

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO SUPERIOR DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

MILIANE APARECIDA DE LIMA

**DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICO POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

APUCARANA

2019

MILIANE APARECIDA DE LIMA

**DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICO POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação, apresentado ao curso superior de Licenciatura em Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná — Câmpus Apucarana, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciada em Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ana Maria Ferrari Lima.

Co-Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Valquíria Aparecida dos Santos Ribeiro.

APUCARANA

2019



Ministério da Educação
**Universidade Tecnológica Federal do
Paraná**
Câmpus Apucarana
COLIQ – Coordenação do Curso
Superior de Licenciatura em Química



TERMO DE APROVAÇÃO
DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICO POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA

por

Miliane Aparecida de Lima

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado aos 29 dias do mês de novembro do ano de 2019, às 17 horas e 30 minutos, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciada em Química, linha de pesquisa efluente e resíduos, do Curso Superior de Licenciatura em Química da UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A candidata foi arguida pela banca examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof^a. Dr^a. Ana Maria Ferrari Lima – ORIENTADORA

Prof^a. Dr^a Rubiane Ganascim Marques. – EXAMINADORA

Prof^o. Dr^o Rafael Block Samulewski – EXAMINADOR

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

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer, primeiramente a Deus, pela força, coragem, angústias, lágrimas, sustento e oportunidades durante toda esta longa caminhada.

Agradeço a minha família por todo apoio absoluto, mesmo com toda dificuldade nunca mediram esforços para me dar sempre o melhor, especialmente aos meus pais Elenice e Vitório, e meu irmão Matheus por sempre me apoiar e dizer que sou capaz e que dará tudo certo se for da vontade de Deus, e sonharem junto comigo. Agradeço aos meus avós, de maneira especial a Aparecida por sempre me aconselhar e me acolher em seus braços como filha, a minha eterna gratidão, aos meus tios e tias em especial Juliano e Josiane por sempre me darem palavras de conforto e acreditarem no meu potencial, sem vocês nada disso seria possível e aos meus primos por sempre quando preciso estarem presentes.

Agradeço de coração a todos amigos e irmãos que a UTFPR e a vida me deu nesses anos, pelo apoio acadêmico e emocional, especialmente, Andressa, Thaís, Téia, Juliane, Cyntia, Jocirlei, Lucas, Deiviti, Carolina, Fernanda, Ana Beatriz, Thandara, Rafaela, Tatiane, Gustavo, Victor, Beatriz, Luciana, Larissa, Mariana e Leonardo, entre outros que fizeram parte da realização desse sonho.

Agradeço a Orivaldo José (Mima) *in memoriam* que sempre esteve presente na minha vida acadêmica e pessoal, este trabalho é nosso e aonde quer esteja, vou ser grata eternamente meu grande amigo que sempre contagiava a todos com sua presença e maneira de ser.

Agradeço imensamente a compreensão, paciência, amizade e todo ensinamento da professora Ana Maria, auxiliando sempre que preciso e me recebendo com um sorriso no rosto.

Agradeço a Coorientadora Valquíria, pela paciência e simpatia, que sempre se propôs a ensinar e ajudar em minha pesquisa, me recebendo sempre sorrindo.

Agradeço a professora Rubiane por ceder o catalisador utilizado em minha pesquisa.

Agradeço ao grupo GETECA pelos ensinamentos e mais uma vez a Fernanda pela disponibilidade de me ajudar nas práticas laboratoriais de minha pesquisa.

Agradeço todos os professores da UTFPR pelos ensinamentos e dedicação para com a profissão, em especial aos professores Ana Maria, Valquíria Ribeiro,

Rubiane Marques, Fabiana Giacomini, Vanessa Vivian, Alessandra Baron, Canesin, Angélica Rivelini, Lilian Tonin, Ana Paula Hilário, Ênio Stanzani, Rafael Block, Sandro Venter, Johny Monteiro, Augusto Gracetto, Marcelo Zampieri e os que tive até chegar aqui Lucinéia, Flávia Bacron e Lilian Teixeira e outros, que estiveram sempre presentes na arte de ensinar, além de ensinar o amor pela docência e pesquisa, apesar de todos percalços que possam existir durante a jornada.

“As nuvens mudam sempre de posição, mas são sempre nuvens no céu. Assim devemos ser todo dia, mutantes, porém leais com o que pensamos e sonhamos; lembre-se, tudo se desmancha no ar, menos os pensamentos”.

Paulo Beleki

RESUMO

De LIMA, M, A. Degradação de agrotóxicos por fotocatalise. 2019. 53f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2019.

A produção e o consumo de agrotóxicos têm crescido de maneira expressiva de acordo com o desenvolvimento da sociedade. Por essa razão, nas últimas décadas, os resíduos de agrotóxicos têm se tornando um problema ambiental por estarem adentrando corpos d'água, além de causar muitos problemas de saúde pública. Nesse contexto, encontra-se a bentazona, empregada durante o cultivo de soja, arroz, feijão, milho e trigo para combater ervas daninhas e, além disso, contamina o ambiente atingindo as águas de superfície podendo contaminar as águas subterrâneas. Mediante essa situação, este trabalho avaliou o tratamento de efluentes, aplicando o uso de fotocatalise heterogênea, com o emprego do catalisador zeólita com dióxido de titânio, para degradação do pesticida bentazona na concentração de 1ppm em meio aquoso, através de um fotorreator constituído por uma lâmpada de vapor mercúrio com potência de 125 W, e melhores resultados foram otimizados frente aos parâmetros reacionais massa de catalisador e pH. Após otimização das condições reacionais, foi estudada a cinética de fotodegradação na qual se ajustou a pseudo primeira ordem para a bentazona e o azul de metileno nas concentrações de 1 ppm e 10 ppm.

Palavras-Chave: Pesticida, Bentazona, Fotocatalise, Processos Oxidativos Avançados.

ABSTRACT

De LIMA, M, A. Pesticide degradation by photocatalysis. 2019. 53f. (Chemistry graduation), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2019.

The production and consumption of pesticides has grown significantly in accordance with the development of society. For this reason, in recent decades, pesticide residues have become an environmental problem because they are entering bodies of water, as well as causing many public health problems. In this context, bentazone is used during the cultivation of soybean, rice, beans, corn and wheat to fight weeds and, in addition, contaminates the environment reaching surface waters and may contaminate groundwater. Thus, this work evaluated the treatment of effluents, applying the use of heterogeneous photocatalysis, using the zeolite catalyst with titanium dioxide, for degradation of bentazone pesticide in the concentration of 1ppm in aqueous medium, through a photoreactor consisting of a mercury vapor lamp with power of 125 W, and better results were optimized against the reaction parameters catalyst mass and pH. After optimizing the reaction conditions, the photodegradation kinetics was studied in which the pseudo first order for bentazone and methylene blue were adjusted at concentrations of 1 ppm and 10 ppm.

Keywords: Pesticide; Bentazone; Photocatalysis; Advanced Oxidative Processes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV : banda de valência e BC : banda de condução.....	18
Figura 2 – Representações das estruturas cristalinas do dióxido de titânio: (A) Rutile, (B) Brookite e (C) Anatase.....	22
Figura 3 – Movimento dos agrotóxicos em ecossistemas aquáticos.....	28
Figura 4 – Fórmula estrutural da bentazona (3- isopropil-1H-2,1,3-benzotiadiazin-4(3H)-ona2,2-dióxido) ingrediente ativo do Basagran® 600.....	31
Figura 5 – Fórmula estrutural, tautomerismo ceto-enólico e equilíbrio de ionização ácida da bentazona.....	31
Figura 6 – Estrutura molecular do azul de metileno	33
Figura 7 – Reator fotocatalítico.....	35
Figura 8 – Estrutura do reator encamisado de inox.....	36
Figura 9 – Ponto de carga zero.....	39
Figura 10 – Percentual de redução mássica da bentazona e azul de metileno (1 ppm) sob radiação UV após 120 min.....	40
Figura 11 – percentual de redução da bentazona e azul de metileno (1 ppm) com 0,125 g de catalisador em diferentes pH sob radiação UV após 120 min.....	43
Figura 12 – Ajuste cinético de ordem zero para a fotodegradação da bentazona com o catalisador zeólita com TiO ₂ (0,125 g). após 120 min sob radiação UV.....	44
Figura 13 – Ajuste cinético de pseudo primeira ordem para a fotodegradação do azul de metileno com o catalisador zeólita com TiO ₂ (0,125 g). após 120 min sob radiação UV.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AM	Azul de metileno
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CAG	Carvão ativado granular
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DDT	Dicloro-difenil-tricloroetano
NBR	Norma técnica
POA's	Processos Oxidativos Avançados
pHzpc	Ponto de Carga Zero
ppm	Parte por milhão
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
ZEO	Zeólita

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angström
Al₂O₃	Óxido de alumínio
C	Concentração
CdS	Sulfeto de cádmio
CeO₂	Oxido de Cério
C_o	Concentração inicial
eV	Elétron-volt
g	Gramma
Fe₂O₃	Óxido de ferro
H₂O	Água
HS	Bissulfeto
k	Constante cinética
km	Quilômetro
L	Litro
m³	Metro cúbico
mg	Miligrama
min	Minuto
mL	Mililitro
NH₄⁺	Amônio
nm	Nanômetro
O	Oxigênio
·OH	Radical hidroxila
PO₃⁻	Fosfito
r	Taxa de reação
SiO₂	Dióxido de silício
SO₃⁻	Trióxido de enxofre
t	Tempo
TiO₂	Dióxido de Titânio
V₂O₅	Pentóxido de vanádio
ZnO	Óxido de zinco
ZnS	Sulfeto de zinco

ZrO₂

Dióxido de Zircônio

Sumário

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1 PRINCÍPIO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	17
3.1.1 Processos Oxidativos Avançados Aplicados à Degradação de Agrotóxicos	18
3.2 FOTOCATALISADORES	20
3.2.1 Imobilização do Fotocatalisador.....	22
3.2.2 Zeólita (ZEO)	23
3.2.3 Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	24
3.3 CINÉTICA DE REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS	25
3.3.1 Cinética Langmuir Hinshelwood.....	26
3.4 AGROTÓXICOS NO AMBIENTE.....	27
3.4.1 Descarte de Agrotóxicos	31
3.5 CORANTE AZUL DE METILENO	32
4 METODOLOGIA	35
4.1 EFLUENTES.....	35
4.1.1. Efluente Sintético	35
4.2 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS.....	35
4.3.2 Ensaio Fotocatalítico	36
4.5 CATALISADOR.....	37
4.6.1 Ponto de Carga Zero	37
4.7 ESTUDO CINÉTICO	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ).....	39

5.2 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS.....	40
5.2.1 Estudo do pH do efluente sintético	41
5.2.2 Cinética de Fotodegradação	43
6 CONCLUSÃO	46
REFERÊNCIAS.....	48

1 INTRODUÇÃO

No decorrer dos anos, a preocupação em se tratar os efluentes cresceu, pois, a humanidade está aumentando e com isso, os recursos naturais estão se esgotando, muitas leis ambientais passaram a vigorar, visto que durante muitos anos o ser humano não teve essa preocupação, descartando de qualquer forma seus resíduos.

Há tempos já se empregavam produtos químicos no controle de pragas da agricultura, no intuito de aumentar a produtividade agrícola. Com o início da Segunda Guerra Mundial, pretendendo aumentar o abastecimento de alimentos para atender uma crescente população mundial, houve a necessidade de se buscar produtos mais eficientes. Após um lento desenvolvimento tecnológico na área de pesticidas, houve a introdução das primeiras formulações orgânicas com a finalidade de agir como agrotóxicos, destacando-se a ação inseticida do dicloro-difenil-tricloroetano conhecido como DDT (TOMITA et al, 2002).

