalisador dopado com metais: a diminuição da energia de *bandgap* em relação ao semicondutor puro. Esse parâmetro tem influência tanto da quantidade de metal adicionada à matriz do semicondutor, quando da temperatura de calcinação utilizada.

Os dados coletados durante os experimentos catalíticos permitiram investigar a ordem da reação da fotodegradação do herbicida PQ, bem como determinar a constante de velocidade da mesma. Analisando os dados obtidos, a ordem que melhor se adequou aos resultados foi a reação de terceira ordem para todos os fotocatalisadores estudados.

Para melhor entendimento da influencia da temperatura de calcinação e do percentual de ferro adicionado ao semicondutor foi desenvolvido um planejamento composto com ponto central. Esses dados foram analisados estatisticamente através do *Software Minitab 17*. Estatisticamente as duas variáveis estudadas influenciam significativamente a degradação do herbicida Paraquat. Foi possível perceber que há a influência de cada uma das variáveis e

também há uma grande influência da interação entre as mesmas. Também foi possível construir os gráficos de contorno e de superfície de forma a otimizar os parâmetros utilizados.

Dos catalisadores estudados, o que apresentou o melhor percentual de remoção de ferro foi aquele que apresentava somente o dióxido de titânio calcinado a 500 °C, com uma remoção de 90,2 %, seguido dos catalisadores 2%FeTiO<sub>2</sub> calcinado a 500 °C (88,61%); 0,5%FeTiO<sub>2</sub> calcinado a 400 °C (87,31); 1%FeTiO<sub>2</sub> calcinado a 300 °C (84,88%); 1%FeTiO<sub>2</sub> calcinado a 500 °C (média de 72,61%) e o catalisador 1%FeTiO<sub>2</sub> calcinado a 700°C (61,03%). Os catalisadores calcinados a 600 °C com percentuais de ferro de 0,5 e 1,5 % e o catalisador 1,5%Fe/TiO<sub>2</sub> calcinado a 400 °C foram os que apresentam menor desempenho, apresentando percentuais de remoção menores que 60%.

Embora o melhor resultado tenha sido obtido para o dióxido de titânio sem a adição de metal, os dados obtidos para o *band gap* dos catalisadores com adição de metal demonstram uma grande capacidade de desenvolvimento desses semicondutores para o uso dos mesmos sendo ativados com energia solar. Além disso, a partir dos resultados obtidos com o planejamento fatorial permitem que novos estudos sejam feitos a fim de determinar os melhores parâmetros para degradação do herbicida Paraquat.

## 6 REFERÊNCIAS

- AGOSTINETTO, Dirceu; FLECK, Nilson Gilberto; MENEZES, Valmir Gaedke. **Herbicidas não seletivos aplicados na fase de maturação do arroz irrigado**. Scientia Agricola, Piracicaba (SP), vol.58 n.2, p.277-285, Abr. 2001.
- AMONDHAM, W., et al. **Paraquat adsorption, degradation, and remobilization in tropical soils of Thailand**. J. Environ. Sci. Health Part B, vol. 41, n.1, p.485–507, 2006.
- BHATIA, V.; DHIR, A. **Transition metal doped TiO<sub>2</sub> mediated photocatalytic degradation of anti-inflammatory drug under solar irradiations**. Journal of Environmental Chemical Engineering. Vol. 4, n. 1, p. 1267–1273, 2016.
- BRIGANTE, Maximiliano; SCHULZ, Pablo C. **Adsorption of paraquat on mesoporous silica modified with titania: Effects of pH, ionic strength and temperature**. Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 363, n.1, p.355–361. Nov. 2011.
- CERVANTES, Thiago N. M., ZAIA, Dimas A. M. ;SANTANA, Henrique de. **Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO<sub>2</sub> na descoloração de corantes sintéticos**. Química Nova, vol.32, n.9, p.2423-2428, 2009.
- CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. **Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review**. WaterResearch 44, p. 2997 – 3027, 2010.
- CLEMENTE, Ainhoa Rubio; MENINA, Edwin Arrieta Lenin; Gustavo TABELA, AntonioPeñuela. **Procesos de tratamiento de aguas residuales para laeliminación de contaminantes orgánicos emergentes**.Revista Ambiente e Água, Taubaté (SP). vol.8, n.3,p.93-103, Set. 2013.
- COSTA, Mariana Pereira Demarchi, et al. **Combinação de processos oxidativosfotoirradiados por luz solar para tratamento de percolado de aterro sanitário: catálise heterogênea (TiO<sub>2</sub>) versus catálise homogênea (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**.Revista Ambiente e Água. vol.8, n.1, p.290-306, Taubaté (SP) jan. 2013.
- DOPPLER, Tobias, et al.**Critical source areas for herbicides can change location depending on rain events**.Agriculture, Ecosystems & Environment. Vol. 192, n. 1, p. 85–94. Jul/2014
- FARAHI, A. et al. **Interaction study of paraquat and silver electrode using electrochemical impedance spectroscopy: Application in milk and tomato samples**.FoodControl.Vol. 47, n.1, p.679–685, Jan. 2015.
- FELTRIN, J. et al. **Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos: Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade**. Cerâmica, vol.59, n.352, p.620-632. Dez. 2013
- FERNÁNDEZ, M.; IBÁÑEZ, M.; Y. MAÑES, Picó, J. **Spatial and temporal trends of paraquat, diquat, and difenzoquat contamination in water from marsh areas of the valencian community (Spain)**. Arch. Environ. Contam. Toxicol. vol. 35, n. 1, p. 377–384, 1998.