Este episódio marcou a importância dos agrotóxicos à base de compostos orgânicos no que se refere à saúde pública, tanto no acréscimo da produtividade agrícola quanto no controle de doenças. Porém, da mesma forma que algumas características químicas, como a persistência do mesmo no solo, eram acrescentadas à função biocida dos agrotóxicos organoclorados, resultando num fator positivo para a agricultura, pois um mesmo agrotóxico eliminaria mais pragas por um período maior de tempo, contudo, representavam maiores riscos à saúde humana e ao meio ambiente (TOMITA et al, 2002).

Primordialmente, os agrotóxicos eram estáticos, possuíam baixa solubilidade e tinham um alto poder de adesão ao solo. Com avanços tecnológicos, os agrotóxicos começaram a ser mais solúveis em água, possuir baixa capacidade de adesão e ser mais voláteis. Esses avanços tecnológicos que eram fundamentados na manipulação de compostos químicos desenvolveram agrotóxicos cada vez mais tóxicos, persistentes e eficientes para combater as pragas. Conseqüentemente, estas alterações tecnológicas nas características químicas dos agrotóxicos também aumentaram e prolongaram ainda mais o potencial nocivo dos agrotóxicos de causar danos à saúde humana e ao meio ambiente. Por isso, existiria uma crescente preocupação dos profissionais de saúde pública com a contaminação dos sistemas

hídricos por agrotóxicos, principalmente devido ao aumento do uso dos agrotóxicos nos últimos anos (VEIGA et al., 2006).

No Brasil, o emprego de agrotóxicos tem sido progressivo e já está relacionado entre os países de maior consumo no mundo. A venda de agrotóxicos no Brasil entre os anos de 1991 e 1998 aumentou na ordem de 160%. No âmbito agrícola, cerca de 12 milhões de trabalhadores rurais seriam expostos cotidianamente aos agrotóxicos. Na maioria das vezes, este trabalhador ignora as práticas adequadas sobre o manejo e uso destas substâncias químicas tornando-se o principal alvo dos seus efeitos adversos (OLIVEIRA-SILVA et al., 2003).

Diante desse cenário de preocupação ambiental, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) têm se sobressaído na pesquisa e avanços de tecnologias de tratamento de águas residuais, por se tratar de métodos eficientes que reduzem os impactos ambientais. A eficácia dos POA's depende da geração de radicais livres reativos, sendo mais importante o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Estes processos têm sido aplicados com êxito para a remoção ou a degradação de poluentes recalcitrantes (ARAUJO et al., 2016).

Os POAS são distinguidos em dois sistemas: heterogêneo e homogêneo. Em ambos pode haver a formação dos radicais com emprego ou não de radiação. No processo heterogêneo podem ser utilizados semicondutores devido seu alto potencial para degradação por meio da fotocatalise. Dentre esses semicondutores se destaca o TiO_2 (SANTANA; BONANCEA; TAKASHIMA, 2003). A fotocatalise heterogênea consiste na ativação de um semicondutor pela incidência de radiação, na maioria das vezes ultravioleta, promovendo a formação de radicais oxidantes a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície. Moléculas orgânicas adsorvidas no catalisador podem ser oxidadas até a sua inteira mineralização (NOGUEIRA et al., 1998).

Dentre os óxidos metálicos semicondutores mais conhecidos o TiO_2 é o mais utilizado por ser bastante ativo na fotocatalise de degradação de substâncias orgânicas, na forma de suspensões aquosas (TIBURTIUS et al., 2004) e por apresentar baixo custo.

Nesse contexto, o estudo dos Processos Oxidativos Avançados, como tecnologias eficientes na degradação de poluentes presentes em efluentes e águas residuais, tem se tornado uma área de ampla investigação, de tal modo, torna-se interessante contrapor os fundamentos obtidos no âmbito laboratorial com a eficaz

aplicação desses processos na Indústria Química. O custo atrelado à necessidade de radiação ultravioleta para ativação do catalisador dificulta a utilização do método atualmente. (ARAUJO et al., 2016).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a decomposição da bentazona e do azul de metileno por meio da fotocatalise heterogênea e otimizar os parâmetros reacionais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a degradação da bentazona por fotocatalise heterogênea utilizando a zeólita com dióxido de titânio como catalisador;
- Otimizar as condições reacionais (pH e massa de catalisador) por meio de ensaios fotocatalíticos;
- Analisar a cinética da reação dos ensaios fotocatalíticos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 PRINCÍPIO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em química. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio (FUJISHIMA et al., 1972). A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos (NOGUEIRA et al., 1998). A possibilidade de aplicação da fotocatalise à descontaminação foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis onde foi demonstrada a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO_2 (PRUDEN et al., 1983). Desde então, a fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse de diversos grupos de pesquisa de todo o mundo devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes (NOGUEIRA et al., 1998).

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor pela irradiação com luz solar ou artificial, e na maioria das vezes são empregados óxidos como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 entre outros como semicondutor.

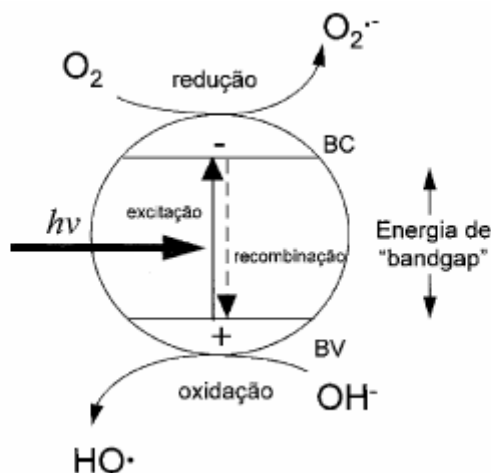
Um semicondutor é caracterizado por possuir as bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) relativamente próximas, sendo a região entre elas chamada de "bandgap" (NOGUEIRA et al., 1998). De acordo com Atkins e Loretta (2006):

“As ligações dos sólidos podem ser descritas em termos de bandas de orbitais moleculares. Nos metais, as bandas de condução são orbitais incompletamente preenchidos que permitem fluxo de elétrons. Nos isolantes, as bandas de valência estão completas e a grande distância, em energia, entre as bandas impede o deslocamento dos elétrons para os orbitais vazios. Nos semicondutores, os níveis vazios estão próximos em energia dos níveis completos” (ATKINS e LORETTA, 2006, p.228).

Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na figura 1. A absorção de fótons com energia superior à energia de "bandgap" resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com

geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência apresentado na figura 1. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 à +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semiconductor e do pH (NOGUEIRA et al., 1998).

Figura 1 – Esquema representativo da partícula de um semiconductor. **BV**: banda de valência e **BC**: banda de condução.



Fonte: (NOGUEIRA et al., 1998).

A fotoeficiência do catalisador pode ser reduzida pela recombinação dos pares elétron-lacuna, que resulta na liberação de calor (HERRMANN, 1999).



Onde N é o centro neutro e E a energia liberada sob a forma de luz ($h\nu_0 \leq h\nu$) ou de calor (HERRMANN, 1999).

3.1.1 Processos Oxidativos Avançados Aplicados à Degradação de Agrotóxicos

Muitos autores têm relatado a eficiência dos processos oxidativos avançados (POA's) para degradação de compostos orgânicos tais como agrotóxicos, fármacos e corantes, bem como inorgânicos como, por exemplo, NH_4^+ , PO_3^- , HS e SO_3^- . O tratamento de efluentes contaminados por compostos químicos através da oxidação química é uma maneira de transformar as substâncias ambientalmente indesejáveis em compostos mais biodegradáveis e até mesmo inertes (DALMÁZIO et al., 2007).

Os processos oxidativos avançados (POA's) são processos limpos e não seletivos podendo degradar vários compostos orgânicos. No entanto, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvido numa matriz sólida (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Teixeira e Jardim (2004), em seus estudos, relatam os seguintes benefícios dos POA's:

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
 - São muito usados para compostos refratários a outros tratamentos;
 - Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
 - Podem ser usados com outros processos (pré e pós tratamento);
 - Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
 - Geralmente não necessitam de um pós-tratamento ou disposição final;
 - Tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
 - Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
 - Possibilitam tratamento *in situ*.

Diversos pesquisadores vêm utilizando os POA's em tratamentos de diversos tipos de contaminantes, demonstrando a versatilidade da técnica de fotodegradação no tratamento de resíduos de pesticidas em águas e solos.

Entre eles, Teixeira et al., (2005) analisaram a eficiência dos POA's na remediação de águas residuais contaminadas por inseticidas e fungicidas e a influência da concentração de Fe^{2+} e peróxido, do pH, da temperatura e da radiação no processo foto-Fenton. Estudos de degradação do pesticida clorado DDT em solo através da reação de Fenton foram realizados por Villa et al. (2005). Chifu e Yunzhang (2007) estudaram o uso de TiO_2 como fotocatalisador na degradação do herbicida glifosato, controlando variáveis como pH, temperatura e irradiação.

Outro estudo semelhante foi realizado por Devipriya e Yesodharan (2005) porém com pesticidas organoclorados. Eyheraguibel et al. (2009) estudaram a fotólise de três herbicidas via irradiação UV na vegetação, caracterizando a fotorreatividade sobre cera de carnaúba comercial. Moza et al. (1998) investigaram a degradação fotolítica do imidaclopride que são aplicados nas sementes de várias culturas, esses pesticidas permanecem nas plantas conforme elas crescem, e matam os insetos que

as comem e descobriram que a irradiação a 290 nm resultou em 90% de transformação de substrato em 4 horas. Černigoj et al. (2007) estudaram a degradação fotocatalítica de tiaclopride e imidaclopride na presença de O₂, O₃ e TiO₂. Uma oxidação fotocatalítica progressiva de imidaclopride em solução aquosa sobre TiO₂ foi relatada por Malato et al. (2003).

3.2 FOTOCATALISADORES

Os catalisadores são empregados em uma reação para diminuir a energia de ativação. No processo fotocatalítico, os catalisadores utilizados são semicondutores sólidos inorgânicos (OHTANI, 2010), no qual os mais utilizados são óxidos semicondutores tipo n (LINSEBIGLER et al., 1995). Semicondutores dopados com elementos com elétrons a mais na camada de valência são chamados de semicondutores extrínsecos do tipo n, enquanto que os dopados com elementos com um déficit de elétrons são chamados semicondutores extrínsecos tipo p (BACCARO; GUTZ, 2018).

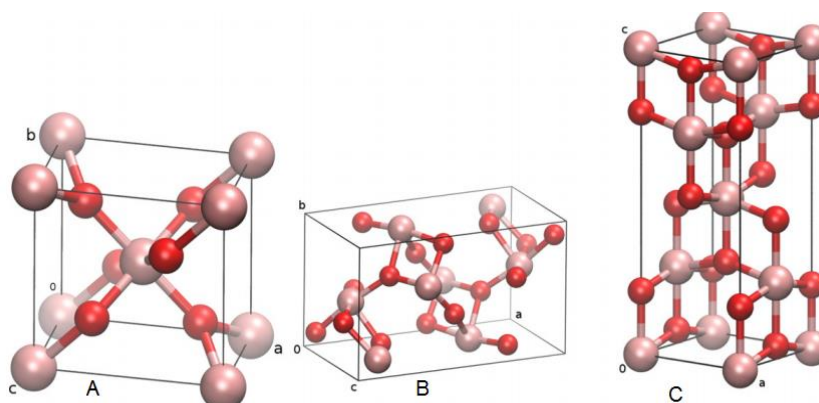
Os semicondutores são sólidos nos quais existe apenas uma pequena diferença de energia, chamada de “band gap”, entre a banda de valência (preenchida de elétrons) e uma banda de condução (vazia). A condutividade se situa entre a dos isolantes e a de metais, e depende do número de elétrons na banda de condução (FIGUEIREDO e RAMÔA-RIBEIRO, 1989).

Existem diversos óxidos e sulfetos que têm sido usados em processos fotocatalíticos, tais como TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, SiO₂ e Al₂O₃ (TANAKA; PADERMPOLE; HISANAGA, 2000) ou ZnS, CdS e V₂O₅ (MIHAYLOV; HENDRIX; NELSON, 1993).

Para a fotocatalise, o material de estudo é à base de titânio mais usualmente o dióxido de titânio (LINSEBIGLER *et al.*, 1995), porque o dióxido de titânio (TiO₂) é o fotocatalisador mais ativo e o que mais tem sido utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes. Nota-se que o TiO₂ pode existir em três diferentes formas cristalinas, anatase, rutilo e brookita, como indicado na figura 2, sendo a primeira a forma mais fotoativa, portanto, a mais utilizada. Tal forma possui melhores propriedades fotocatalíticas, como a alta capacidade de fotoabsorver o oxigênio molecular e suas formas ionizadas, além da sua baixa recombinação elétron-lacuna (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

A maioria dos estudos realizados utilizando o TiO_2 como fotocatalisador são realizados com o mesmo em suspensão, e tal configuração apresenta como vantagens a grande área superficial disponível para reação e a minimização de resistências de transferência de massa. Porém, este método também apresenta desvantagens como, por exemplo, a dificuldade de recuperação uma vez que a sua forma comercial se assemelha a um talco fino e branco aumentando assim os custos (LEPORE et al., 1996). Isto se deve à sua alta área superficial, em torno de $50 \text{ m}^2/\text{g}$, e à sua microestrutura cristalina complexa resultante de seu método de preparação, que promove melhor separação de cargas inibindo sua recombinação (PFEIFER et al., 2013).

Figura 2 – Representações das estruturas cristalinas do dióxido de titânio: (A) Rutile, (B) Brookite e (C) Anatase.



Fonte: (Moellmann et al.,2012).

3.2.1 Imobilização do Fotocatalisador

Uma das opções para minimizar a dificuldade de degradação causada pela blindagem da radiação e prevenir a perda do catalisador dentro do reator é a utilização do fotocatalisador sob a forma imobilizada. Desta forma, diferentes tipos de materiais têm sido empregados como suportes para este fim como carvão ativado granular, aço inoxidável, quartzo, vidro, materiais cerâmicos, zeólitas, polímeros, dentre outros (KUMAZAWA et al., 2003). Apesar de diversas técnicas para imobilizar o fotocatalisador sobre o suporte, na maioria dos casos, tem-se utilizado a ligação térmica e métodos de recobrimento por sol-gel (KUMARA et al., 1999).

No método de recobrimento por sol-gel, a imobilização do TiO_2 ocorre por meio da impregnação do suporte com o sol formado através da hidrólise do precursor de Ti (alcóxido de titânio) que forma uma resina de Ti sobre o meio suporte (TANABE, 2006).

Os meios suportes devem ser substratos porosos e com grande capacidade de adsorção a fim de promover um aumento na área superficial, uma maior estabilidade térmica na transformação das fases cristalinas, e uma diminuição da densidade do catalisador, podendo impulsionar assim uma maior interação fotocatalisador/poluente (SALEIRO et al., 2010). Materiais adsorventes como sílica, materiais mesoporosos, óxido de alumínio, zeólitas, carvão ativado, materiais cerâmicos vêm sendo utilizados para este fim, já que após a imobilização do TiO_2 com o aumento da área superficial

existirá maior disponibilidade do número de sítios ativos do TiO_2 no qual o acceptor e o doador de elétrons são adsorvidos e participam da reação (SILVA, 2007).

Há estudos que utilizaram os meios suportes citados tais como Lee et al. (2003) que utilizaram CAG (carvão ativado granular) imobilizado com TiO_2 pelo método sol-gel em um reator de leito fluidizado para a remoção de microcistina-LR e obtiveram uma remoção de 60-75% desse composto. Foram avaliados vários tipos de zeólitas, sem que as mesmas ocorressem por tratamento para a remoção do corante azul de metileno. Nesses estudos o catalisador suportado de titânio foi preparado por impregnação do TiCl_4 (em hexano) e irradiado com UV, usando-se um filamento de uma lâmpada de vapor de Hg 250 W ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$). Os maiores resultados observados foram de aproximadamente 97% de remoção do contaminante (MERG, 2010).

Alguns fatores influenciam diretamente na efetividade da imobilização, como a porosidade do meio suporte, rugosidade da sua superfície, concentração da suspensão dentre outros, sendo a rugosidade e a característica da suspensão os pontos mais relevantes (POZZO; BALTANFIS; CASSANO, 1997).

3.2.2 Zeólita (ZEO)

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados, constituídos de SiO_4 e AlO_4 que podem ser naturais ou sintéticos. A estrutura porosa da zeólita, com suas redes de canais, permite a passagem de massa através dos espaços intracristalinos, os quais variam de uma zeólita a outra (KLEINÜBING et al., 2006).

A troca iônica é uma propriedade das zeólitas associada à presença dos cátions que compensam a carga negativa relacionada aos tetraedros $[\text{AlO}_4]^-$ estruturais (JACOBS et al., 2001; MARTINS, CARDOSO, 2006). Estudos relacionados a tal propriedade tem sido conduzido com as zeólitas FAU do tipo X e Y trocadas com cátions de metilamônio, contendo diferentes grupos metila (MARTINS et al., 2008; ALMEIDA et al., 2010; ALMEIDA et al., 2012).

Tais materiais são empregados como suportes de catalisadores diversos, agregados na isomerização e síntese de hidrocarbonetos, e na indústria petroquímica, mais especificamente no refino de petróleo como adsorventes e catalisadores e as

reações ocorrem dentro dos poros da zeólita, que permite um maior grau de controle do produto (CERUTTI et al., 2007).

Esse suporte é acessível, de baixo custo e notável trocador iônico, motivo pelo qual é empregado para a adsorção de contaminantes devido a sua elevada superfície e da carga líquida negativa nos canais de sua estrutura, que atraem cátions (MERG et al., 2010). Segundo Merg et al. (2010), o processo de fotocatalise heterogênea pode ter sua performance acrescida se for utilizada a incorporação de TiO_2 em zeólitas, pois é possível obter catalisadores com alta atividade na fotodegradação e adsorção dos poluentes sob radiação de luz UV-vis. De tal modo que este processo possa ser uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes industriais que contenham poluentes recalcitrantes, cooperando para conservar ou aprimorar a qualidade dos recursos hídricos existentes.

3.2.3 Dióxido de Titânio (TiO_2)

O titânio é o nono elemento mais abundante da terra. É um elemento litófilo e tem uma forte afinidade por oxigênio, fazendo com que a maior parte do titânio na litosfera esteja na forma de óxido. As crostas oceânicas e continentais contêm em torno de 8 100 ppm e 5 300 ppm de titânio, respectivamente. O titânio é um metal de brilho prateado, mais leve do que o ferro, quase tão forte quanto o aço, e quase tão resistente à corrosão como a platina. No campo industrial, o titânio é usado principalmente sob a forma de óxido, cloreto e metal (BAMEQ, 2017).

O dióxido de titânio um excelente semicondutor, que apresenta vantagens devido ser viavelmente econômico, atóxico e resistente à fotocorrosão (MERG et al., 2010). O TiO_2 tem apresentado melhor eficiência em comparação com outros óxidos e sulfetos como ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS .

A energia necessária para ativar o TiO_2 é de 3,2 eV, que corresponde a um comprimento de onda de aproximadamente 400 nm (HERRMANN, 1999), ou seja, comprimentos de onda iguais ou abaixo desse valor podem ativar o catalisador, promovendo a formação de hidroxilas reativas a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície, além deste material semicondutor apresentar vantagens como o baixo custo comparado a outros óxidos, não toxicidade (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009), insolubilidade em água, a fotoestabilidade, a estabilidade química

numa ampla faixa de pH e a possibilidade de imobilização sobre sólidos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

O TiO_2 na forma cristalina anatase é a forma alotrópica mais ativa entre os vários calcogenetos disponíveis. A forma anatase é termodinamicamente menos estável que o rutilo, mas sua formação é cineticamente favorecida a temperatura mais baixa (<600°C). Esta menor temperatura pode explicar uma área de superfície maior e maior densidade superficial de sítios ativos para adsorção e catálise (HERRMANN, 1999).

O dióxido de titânio, TiO_2 , é polimórfico, ocorrendo principalmente como rutilo (tetragonal) e, mais raramente, como anatase (tetragonal) e brookite (ortorrômbica).

Na estrutura rutilo aparecem os números de coordenação 6 e 3, sendo octaédrico e triangular os arranjos dos vizinhos mais próximos dos íons positivos e negativo, simultaneamente; contudo, compete destacar que cada átomo de titânio tem 2 átomos de oxigênio a 2,01 Å e outros quatro, a 1,92 Å, de modo que os átomos de oxigênio formam um octaedro distorcido.

Já na estrutura cristalina do anatase cada átomo de titânio se encontra rodeado por átomos oxigênio, também na forma de um tetraedro distorcido, por 2 átomos de oxigênio a 1,95 Å e outros quatro a 1,91 Å.

E a estrutura cristalina da brookite, é complexa porque apresenta cada átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio não exatamente análogos (DIEBOLD, 2003).

As fases do dióxido de titânio que são pertinentes a fotocatalise são as fases rutilo e anatase (KAFIZAS et al., 2014). Ambas as fases possuem estrutura tetragonal, com densidade média de 3894 kg/m³ para anatase e 4250 kg/m³ para rutilo. A fase anatase apresenta uma energia de “band gap” variando de 3,23 eV a 3,59 eV e a fase rutilo 3,02 a 3,24 eV (HANAOR e SORRELL, 2011).

3.3 CINÉTICA DE REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS

Geralmente, as reações fotocatalíticas seguem a cinética de Langmuir-Hinshelwood, confirmando a heterogeneidade e caráter catalítico do sistema com a taxa r variando proporcionalmente com a cobertura θ como na equação a seguir:

$$r = k\theta = k \left(\frac{KC}{1 + KC} \right) \quad (2)$$

Onde r é a taxa de reação em mol L⁻¹ min⁻¹; C é a concentração do composto em mol L⁻¹; k é a constante de velocidade, e θ é a fração da superfície coberta pelo substrato dada pela equação acima. Para soluções diluídas ($C < 10^{-3}$ M), $KC \ll 1$, a reação é aparente de primeira ordem, enquanto para ($C > 5 \times 10^{-3}$ M), $KC \gg 1$, a reação da taxa é de ordem zero (HERRMANN, 1999).

3.3.1 Cinética Langmuir Hinshelwood

As reações fotocatalíticas são usualmente ajustadas à cinética de primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood, equação (3) (ARAUJO; OLIVEIRA; LISBOA, 2014).

$$r = -\frac{dC}{dT} = k\theta \quad (3)$$

sendo que:

- r é a taxa de reação em mol. L⁻¹min⁻¹
- C é a concentração do composto no tempo t em mol. L⁻¹;
- k é a constante de velocidade em min⁻¹;
- θ é a fração da superfície coberta pelo substrato dada pela equação de

Langmuir-Hinshelwood na equação (3.1).

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad (3.1)$$

Quando a concentração do substrato é alta, $KC \gg 1$ na equação 3.1, e a reação se ajusta à uma cinética de ordem zero na equação (3.2).

$$r = \frac{dC}{dt} = k \quad (3.2)$$

Integrando de $C=C_0$ em $t=0$ até $C=C$ em um tempo “ t ” qualquer, obtém-se a equação (3.3):

$$C_0 - C = kt \quad (3.3)$$

Se a concentração do substrato é baixa, $1 \gg KC$, assim, obtém-se a equação (3.4) de pseudo primeira ordem:

$$r = \frac{dC}{dt} = kKC \quad (3.4)$$

Ao integrar tem-se a equação (3.5):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{ap}t \quad (3.5)$$

A partir da equação (3.5), é possível obter a constante da velocidade aparente (k_{ap}), a partir da inclinação da reta obtida ao plotar um gráfico de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de irradiação.