FERREIRA, Ivete Vasconcelos Lopes. **Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto secundário**. 2005. 187 f. Tese (Doutorado) - Curso de Hidráulica e Saneamento, Departamento de Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

FERRARI-LIMA, A. M. **Fotodegradação de Efluente de Terminal de Combustível com Catalisadores Dopados**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.

FUKE, Chiaki, et al. **Analysis of paraquat, diquat and two diquat metabolites in biological materials by high-performance liquid chromatography**. *Legal Medicine*. Vol.4, n. 3, p.156–163, Set. 2002.

GIL, Antonio Carlos. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 4. ed. São Paulo: Atlas, 2008.

GUO, Ya; TAN ,Jinglu. **Fourier transform of delayed fluorescence as an indicator of herbicide concentration**. *Journal of Theoretical Biology*. V. 363, p. 271-276, Dez. 2014.

HANAOR, Dorian A. H.; SORRELL, Charles C. **Review of the anatase to rutile phase transformation**. *J. Mater Science*. Vol.46, n.5, p.855-910, 2001.

ISHIGURO H.; YAO, Y.; NAKANO, R.; HARA, M.; SUNADA, K.; HASHIMOTO, K.; KAJIOKA, J.; FUJISHIMA, A.; KUBOTA, Y. **Photocatalytic activity of Cu<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>-coated cordierite foam inactivates bacteriophages and Legionella pneumophila**. *Appl. Catal., B: Environ*. Vol. 129, n.13, p. 56–61, 2013.

JUNWEI, Zhang; et al. **Mechanism of enhanced photocatalysis of TiO<sub>2</sub> by Fe<sup>3+</sup> in suspensions**. *Applied Surface Science*. Vol.258, n.4, p.1294–1299, dez. 2011.

KUO, Tsung-Li, et al. **Spectra interference between diquat and paraquat by second derivative spectrophotometry**. *Forensic Science International*. Vol. 121, n.2, p. 134–139, Set. 2001.

LEE, Joon-Chui; KIM, Moon-Sun; KIM, Byung-Woo. **Removal of paraquat dissolved in a photoreactor with TiO<sub>2</sub> immobilized on the glass-tubes of UV lamps**. *Water Research*. Vol. 36, n.7, p.1776–1782, Abr. 2002.

LI, Xiao et al. Preparation of homogeneous nitrogen-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> spheres with enhanced visible-light photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 164, n. 3, p.352-359, mar. 2015. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.09.053. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0926337314005876?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 29 fev. 2016.

MERG, Jean C. et al. **Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise heterogênea**. *Química Nova*. vol.33, n.7, p.1525-1528, 2010.

MOURÃO, Henrique A. J. et al. **Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica**. *Química Nova*, São Paulo. vol.32, n.8, p. 130-138, 2009.

OBATA, Kazutaka, et al. **Photocatalytic decomposition of NH<sub>3</sub> over TiO<sub>2</sub> catalysts doped with Fe**. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 160, n.1, p.200–203, Nov. 2014.

PATIL, B. N; NAIK D.B. ; SHRIVASTAVA, V.S. **Photocatalytic degradation of hazardous Ponceau-S dye from industrial wastewater using nanosized niobium pentoxide with carbon.** Desalination. Vol.269, n.3, p.276–283. Mar. 2011

PENA, Aline de Lima. **Dióxido de titânio para aplicação em células solares.** 2015. 33 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Química, Coordenadoria do Curso de Química, Universidade Federal de São João del - Rei, São João del-Rei, 2015.

PIEWNUAN C. et al. **Preparation of  $\text{TiO}_2/(\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5)$ /polypyrrole nanocomposites and a study on catalytic activities of the hybrid materials under UV/Visible light and in the dark.** Superlattices and Microstructures. Vol. 75, p.105–117. Nov. 2014.

PRIMEL, Ednei Gilberto, et al. **Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil:** predição teórica e monitoramento. Química Nova, vol.28, n.4, Jul/Ago. 2005.

RAMOS, Dayana Doffinger. **Estudo da degradação fotocatalítica do metilviologênio em nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ .** 2012. 72 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2012.