3.4 AGROTÓXICOS NO AMBIENTE

Antigamente as pragas existentes na agricultura eram controladas por meio da aplicação de poucos compostos inorgânicos à base de cobre e arsênico, além de alguns inseticidas de ocorrência natural como as piretrinas que estão presentes nas flores de crisântemo. Quando os insetos extraem o óleo das flores, os compostos penetram rapidamente no seu sistema nervoso, causando sua morte (NIMMO, 1985). Antes da II Guerra Mundial o desenvolvimento e uso eficaz de compostos orgânicos foi vagaroso, porém, com a descoberta da propriedade inseticida do dicloro-difenil-tricloroetano, o DDT, iniciou-se a ampliação e desenvolvimento de uso característicos dos últimos 40 anos (KOTAKA et al, 2001; NIMMO, 1985). E em função do modelo de agricultura adotado que se baseia no uso de agrotóxicos para combater as pragas existentes, estas substâncias passaram a ser amplamente utilizadas (RÜEGG, 1987).

Esses produtos permitiram o aumento da produtividade agrícola e têm ajudado no controle de diversas doenças, no entanto, seu uso desordenado e exagerado vem gerando diversos impactos sobre o meio ambiente, isso demonstra a necessidade de se levar aos agricultores o conhecimento, quanto a maneira correta de aplicação e

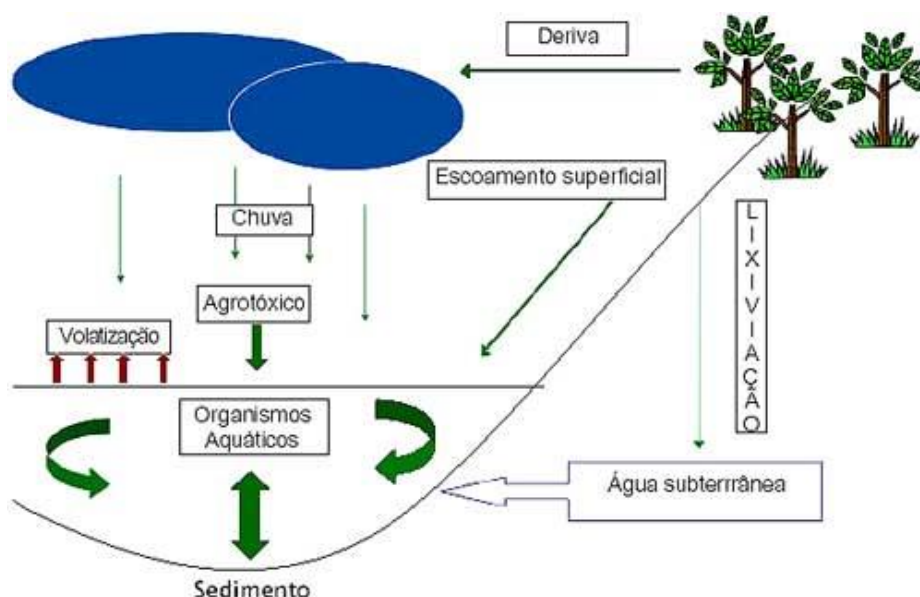
descarte de agrotóxicos (ANVISA, 2006). Dentre os efeitos prejudiciais ao ambiente pode ser mencionado a presença de resíduos no solo, na água, no ar, nas plantas e animais. Além da contaminação do meio ambiente, estes resíduos podem chegar ao homem através da cadeia alimentar e ocasionar danos à saúde (EDWARDS et al., 1973).

Em meados do século XIX, John Snow, o pai da epidemiologia, comprovava que a qualidade ambiental possui estreita relação com a saúde humana, através de seu estudo sobre a existência de associação causal entre a epidemia de cólera que devastava Londres e o consumo de água contaminada por fezes de doentes (ROUQUARYOL, 1994).

Na década de 50 surgiram os primeiros relatos sobre resíduos de inseticidas organoclorados no ambiente e nos alimentos, onde observou-se a ocorrência de bioacumulação que é o acúmulo de substâncias ou compostos químicos, podendo ocorrer de forma direta por contato com o ar, solo e água; ou indireta pelos alimentos; e bioconcentração na cadeia alimentar que existe quando esse acúmulo acontece em concentração maior que aquela encontrada no próprio meio que o ser vivo vive; inclusive foi observado altos teores no homem (ALMEIDA, 1974).

Os agrotóxicos podem alcançar os ambientes aquáticos através da aplicação intencional, deriva e escoamento superficial a partir de áreas onde ocorreram aplicações como mostrado na figura 3.

Figura 3 – Movimento dos agrotóxicos em ecossistemas aquáticos.



Fonte: Adaptado de NIMMO (1985).

De acordo com EDWARDS et al. (1973), a lixiviação dos agrotóxicos através do perfil dos solos pode originar a contaminação de lençóis freáticos, deste modo, além de afetar os próprios cursos de água superficiais, os agrotóxicos podem alcançar os lençóis freáticos cuja descontaminação apresenta grande dificuldade.

Certas práticas agrícolas ligadas ao modelo de produção agrícola predominante, como o uso excessivo e inadequado de agrotóxicos, a destruição da cobertura vegetal dos solos para plantio, a não-preservação das matas ciliares e das vegetações protetoras de nascentes, entre outros fatores, são responsáveis por grande parte dos problemas com os recursos hídricos (ROSA, 1998).

Em relação à água, embora a agricultura seja apenas uma das inúmeras fontes de poluição, na maioria das vezes é apontada como a maior contribuinte de todas as categorias de poluentes (EDWIN,1996). Uma vez na água, dependendo das características físico-químicas o resíduo do agrotóxico pode tanto se ligar ao material particulado em suspensão, como se depositar no sedimento do fundo ou ser absorvido por organismos, podendo então ser degradados ou acumulados. Eles podem ser transportados através do sistema aquático por difusão nas correntes de água ou nos corpos dos organismos aquáticos. Alguns agrotóxicos podem também retornar à atmosfera por volatilização. Assim sendo, fica evidenciado que há uma interação contínua dos agrotóxicos entre sedimento e água, influenciada pelo movimento da água, turbulência e temperatura (NIMMO, 1985). Desta interação, pode resultar inclusive maior tempo de exposição dos organismos aquáticos aos compostos tóxicos.

Os agrotóxicos presentes em corpos d'água podem penetrar nos organismos aquáticos através de diversas portas de entrada, e seu grau de acumulação depende do tipo de cadeia alimentar, da disponibilidade e persistência do contaminante na água e especialmente de suas características físicas e químicas (SPACIE et al., 1985). Os peixes e invertebrados podem acumular os agrotóxicos em concentrações muito acima daquelas encontradas nas águas nas quais eles vivem, pois, estes compostos podem se ligar ao material particulado em suspensão e ser ingeridos pelos organismos aquáticos (NIMMO,1985).

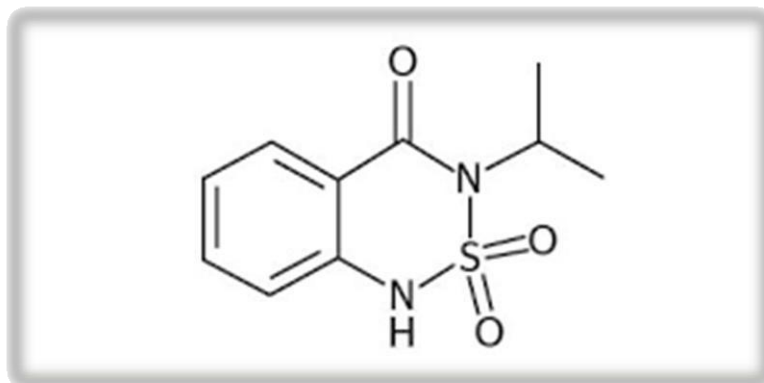
Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), existem aproximadamente 15 mil formulações para 400 agrotóxicos diferentes, sendo que cerca de 8 mil se encontram licenciadas no Brasil, que é o maior consumidor de

agrotóxicos no mundo (RIO GRANDE DO SUL, 2006). Os principais produtos comercializados são compostos orgânicos sintéticos com massa molecular baixa, baixa solubilidade em água e alta atividade biológica. Os agrotóxicos compreendem um grande número de moléculas químicas, com diferentes modos de ação e toxicidade podendo ser classificados de acordo com a formulação, uso, modo de ação e estrutura química (SILVA et al., 2004).

Dentre essas formulações de agrotóxicos comercializadas encontra-se o herbicida bentazona, que é um herbicida pós-emergente seletivo, com uso recomendado para as culturas de soja, milho, feijão, arroz e trigo. Quimicamente a bentazona pertence à classe das benzotiadiazinonas apresentando a fórmula molecular $C_{10}H_{12}N_2O_3S$, cuja fórmula estrutural está apresentada na figura 4. A molécula de bentazona é um ácido fraco em água devido à ionização da sua forma enólica originada pelo tautomerismo cetoenólico como mostrado na figura 5.

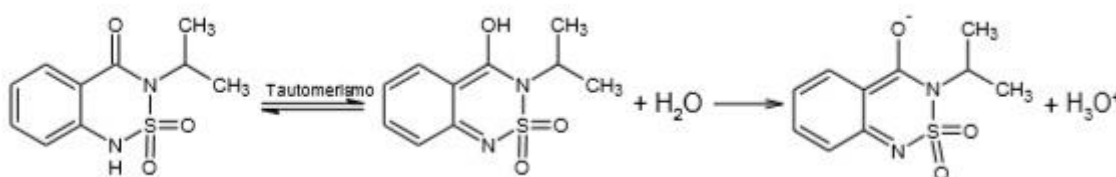
É produzido pela empresa BASF e comercializado na forma de um concentrado solúvel com concentração de 600 g L^{-1} de princípio ativo com o nome o BASAGRAN® 600. Sua classificação toxicológica é de nível III (Medianamente Tóxico) e sua classificação ambiental é do tipo III (Produto Perigoso) (BASF, 2009). Conforme o fabricante, este produto é altamente persistente no meio ambiente e altamente móvel, apresentando alto potencial de deslocamento no solo, podendo atingir principalmente águas subterrâneas (MELO et al., 2009). Os resíduos produzidos normalmente possuem concentrações acima do permitido pela legislação vigente tendo uma alta toxicidade, além de serem recalcitrantes ou ainda refratários, assim os processos biológicos que são frequentemente usados, pois permitem o tratamento de grandes volumes, conseguem alcançar altas taxas de remoção de matéria orgânica a custos relativamente baixos tornam-se inviáveis (TEIXEIRA et al., 2004).

Figura 4 – Fórmula estrutural da bentazona (3- isopropil-1H-2,1,3-benzotiadiazin-4(3H)-ona2,2-dióxido) ingrediente ativo do Basagran® 600.



Fonte: (SCHNEIDER et.al., 2014).

Figura 5 – Fórmula estrutural, tautomerismo ceto-enólico e equilíbrio de ionização ácida da bentazona.



Fonte: (BECKHAUS, HANS-DIETER et al., 2000)

3.4.1 Descarte de Agrotóxicos

Conforme o Decreto 4074/02 estabelecido pela resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, a destinação de embalagens vazias e de sobras de agrotóxicos e afins deverá atender às recomendações técnicas apresentadas na bula ou folheto complementar, adquirido junto a compra do produto. Os usuários de agrotóxicos e afins deverão efetuar a devolução das embalagens vazias e respectivas tampas aos estabelecimentos comerciais em que foram adquiridos, no prazo de até um ano, contado da data de sua compra.

Após o uso, antes da devolução, cabe ao agricultor realizar a lavagem das embalagens no campo, armazenando-as temporariamente para entrega posterior na unidade de recebimento indicada. A norma técnica NBR 13968 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), define a chamada "tríplice lavagem" e a

lavagem sob pressão, onde os resíduos contidos nas embalagens podem ser removidos e reutilizados na lavoura.

Os estabelecimentos comerciais deverão dispor de instalações adequadas para recebimento e armazenamento das embalagens vazias devolvidas pelos usuários, até que sejam recolhidas pelas respectivas empresas titulares do registro, produtoras e comercializadoras, responsáveis pela destinação final dessas embalagens.

Os estabelecimentos comerciais, postos de recebimento e centros de recolhimento de embalagens vazias fornecerão comprovante de recebimento das embalagens onde deverão constar, no mínimo:

- I- Nome da pessoa física ou jurídica que efetuou a devolução;
- II- Data do recebimento; e
- III- Quantidades e tipos de embalagens recebidas.

De acordo com CEOLIN (2006) não se deve reutilizar as embalagens vazias.

O método da tríplice lavagem não se aplica aos produtos embalados em recipiente não rígido como sacos hidrossolúveis, sacos plásticos, sacos aluminizados e sacos multifoliados. Mesmo após a tríplice lavagem, as embalagens não poderão ser reutilizadas para armazenar água, bebidas, alimentos, rações ou medicamentos. Embalagens laváveis são aquelas embalagens rígidas (plásticas metálicas e de vidro), que acondicionam formulações líquidas de agrotóxicos para serem diluídas em água de acordo com a norma técnica NBR – 13.968. As embalagens de agrotóxicos vazios (metálicas, plásticas, rígidas e de vidro) devem ser lavadas três vezes e serem armazenadas em locais seguros, até irem ao centro de recepção e coleta para a reciclagem e destinação final sem riscos. O agricultor deve consultar o fabricante e o revendedor para saber quais centros de recepção e coleta de embalagens vazias que existem em sua região. A água da lavagem dos vasilhames deve ser colocada no tanque do equipamento de aplicação para ser reutilizada nas áreas de lavoura recém-tratadas.

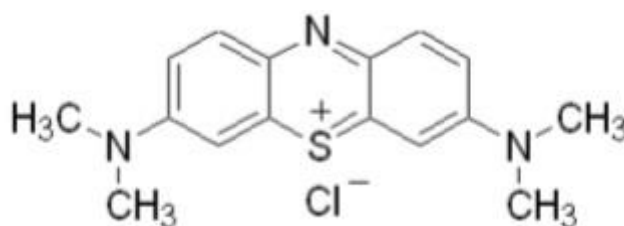
3.5 CORANTE AZUL DE METILENO

O azul de metileno é um corante (Figura 6) pertencente à classe das fenotiazinas. É orgânico, aromático, heterocíclico, solúvel em água ou álcool, pouco

tóxico, que absorve intensamente na região do UV-visível (λ máx = 664 nm em água) (LIMA et al., 2004).

O azul de metileno, também conhecido abreviadamente por AM, tem a fórmula química $C_{16}H_{18}ClN_3S$. Para Ghosh e Bhattacharyya (2002), ainda que esta substância não apresente muitos riscos em sua forma natural, provoca implicações indesejáveis quando ingerido, como náuseas, vômitos, gastrite entre outros. Classificado como corante catiônico, que possui carga positiva descentralizada.

Figura 6 – Estrutura molecular do azul de metileno.



Fonte – Dutra, 2013

O azul de metileno é considerado um corante básico e uma de suas características é ser solúvel em água e produzir cátions coloridos em solução, desta forma também são reconhecidos como corantes catiônicos. Soluções com este corante são azuis quando em um ambiente oxidante, mas tornam-se incolores quando expostas a um agente redutor (GHOSHI, BHATTACHARYYA, 2002).

O azul de metileno é utilizado de diversas formas, sendo aplicado no tingimento de algodão, lãs, papel, tinturas para cabelos, entre outros. Como proporciona uma forte adsorção em suportes sólidos, às vezes é usado como um composto padrão para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas (OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013).

De acordo com a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (2009), a decomposição do azul de metileno pode gerar óxido nítrico e óxido de enxofre, além de causar efeitos toxicológicos em organismos aquáticos e na qualidade da água.

Muitos trabalhos sobre a degradação fotocatalítica de corantes têm sido apresentados nos últimos anos. Neles, diferentes tipos de corantes industriais, efluentes preparados em laboratório e efluentes reais são degradados (Konstantinou e Albanis, 2004; Epling e Lin, 2002; Houas et al., 2001; Sauer et al., 2002; Tanaka et

al., 2000; Matthews, 1991). Um trabalho bastante completo disponível na literatura é o de Lachheb et al. (2002), onde os autores avaliam a degradação fotocatalítica de cinco corantes industriais sobre UV-TiO₂. Os corantes avaliados compreendem corantes catiônicos, aniônicos, mono-azo (R-N=N-R) e diazo (R-N=N-R-N=N-R).

Uma classe importante de corantes industriais é a composta por corantes catiônicos ou básicos, ou seja, corantes cuja parte orgânica se dissocia em forma de um cátion quando em solução aquosa. A importância desses compostos se deve a sua grande quantidade, variedade e aplicação industrial (Zhao et al., 1998).

4 METODOLOGIA

4.1 EFLUENTES

4.1.1. Efluente Sintético

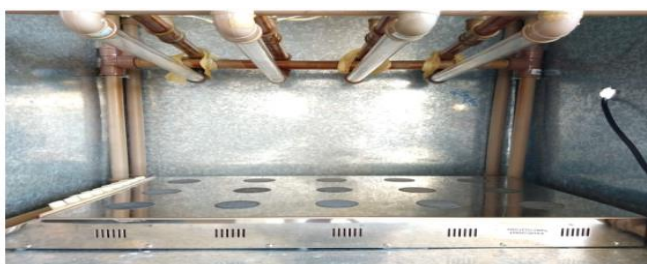
Os ensaios foram realizados com efluente sintético de bentazona e com o corante azul de metileno, ambos na concentração 1 ppm. A quantificação da bentazona foi realizada retirando alíquotas em intervalos pré-estabelecidos no decorrer dos ensaios de degradação, sendo analisadas em espectrofotômetro UV/Vis (UV-M51 BEL-Photonics) com uma cubeta de quartzo no comprimento de onda de 334 nm, que corresponde ao comprimento de onda de maior absorção da bentazona.

A quantificação do corante azul de metileno foi realizada retirando alíquotas em intervalos pré-determinados durante os ensaios de degradação, sendo analisadas no espectrofotômetro UV/Vis (UV-M51 BEL-Photonics) com uma cubeta de quartzo no comprimento de onda de 665 nm, que corresponde ao comprimento de onda de maior absorção do azul de metileno.

4.2 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

Os testes fotocatalíticos de degradação da bentazona e do azul de metileno foram realizados em um reator fotocatalítico conforme descrito na figura 7, composto por quatro lâmpadas ultravioleta com potência de 15 W cada, e uma mesa com agitação magnética constituída por quinze pontos, retirando-se alíquotas em tempos pré-determinados e realizando leitura no espectrofotômetro UV/Vis (UV-M51 BEL-Photonics) com uma cubeta de quartzo.

Figura 7 – Reator fotocatalítico.

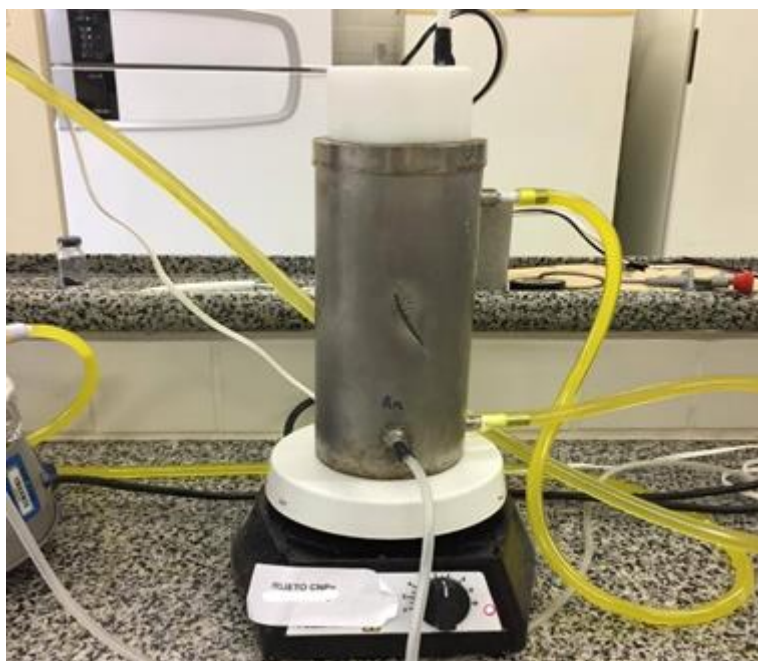


Fonte: A própria autora.

O estudo da cinética de degradação da bentazona e do azul de metileno foi conduzido em reator encamisado de inox com capacidade de 500 mL apresentado na figura 8, com entrada de ar (bomba de ar SC-7500- JAD) e fonte de radiação ultravioleta, fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, sem bulbo, para permitir a passagem de radiação abaixo de 300 nm, protegida por um tubo de quartzo. O resfriamento do reator foi realizado por um banho termostático com circulação de água (MA-184-Marconi) a 25°C.

Durante as reações de cinética alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo pré-definidos analisadas por espectrofotometria UV-Vis em uma cubeta de quartzo.

Figura 8 – Estrutura do reator encamisado de inox.



Fonte: A própria autora.

4.3.2 Ensaio Fotocatalíticos

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados com a adição de 0,125; 0,25; 0,375 e 0,5 g. de catalisador em 150 mL de efluente sintético. Antes do início da reação, a suspensão foi mantida em agitação no escuro durante 30 min para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção. Após otimização da concentração de catalisador, a influência do pH foi avaliada nas seguintes condições: 3, *in natura* (5,4) e 8.

4.5 CATALISADOR

O catalisador utilizado foi composto por TiO_2 suportado em zeólita NaX com as seguintes características:

Tabela 1 – Característica da zeólita com TiO_2 na análise textural.

Parâmetros	TiO_2/NaX
Área Específica BET (cm^2/g)	187
Área externa (cm^2/g)	107
Área de microporos (cm^2/g)	80
Volume de poros (cm^3/g)	$2,2 \times 10^{-1}$

Fonte: (MARQUES, 2014).

Adicionalmente, o catalisador foi caracterizado por Ponto de carga zero (PCZ).

4.6.1 Ponto de Carga Zero

Com o desígnio de determinar o Ponto de Carga Zero, foi utilizada a metodologia empregada por GIACOMINI *et al.*, 2017. Utilizou-se a massa de 0,02 g de catalisador foi adicionada à 20 mL de solução de cloreto de sódio 0,1 M. O pH inicial foi ajustado para 2, 4, 6, 8, 10 e 12 pela adição de hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido clorídrico (HCl) diluídos. A solução foi mantida por um período de 24 h sob agitação constante, sendo então aferido o pH final. Os ensaios foram realizados em triplicata.

4.7 ESTUDO CINÉTICO

Para a cinética de degradação da bentazona e do corante azul de metileno foram adotadas as seguintes condições: 120 minutos de irradiação, pH *in natura*, massa de catalisador de 0,125 g concentração de bentazona e de azul de metileno de 10 ppm e de 1 ppm. As amostras cujo volume era de 350 mL foram mantidas sob agitação constante com a utilização de um agitador magnético. No decorrer da reação foram retiradas alíquotas de 4 mL (não excedendo 10% do volume total do reator) em

intervalos de tempo pré definidos: 5, 10, 15, 30, 60 e 90 minutos, além de 30 minutos na ausência de luz. Os experimentos foram realizados em duplicata a fim de se estudar e otimizar parâmetros reacionais como pH e concentração do catalisador.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

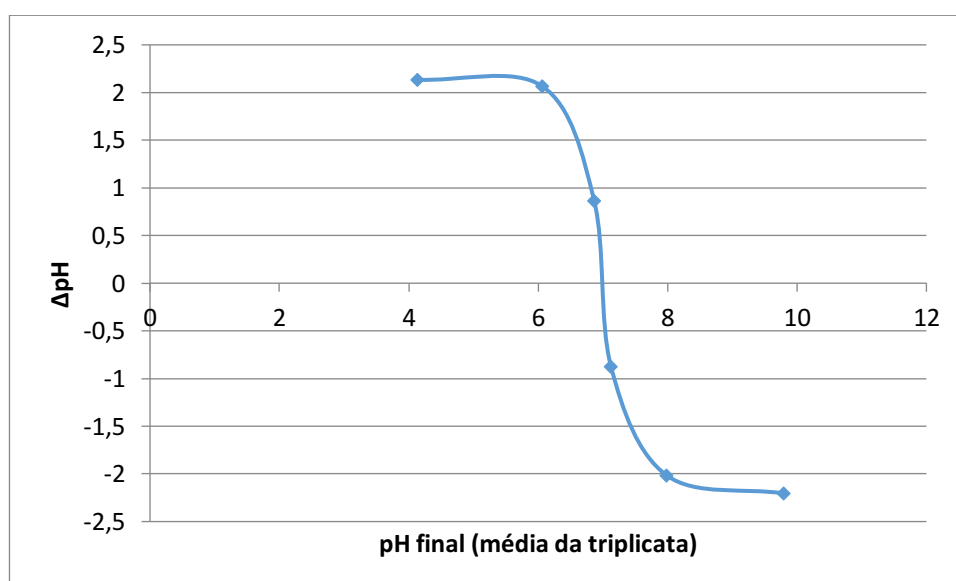
A determinação do ponto de carga zero (PCZ) é fundamental para prever a carga superficial do adsorvente.