RIBEIRO, P.C.; LIRA, H.L.; SASAKI, J.M.; COSTA, A.C F. M. **Fotocatálise do corante vermelho de metila com  $\text{TiO}_2$  obtido pelo método Pechini.** Matéria, Rio de Janeiro, vol.17, n.2, 2012.

SANTANA, Henrique de; BONANCÊA, Carlos Eduardo; TAKASHIMA, Keiko. **Fotocatálise Eletroquímica de Atrazina Sobre Dióxido de Titânio:** Efeito de diferentes parâmetros experimentais. Química Nova, Vol. 26, n. 6, p.807-811, 2003.

SANTOS M. S.F. et al. **Adsorption of paraquat herbicide on deposits from drinking water Networks,** Chemical Engineering Journal. Vol.229, n.1, p.324-333, 2013.

SANTOS, Mónica SF; ALVES, A. ; MADEIRA, Luis M. **Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent.** ChemicalEngineeringJournal. Vol.175, n. 1, p.279–290, Nov. 2011.

SANTOS, Silvanice Aparecida Lopes dos. **Fotocatalisadores de dióxido de titânio obtidos pelo método sol-gel.** 2010. 46 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Naviraí / Ms, 2010.

SANTOS, Reginaldo da Silva.  **$\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  dopado com ferro:** efeitos da inserção do dopante e da segregação de Hematita nas propriedades e na atividade fotocatalítica para conversão de energia solar.2011. 135 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Departamento de Físico-química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

SERRA, Adelaide, DOMINGOS, Fernando, PRATA, M. Martins. **Intoxicação por Paraquat.** ACTA MÉDICA PORTUGUESA. Vol. 16, n.1, p.25-32, 2003.

SILVA, M. K. et al. **Influência do Teor de Prata no  $\text{TiO}_2$  na Degradação Fotocatalítica do Herbicida 2,4-D.** In: XXI Congresso Interamericano de Ingeniería Química/VIII Congresso Peruano de Ingeniería Química, 2005, Lima-Peru. XXI Congresso Interamericano de Ingeniería Química/VIII Congresso Peruano de Ingeniería Química, 2005. v. 1. p. 1-10.

SILVA, Edna Lúcia da; MENEZES, EsteraMuszkat. **Metodologia da Pesquisa e Elaboração de Dissertação**. 3a edição revisada e atualizada. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção. Laboratório de Ensino a Distância. 2001. 121 páginas.

SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Copyrighted Material**, United States of America, Second edition, 2011.

STROPA, JusineiMeireles. **Síntese e caracterização de um nanocompósito formado pelo sistema Ag/TiO<sub>2</sub> suportado em filmes de borracha natural para aplicação fotocatalítica e biocida**. 2013. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2013.

TEIXEIRA, C.P. de A.B.; JARDIM, W. de F. **Processos Oxidativos Avançados –Conceitos teóricos**. Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas –UNICAMP, Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental – LQA. Campinas, 2004.

TEIXEIRA, Viviane Gomes; COUTINHO, Fernanda M. B. and GOMES, Ailton S.. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Quím. Nova* [online]. 2001, vol.24, n.6, pp.808-818. ISSN 1678-7064. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422001000600019>.

TREVISANI, Lisianne Fernandes. **Estudo da síntese, caracterização e desempenho de fotocatalisadores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**. 2013. 65 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Química Tecnológica Com ênfase Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

VAMATHEVAN, V. et al. “**Photocatalytic degradation of sucrose in water**”, *Catalysis Today*, vol. 68, p.201-208, 2002.

VENIERI, Danae et al. Inactivation of MS2 coliphage in sewage by solar photocatalysis using metal-doped TiO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 178, n. 1, p.54-64, nov. 2015. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.10.052. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0926337314006729?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 28 fev. 2016.

ZIOLLI, Roberta Lourenço; JARDIM, Wilson F. **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>**. *Química. Nova*. vol.21, n.3, p.319-325, Jun.1998

WANG, Lei, et al. **The photocatalysis and mechanism of new SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>**. *Solid State Sciences*. Vol. 31, p.85–90. Mai. 2014.

WANG, N., YANG, J., HE, H., **A novel two-step method to synthesize lotus-leaf-structured TiO<sub>2</sub> nanocrystals with good photocatalytic activity**, *Powder Technology*, vol. 208, n.3, p.744-746, 2011.

YASMINA Mokhbi, et al. **Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>**. *Energy Procedia* 50, vol.3, n. 1, p.559 – 566, 2014.

ZHU, Jian, et al. **Nanocrystalline Fe/TiO<sub>2</sub> Visible Photocatalyst with a Mesoporous Structure Prepared via a Nonhydrolytic Sol-Gel Route**. *J. Phys. Chem. C*, 2007, vol. 111, n.1 p.18965-18969.

ZUIM, Diana Regazzi. **Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel.** 2010. 153 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

## ANEXO 1