O PCZ é o pH no qual o adsorvente apresenta carga nula, acima ou abaixo deste valor, o adsorvente terá carga negativa ou positiva, respectivamente. Assim, a adsorção de cátions é favorecida quando o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ e a adsorção de ânions é favorecida em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ (Silva et al., 2010).

Quando se utiliza óxidos metálicos semicondutores, suas interações aceptoras e doadoras devem ser determinadas pela química superficial própria dessa classe de compostos. No caso do TiO_2 , o $\text{pH}_{\text{pcz}} = 6,25$, indicando que sua superfície fica carregada negativamente para valores de pH acima do Ponto de Carga zero (PCZ) e carregada positivamente para valores de pH abaixo do PCZ, (LU et al., 2008; RIZZO et al., 2007).

O ponto de carga zero do catalisador, foi determinado a partir da Figura 9. O resultado do pH_{ZPC} do catalisador foi 7,0 favorecendo a adsorção de ânions se o pH da suspensão for maior que esse valor, e de cátions se for menor.

Figura 9 – Ponto de carga zero do catalisador.



Fonte: A própria autora.

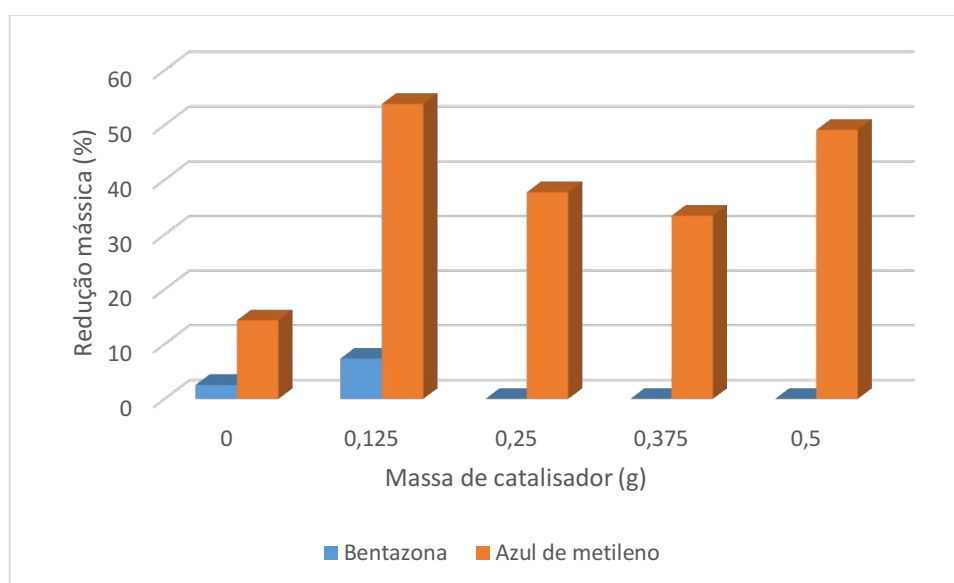
5.2 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

Os parâmetros estabelecidos para análise e otimização foram a dosagem do catalisador e o pH.

Analisar a dosagem do catalisador é essencial, já que a velocidade da reação fotocatalítica é proporcional a sua quantidade, quando usado em baixas concentrações (BATISTELA, 2016). Contudo, quando há excesso do mesmo no meio reacional algumas dificuldades podem ocorrer, como a absorção da luz tem maior espalhamento e formação de acumulados de partículas, os quais causam a redução da área da superficial, diminuindo a eficácia do processo (BATISTELA, 2016).

Os ensaios de fotodegradação realizados para a bentazona e corante azul de metileno com e sem catalisador em pH *in natura* (5,41), são apresentados na Figura 10.

Figura 10 – Percentual de redução mássica da bentazona e azul de metileno (1 ppm) sob radiação UV após 120 min.



Fonte: A própria autora.

Ao analisar a Figura 10, observa-se que a massa de catalisador de 0,125 g. apresentou a melhor eficiência, degradando aproximadamente 10% da bentazona e acima de 50% do azul de metileno.

Provavelmente isso ocorreu devido à alta quantidade de moléculas de TiO_2 em suspensão no meio reacional quando se adicionou quantidades de massa muito

grandes, diminuindo a penetração da luz através da solução e, ainda, causando espalhamento de luz. De tal modo que nem todas as partículas receberam energia suficiente para promover o elétron da banda de valência para a banda de condução, e, assim, iniciar a oxidação da bentazona.

Segundo Dalponte (2015), a taxa de degradação do corante aumenta com o aumento da concentração do catalisador, porém, existe um limite máximo para a concentração do corante, e após a passagem deste limite, o efeito do aumento da degradação com o aumento da concentração do catalisador pode ser neutro, ou até mesmo negativo.

A degradação do azul de metileno foi maior que a da bentazona, pois são moléculas diferentes em estrutura, e provavelmente isto ocorreu devido uma alta quantidade de moléculas adsorvidas na superfície do TiO_2 impedindo assim a passagem de luz UV na solução de bentazona, não fotogerando radicais hidroxila bem como pares elétron/lacuna, limitando o processo de adsorção/degradação.

Se a concentração do herbicida é muito alta, também faz com que as moléculas do herbicida absorvam fótons de luz e estes nunca atinjam a superfície do catalisador, diminuindo a remoção fotocatalítica (POURATA et al., 2009).

5.2.1 Estudo do pH do efluente sintético

A avaliação da degradação bentazona e do azul de metileno em diferentes valores de pH e concentração de 1 ppm para a massa de 0,125g de TiO_2 está apresentada na Figura 11.

A interferência do pH influencia diretamente a eficiência da reação, pois especificidades do catalisador, como a dessorção e adsorção (HOFSTADLER et al., 1994). Mezzener e Hamadi (2012) explicam que o rápido aumento na taxa de degradação com o aumento do pH pode ser atribuído à formação de mais radicais $\cdot\text{OH}$, ou seja, há na superfície do TiO_2 mais íons disponíveis que se oxidam para formar os radicais livres.

O pH pode afetar as propriedades superficiais do catalisador, incluindo a carga das partículas, o tamanho dos agregados e as posições das BC e BV (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). alterações nos valores de pH podem causar forte influência nas taxas de degradações dos compostos, sendo até em alguns casos, o fator mais importante

para essa taxa aumentar. Isso se dá devido a modificações da interface semiconductor/líquido, nas propriedades, tanto de adsorção quanto dessorção do catalisador, nas cargas de partículas e posições das bandas de condução e valência (FERREIRA, 2005; TEIXEIRA, JARDIM, 2004).

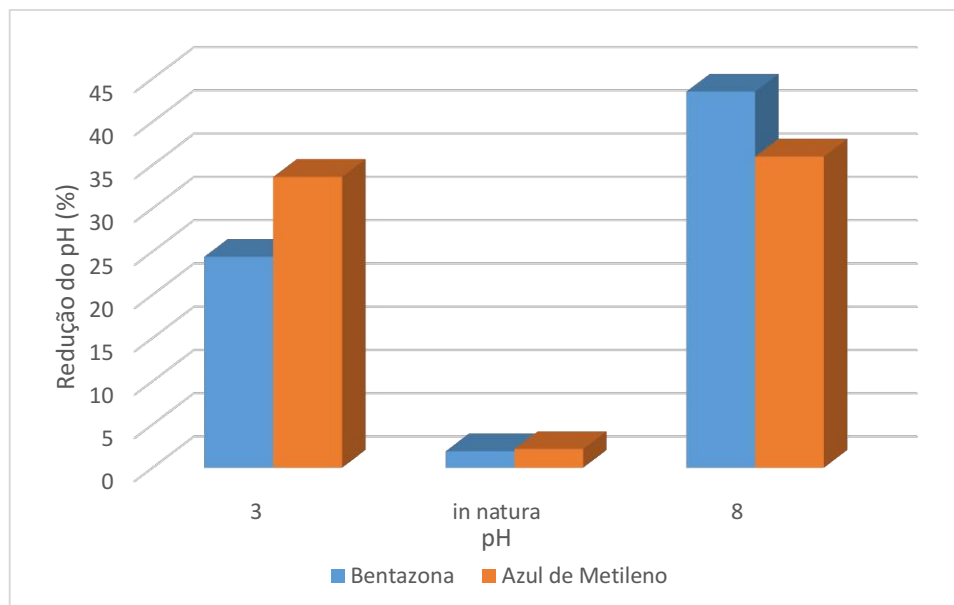
Para a degradação de azul de metileno usando TiO_2 intercalado com hidróxidos duplos lamelares (HDL), Seftel et al. (2010) obtiveram eficiências menores que 40% em pH 4 e 6,5. Porém, em pH 10, a eficiência de degradação chegou a 90%, principalmente pelo aumento da adsorção, uma vez que azul de metileno é um corante catiônico, e em pH 10, a superfície do TiO_2 encontrou-se carregada negativamente.

De fato, no estudo de Alaton e Balcioglu (2001) com TiO_2 , o pH 11 foi melhor do que 4 e 7 para a degradação do corante reativo preto 5, ao contrário do que se esperava, uma vez que o corante é aniônico e em pH ácido a adsorção no TiO_2 é favorecida. No entanto, em pH alcalino, houve maior quantidade de íons OH no meio que puderam ser adsorvidos no semiconductor e, provavelmente, o principal mecanismo de degradação do corante foi via radicais hidroxila.

A reação fotocatalítica sem correção do pH (in natura) da solução do efluente sintético não expressou muita linearidade durante o processo e, ao final de 120 minutos, foi a que menos degradou a bentazona e o azul de metileno no meio, pois está muito próximo do ponto de carga zero. Contudo, nos primeiros minutos de reação não foi observado degradação significativa frente as duas outras reações, por isso foi escolhido pH=8 como o que apresentou melhor atividade com mais de 35% de redução frente aos pH determinados. O melhor pH foi quando o pH foi ajustado para 8, onde o ponto de carga zero para o catalisador empregado foi de 7,0, significando que a adsorção de cátions é favorecida quando o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ conforme Silva et al (2010).

Comparando o resultado em pH=8, obteve-se uma redução maior de 30% para a bentazona e o azul de metileno, tal resultado se deve ao caráter catiônico do azul de metileno, que sugere uma melhor adsorção em um pH maior, enquanto a bentazona pode sofrer baixa solubilidade em determinados pH (DA SILVA et al., 2016), assim, o pH influencia a eficiência da reação fotocatalítica devido a possíveis interações eletrostáticas entre a superfície do TiO_2 e o poluente orgânico na solução.

Figura 11 – Percentual da redução da bentazona e azul de metileno (1 ppm) com 0,125 g de catalisador em diferentes pH sob radiação UV após 120 min.



Fonte: A própria autora

5.2.2 Cinética de Fotodegradação

Após a otimização, foram selecionados os parâmetros para análise cinética como massa de catalisador e pH, a reação de fotodegradação da bentazona (figura 12) e do azul de metileno (figura 13), ajustando a sua ordem cinética utilizando o método de não linearização para traçar os gráficos.

Os valores de R^2 e k aparente estão apresentados na tabela abaixo.

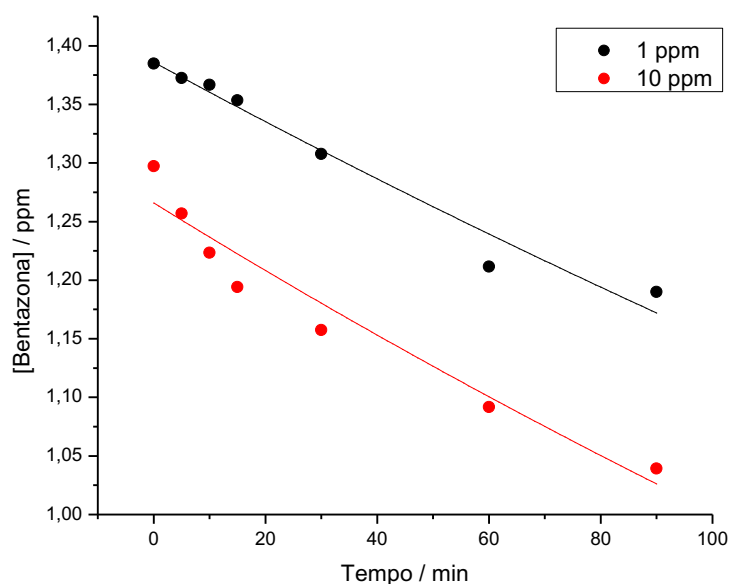
Tabela 2 – Ajustes cinéticos para a fotodegradação da bentazona e do azul de metileno sob radiação UV.

	$k_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
Ordem zero azul de metileno 1 ppm	0,0004	0,2013
Primeira ordem azul de metileno 1 ppm	0,0650	0,4736
Ordem zero azul de metileno 10 ppm	0,0056	0,1579
Primeira ordem azul de metileno 10 ppm	0,2203	0,9583
Ordem zero bentazona 1 ppm	0,0023	0,9573
Primeira ordem bentazona 1 ppm	0,0018	0,9635
Ordem zero bentazona 10 ppm	0,0026	0,9361
Primeira ordem bentazona 10 ppm	0,0023	0,9432

Fonte: Autoria própria.

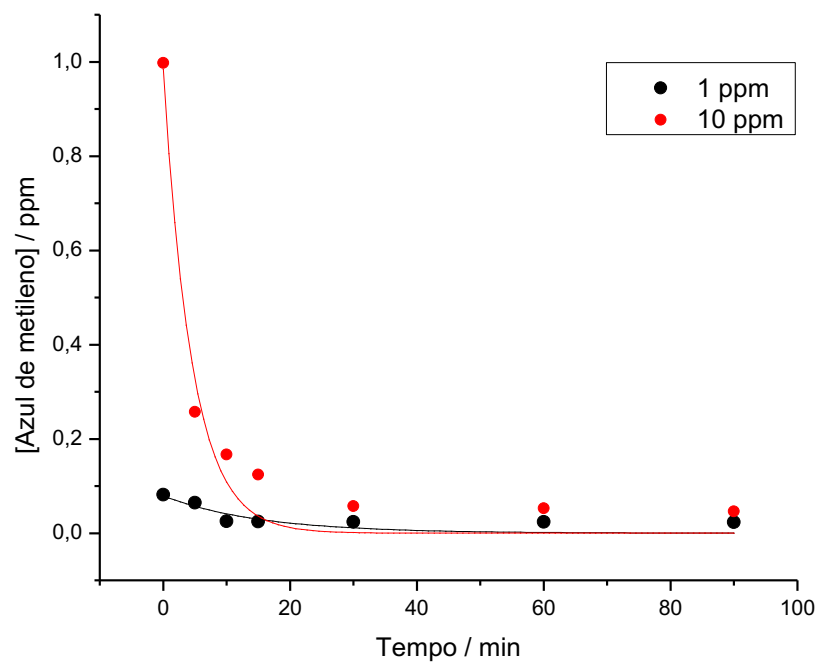
Após realizar os ajustes cinéticos, se chegou aos resultados de que a bentazona e o corante azul de metileno se ajustam melhor a uma cinética de pseudo primeira ordem onde a velocidade da degradação do efluente depende da concentração, já na ordem zero a velocidade independe da concentração, sendo que geralmente as reações de fotodegradação são de pseudo primeira ordem.

Figura 12 – Ajuste cinético de pseudo primeira ordem para a fotodegradação da bentazona com o catalisador zeólita com TiO_2 (0,125 g). após 120 min sob radiação UV.



Fonte: Autoria própria.

Figura 13 – Ajuste cinético de pseudo primeira ordem para a fotodegradação do azul de metileno com o catalisador zeólita com TiO_2 (0,125 g). após 120 min sob radiação UV.



Fonte: Autoria própria.

6 CONCLUSÃO

A degradação fotocatalítica da bentazona e do azul de metileno foi avaliada por meio de ensaios fotocatalíticos e estudo cinético. Foram avaliados os parâmetros concentração de catalisador, concentração da bentazona, concentração de azul de metileno e pH da solução, que foi significativo no processo fotocatalítico.

As reações de fotodegradação do efluente sintético azul de metileno e bentazona sob radiação UV foram ajustadas ao modelo de pseudo primeira ordem de Langmuir Hinshelwood, com velocidade específica de reação igual a $0,0018 \text{ min}^{-1}$ para a bentazona 1 ppm e velocidade específica de reação igual a $0,2203 \text{ min}^{-1}$ para o azul de metileno 10 ppm. Desse modo se nota que em altas concentrações a bentazona não apresenta rápida degradação.

Para o azul de metileno de 1 ppm, se nota que ele não se ajusta adequadamente a uma reação de ordem zero ou de primeira ordem, pois apresenta R^2 num valor de 0,4736, sendo ressaltado que os valores de R^2 (coeficiente de determinação) variam de 0 (zero) a 1 (um), evidentemente, que quando mais próximo da um for o coeficiente de determinação, maior será a validade da regressão.

A degradação da bentazona e do azul de metileno também pode ser observada avaliando o pH, pois quando se varia o pH, a degradação ocorre de maneira mais efetiva.

Verificaram-se ainda nos ensaios fotocatalíticos realizados que a quantidade de catalisador influencia na velocidade da reação. Esta influência ocorre devido a quantidade de catalisador, pois quanto maior o número de partículas de TiO_2 no meio reacional, aumenta o número de moléculas adsorvidas como a quantidade de fótons absorvidos, aumentando a degradação. Contudo, quando a quantidade do catalisador é muito alta, pode ocorrer a reflexão de luz incidente, ocasionando menor incidência de luz na solução, tendo uma redução na eficiência da fotodegradação.

Pode-se concluir que a zeólita com TiO_2 apresenta atividade fotocatalítica satisfatória para o corante azul de metileno em altas concentrações, porém, para a bentazona é difícil sua degradação, não sendo tão satisfatória sua degradação.

No entanto, para estudos futuros carecem avaliar a degradação de concentrações menores e maiores de bentazona para que seja possível chegar a um parâmetro de degradação mais satisfatório, realizar ensaios com outros tipos de

fotocatalisadores e tempos reacionais maiores, além de avaliar a toxicidade do efluente tratado após a fotocatalise.

REFERÊNCIAS

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A. Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolysed Reactive Black 5. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v.141, p. 247–254, 2001.

ALMEIDA, W. F. Acúmulo de inseticidas no homem e sua significação epidemiológica **O Biológico**, v. 40, n.6, p.171-183, 1974.

ALMEIDA, K. A. et al. Preparação e propriedades de zeólitas faujasita contendo cátions amônio. **Química Nova**, p. 1077-1081, 2010.

ALMEIDA, K. A. et al. Properties of faujasite zeolites containing methyl-substituted ammonium cations. **Journal of catalysis**, v.294, p. 151-160, 2012.

ANVISA. Resíduos de agrotóxicos em alimentos. **Revista Saúde Pública**. v. 40, n. 2, p.361-363, 2006.

ARAUJO, E. M.; OLIVEIRA, V. V.; LISBOA, H. de M. Aplicação do modelo de Langmuir-Hinshelwood na avaliação da degradação fotocatalítica de poluentes gasosos. *In*: Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, IX., 2014, **Anais[...]** Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. p.1-10.

ARAUJO, K. S. et al. Processos Oxidativos Avançados: Uma Revisão de Fundamentos e Aplicações no Tratamento de Aguas Residuais Urbanas e Efluentes Industriais. **Revista Ambiente & Água**, v. 11 n. 2, p.387-401, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13968: Embalagem rígida vazia de agrotóxico - procedimentos de lavagem: Normas**. Rio de Janeiro, 1997.

ATKINS, P.; LORETTA, J. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 3ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

BATISTELA, Vagner Roberto. **Síntese, caracterização e atividade de fotocatalisadores suportados de óxido de zinco em zeólitas**. 2016. 130 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

BASF, FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA (FISPQ) - Basagran® 600. (2009). Disponível em: <<https://products.basf.com/documents/pim:view/pt/8882670807509.Ficha%20de%20Informa%C3%A7%C3%A3o%20de%20Seguran%C3%A7a%20-%20FISPQ%20%20Basagran%C2%AE%20600.pdf>> . Acesso em outubro de 2018.

BECKHAUS, Hans-Dieter et al. The heat of hydrogenation of (a) cyclohexatriene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 32, p. 7819-7820, 2000.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). DECRETO Nº 407, DE 04 DE JANEIRO DE 2002. **Agrotóxicos, Seus Componentes e Afins, e dá Outras Providências**. Brasília, DF, julho 1989. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm> . Acesso em setembro de 2018.

CALLISTER. JÚNIOR., W.D., 1940- **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução**. 7.ed. Rio de Janeiro:LTC, 2008.

CEOLIN, E. **Avaliação do entendimento que os agentes da assistência técnica rural e os balconistas das casas agropecuárias do Médio Alto Uruguai possuem sobre agrotóxicos**. 2006.Trabalho de Conclusão de Curso, (Graduação em Ciências Biológicas), Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Frederico Westphalen, 2006

ČERNIGOJ, U.; LAVRENCIC-ŠTANGAR, U.; TREBŠE, P. Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone on TiO₂ photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.75, n.3-4, p.229-238, 2007.

CERUTTI, M. L. M. N. **Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas “y” trocadas com cobre**. Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2007.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, Dimas A. M.; SANTANA, H.de. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre ti/tio₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2423-2428, 2009.

CHIFU, C.; YUNZHANG, L. Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO₂ photocatalyst. **Chemosphere**, v.67, n.5, p.1010-1017, 2007.

CONAMA, Resolução. 396 de 07 de abril de 2008. **Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA**, v. 396, 2008.

DALMÁZIO, I.et al. **Aplicação da espectrometria de massas com ionização electrospray no monitoramento de processos oxidativos avançados de interesse ambiental: degradação de fármacos, avaliação de sistemas oxidativos e oxidação do isopreno**. 2007. 139 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007.

DALPONTE, I. **Degradação fotocatalítica de tartrazina com tio₂ imobilizado em esferas de alginato**. 2015. 94 f. Dissertação (Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Insutrial) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

DEVIPRIYA, S.; YESODHARAN, S. Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 86, p.3009-348, 2005.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface science reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, 2003.

DUTRA, D. A. M. **Avaliação do Fotossensibilizador Azul de Metileno em Diferentes Formulações Para Uso em Terapia Fotodinâmica**. 2013. 62f. Dissertação de mestrado – Pós-Graduação em Ciências Odontológicas, Universidade Federal de Santa Maria, 2013.

EDWARDS, C., A. et al. Persistent pesticides in the environment. **Persistent pesticides in the environment**., n. Ed. 2, 1973.

EDWIN, D. Control of water pollution from agriculture. **FAO Irrigation and Drainage Paper** n.55, p. 1-101, 1996.

EPLING, G.A., LIN, C. Photoassisted Bleaching of dyes utilizing TiO₂ and visible light. **Chemosphere**. v46, p. 561-570, 2002.

EYHERAGUIBEL, Boris; TER HALLE, Alexandra; RICHARD, Claire. Photodegradation of bentazon, clopyralid, and triclopyr on model leaves: importance of a systematic evaluation of pesticide photostability on crops. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 57, n. 5, p. 1960-1966, 2009.

FERRARI-LIMA, A.M. **Fotodegradação de efluente de terminal de combustível com catalisadores dopados**. 2013. 170f. Tese (Doutorado) – Programa de PósGraduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2013.

FERRARI-LIMA, A. M. et al. Photodegradation of petrol station wastewater after coagulation/flocculation with tannin-based coagulant. **Catalysis today**, v. 209, p. 79-83, 2013.

FERREIRA, I.V.L. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. 2005. 160f. Dissertação (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2005.

FIGUEIREDO, J. L.; RAMÔA-RIBEIRO, F. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, p.37-38, 1972.

GHOSH, D.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Applied clay science**, v. 20, n. 6, p. 295-300, 2002.

GIACOMINI, F. et al. Determinação do ponto de carga zero como característica importante no tingimento de fibras proteicas. **5º CONTEXMOD**, v. 1, n. 5, p. 1-10, 2017.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v.8, n.3-4, p.501-551, 2004.

HANAOR, Dorian AH; SORRELL, Charles C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials science**, v. 46, n. 4, p. 855-874, 2011.

HERRMANN, Jean-Marie. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis today**, v. 53, n. 1, p. 115-129, 1999.

HOFSTADLER, K. et al. New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO₂ immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol. **Environmental science & technology**, v. 28, n. 4, p. 670-674, 1994.

HOUAS, A. et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Elsevier, Applied Catalysis B: Environmental** 31 (2001) p. 145–157, nov. 2000.

HOUAS, A. et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 2, p. 145-157, 2001.

JACOBS, P. A. et al. **Introduction to zeolite science and practice**. Elsevier, 2001.

KAFIZAS, A.; CARMALT, C. J.; PARKIN, I. P. Does a Photocatalytic Synergy in an Anatase–Rutile TiO₂ Composite Thin-Film Exist?. **Chemistry–A European Journal**, v. 18, n. 41, p. 13048-13058, 2012.

KLEIN, C.; DUTROW, B. Manual de Ciências dos Minerais (23ª edição). **Tradução e revisão técnica: Rualdo Menegat. Editora Bookman, Porto Alegre, Brasil**, 2012.

KLEINÜBING, S. J et al. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. 2006.

KONSTANTINOU, I K.; ALBANIS, T A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 1, p. 1-14, 2004.

KOTAKA, E. T.; ZAMBRONE, F. A. D. Contribuições para a construção de diretrizes de avaliação do risco toxicológico de agrotóxicos. **International Life Sciences Institute do Brasil**, Campinas. Institute, 160p., 2001.

KUMARA, G. R. R. A. et al. Continuous flow photochemical reactor for solar decontamination of water using immobilized TiO₂. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 58, p. 167–171, 1999.

KUMAZAWA, H.; INOUE, M.; KASUYA, T. Photocatalytic degradation of volatile and nonvolatile organic compounds on titanium dioxide particles using fluidized beds. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 42, n. 14, p. 3237-3244, 2003.

LACHHEB, H. et al. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, n. 1, p. 75-90, 2002.

LEE, K. S. et al. H₂ production with anaerobic sludge using activated-carbon supported packedbed bioreactor. **Biotechnology Letter**. v.25, p. 133-138. 2003.

LENZI, G. G. et al. Photocatalytic reduction of Hg (II) on TiO₂ and Ag/TiO₂ prepared by the sol–gel and impregnation methods. **Desalination**, v. 270, n. 1-3, p. 241-247, 2011.

LEPORE, G. P.; PERSAUD, L.; LANGFORD, C.H. Supporting titanium dioxide photocatalysts on silica gel and hydrophobically modifies silica gel. **Journal Photochemistry and Photobiology A: Chem.**, v. 98, p. 103-11, 1996.

LIMA, A. et al. Efeito do Solvente sobre as Propriedades Espectroscópicas do Azul de Metileno. **XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação–Universidade do Vale do Paraíba**, 2007.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. JR., 1995; “Photocatalysis on TiO₂ Surfaces:Principles, Mechanisms, and Selected Results”. **Chemical Revist**.v.95, 735-758.

LU, C. S.; MAI, F. D.; WU, C. W.; WU, R. J.; CHEN, C. C. Titanium dioxide – mediated photocatalytic degradation of acridine orange in aqueous suspensions under UV irradiation. **Dyes and Pigments**. v.76, p. 706-713, 2008.

MALATO, S.; et al. Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.46, 2^a ed., p.319-332, 2003.

MATTHEWS, R. W. Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysts. TiO₂ on sand. **Water research**, v. 25, n. 10, p. 1169-1176, 1991.

MARQUES, R. G. **Decomposição fotocatalítica de efluente de celulose e papel**. 2014. 131f. Tese (Doutorado) – Programa de PósGraduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2014.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. Catalytic applications of basic micro and mesoporous molecular sieves. **Química Nova**, v.29, n. 2, p. 358-364, 2006.

MARTINS, L. et al. Methylammonium-FAU zeolite: Investigation of the basic sites in base catalyzed reactions and its performance. **Journal of Catalysis**, v.258, n. 1, p. 14-24, 2008.

MELO, S. A. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v.32, n. 1, p.188-197, 2009.

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

MEZENNER, N. Y.; HAMADI, A. Antidiabetic degradation by photocatalysis in aqueous systems on TiO₂ powders. **Trade Science Ind**, v. 6, n. 12, p.378-384, 2012.

MOELLMANN, J. et al. DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. **Journal of physics: condensed matter**, v.24, p.1-8, 2012.

MIHAYLOV, B.V., HENDRIX, J.L., NELSON, J.H. Comparative catalytic activity of selected metal oxides and sulfides for the photo-oxidation of cyanide. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v.72, p.173-177, 1993.

MOZA, P. N.; HUSTER, K.; FEICHT, E.; KETTRUO, A. Photolysis of imidacloprid in aqueous solution **Chemosphere**, v.36, 3^a ed., p.497-502, 1998.

National Center for Biotechnology Information. **PubChem Compound summary Bentazone**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bentazone>>. Acesso em dezembro de 2019.

National Center for Biotechnology Information. **PubChem Compound summary Methylene Blue**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methylene%20blue>>. Acesso em dezembro de 2019.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e Sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 21, n.1, p.69-72, 1998.

OHTANI, B.; Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 11, p. 157–178, 2010.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica. São Paulo**, v. 59, n.350, p 338-344, 2013.

OLIVEIRA-SILVA J.J; MEYER A. O Sistema de notificação das intoxicações: o fluxograma da joeira. **É veneno ou remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente [online]**. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, p. 317-326, 2003.

PFEIFER, Verena et al. Energy band alignment between anatase and rutile TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 23, p. 4182-4187, 2013.

POURATA, R. et al. Removal of the herbicide Bentazon from contaminated water in the presence of synthesized nanocrystalline TiO₂ powders under irradiation of UV-C light. **Desalination**, v. 249, n. 1, p. 301-307, 2009.

POZZO, R. L.; BALTANFIS, M. A.; CASSANO, A. E. i Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art. **Catalysis today**, v. 39, p. 219–231, 1997.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis- The degradation of trichloroethylene in water. **Journal of Catalysis**, v.83, 2^a ed., p.404-417, 1983a.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. **Environmental Science & Technology**, v.17, n 10, p.628-631, 1983b.

RAND, G.M.; PETROCELLI, S.R. Fundamentals of aquatic toxicology: methods and applications. Washington, D.C.: **Hemisphere**, 1985.

Rio Grande do Sul terá órgão para controle de agrotóxicos, 2006. Disponível em: <<https://estado.rs.gov.br/rio-grande-do-sul-tera-orgao-para-controle-de-agrotoxicos>>, Acesso em setembro de 2018.

RIZZO, L.; KOCH, J.; BELGIORNO, V.; ANDERSON, M. A. Removal of methylene blue in a photocatalytic reactor using polymethylmethacrylate supported TiO₂ film. **Desalination**. v.211, p.1-9, 2007.

ROSA, A. V. **Agricultura e meio ambiente**. São Paulo: Editora Atual, 95p., 1998.

ROUQUARYOL, M.Z. Epidemiologia, História Natural E Prevenção De Doenças, **Epidemiologia & Saúde** 4^a. ed. São Paulo: MEDSI, p.7-22, 1994.

RÜEGG, E. F.; et. al. **Os impactos sociais da modernização agrícola**, Ed. Caetés, São Paulo, p.171-207, 1987.

SALEIRO, G.T. et al. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha (Evaluation of the crystalline phases of supported titanium dioxide in red ceramic). **Cerâmica**, v. 56, n. 338, p. 162-167, 2010.

SANTANA, H. de; BONANCEA, C. E.; TAKASHIMA, K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: Efeito de diferentes parâmetros experimentais. **Quim. Nova**, v. 26, n. 6, p. 807-811, 2003.

SAUER, T. et al. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 149, n. 1-3, p. 147-154, 2002.

SCHNEIDER, M. V.; et al. A. Degradação fotocatalítica de bentazona com TiO₂. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v.19, n.1, 2014.

SEFTEL, E. M. et al. New TiO₂/MgAl-LDH Nanocomposites for the Photocatalytic Degradation of Dyes. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. v.10, p. 1–7, 2010.

SILVA, C. M. M. S.; FAY, E.F. **Agrotóxicos e Ambiente** Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, Informação Tecnológica Brasília, DF, 400p., 2004.

SILVA, F. M da. et al. Adsorção do corante têxtil azul de remazol R por pseudocaulé da bananeira (*Musa sp*). **Cadernos de Pesquisa UFMA**, São Luís, v. 17, n. 3, p. 71-77, 2010.

SILVA, L.P. **Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea**. 115 f. Dissertação. (Mestre em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SOMASUNDARAN, P.; AGAR, G.E. The zero point of charge of calcite. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 24, p. 433-440, 1967.

SON, H. S.; et al. Kinetics and mechanism of photolysis and TiO₂ photocatalysis of triclosan. **Journal of Hazardous Materials**, v.166, p. 954-960, 2009.

TAIZ, L. & ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**. 3 ed. Porto Alegre: Artmed, 719p, 2004.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. **Water Research**. v. 34, n. 1, p. 327-333, 2000.

TANABE, E. Y. **Óxidos do tipo Perovskitas para reações de decomposição direta de NO e redução de NO com CO**. – Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências (FísicoQuímica), 2006.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. 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. Disponível em: < <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf> >. Acesso em outubro de 2018.

TEIXEIRA A. C. S. C.; et al. Photo-Fenton remediation of wastewaters containing agrochemicals. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.48, p.207-218, 2005.

TITÂNIO. Material pesquisado por: Médico do PAME Dr.Claudio Azoubel Filho. Referências da Pesquisa: Ver arquivo Técnico no PAME. Período da Pesquisa: 2009. **BAMEQ** Atualizado em: 2017. Disponível em:< <http://bameq.portalcoficssma.com.br/Pdf/CFCPProdutos/147>>. Acesso em novembro de 2019.

TOMITA R. Y., BEYRUTH Z. Toxicologia de agrotóxicos em ambiente aquático. **O Biológico**, v.64, n. 2, p.135-142, 2002.

VEIGA, M. M.; et al. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, v.22, n.11, p.2391-2399, 2006.

VILLA, R. D.; NOGUEIRA, R. F. P. Uso de reações de fenton na remediação de solo contaminado com p, p' DDT. **Eclética Química**, V.30, n.2, 2005.

ZHAO, J. et al. Photoassisted degradation of dye pollutants. 3. Degradation of the cationic dye rhodamine B in aqueous anionic surfactant/TiO₂ dispersions under visible light irradiation: evidence for the need of substrate adsorption on TiO₂ particles. **Environmental science & technology**, v. 32, n. 16, p. 2394-2400, 1998.