

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

GABRIELA NASCIMENTO DA SILVA

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DA ATRAZINA NA PRESENÇA
DE ÓXIDOS MISTOS APLICANDO DIFERENTES
FORMAS DE ENERGIA**

MARINGÁ

2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DA ATRAZINA NA PRESENÇA
DE ÓXIDOS MISTOS APLICANDO DIFERENTES
FORMAS DE ENERGIAS**

Aluna: Gabriela Nascimento da Silva

Orientadora: Prof^a. Dr^a Onélia A. A. dos Santos

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz M. M. Jorge

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

MARINGÁ

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

S586e Silva, Gabriela Nascimento da
Estudo da fotodegradação da atrazina na presença de óxidos mistos aplicando diferentes formas de energia / Gabriela Nascimento da Silva. -- Maringá, 2017.
136 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Onélia Aparecida Andreo dos Santos.
Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos, 2017.

1. Atrazina. 2. Fotodegradação. 3. Micro-ondas. 4. Ultravioleta. 5. Dióxido de titânio. 6. Óxido de zinco. I. Santos, Onélia Aparecida Adreo dos, orient. II. Jorge, Luiz Mario de Matos, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Área de Atuação: Desenvolvimento de Processos. III. Título.

CDD 21.ed. 660.2995

AHS-CRB-9/1065

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

Aprovada em:

COMISSÃO JULGADORA

Prof^a. Dr^a Onélia Aparecida Andreo dos Santos
DEQ- UEM (Orientadora)

Prof. Dr. Luiz Mario de Matos Jorge
DEQ-UEM (Co-Orientador)

Prof^a. Dr^a. Leda Maria Saragiotto Colpini
LCE-UFPR (Membro)

Dr. Valmir Calsavara
DEQ-UEM (Membro)

Dedico este trabalho, aos meus pais Antônio e Sueli, ao meu noivo Allan César, e aos meus irmãos João e Arthur pelo amor, dedicação e encorajamento.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus orientadores, Prof^ª. Dr^ª. Onélia Aparecida Andreo dos Santos e Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge, por me acolherem e pelos ensinamentos e orientação, imprescindíveis para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, Sueli Aparecida do Nascimento Silva e Antônio Aparecido da Silva, por todo amor e por compreender minha ausência e me amparar em todos os momentos, sendo meu porto seguro.

Ao meu noivo, Allan César Felix dos Anjos, por ser um ouvinte atento em todos os momentos, e por me incentivar e acreditar em mim. Seu apoio foi o alicerce mais seguro e indispensável para a conclusão desta etapa.

Aos meus irmãos, João Henrique do Nascimento Silva e Arthur do Nascimento Silva, que são a base de tudo e a quem eu dedico especial agradecimento por todo o amor e dedicação recebidos.

À minha sogra, Elizabeth Pereira dos Anjos, por ter me “adotado” e ser minha segunda mãe.

Aos demais professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelos conhecimentos repassados, que possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas de aula e de laboratório (LCCRQ), por tornarem esta jornada mais divertida.

Ao pesquisador Ailton José Moreira, e ao professor doutor Gian Paulo Giovanni Freschi da Unifal, pela incrível hospitalidade, pela parceria e por estarem sempre a postos para ajudar no que fosse possível.

Aos membros da banca, pelas contribuições para a melhoria deste trabalho.

À CAPES, pelo incentivo e suporte financeiro, de fundamental importância para o desenvolvimento deste trabalho.

“O sucesso é medido não tanto pela posição que se atinge na vida, mas sim pelos obstáculos que tiveram que ser superados em sua busca.”

Booker T. Washington

Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
CAPÍTULO 1.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2.....	4
2. OBJETIVOS	4
2.1. <i>Objetivo geral</i>	4
2.2. <i>Objetivos específicos</i>	4
CAPÍTULO 3.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 <i>Impactos Ambientais</i>	5
3.2. <i>Pesticidas</i>	6
3.3. <i>Herbicidas</i>	9
3.3.1. <i>Atrazina</i>	10
3.3.2. <i>Produtos de Degradação da Atrazina</i>	16
3.4. <i>Processos Oxidativos Avançados</i>	20
3.5. <i>Fotocatálise heterogênea</i>	21
3.5.1. <i>Semicondutores</i>	25
3.5.2. <i>Modelo de band gap</i>	26
3.5.3. <i>Dióxido de Titânio</i>	28
3.5.4. <i>Óxido de Zinco</i>	31
3.6. <i>Novas tendências nos processos fotocatalíticos</i>	32
3.7. <i>Principais Parâmetros Reacionais</i>	35
3.7.1. <i>pH da solução</i>	35
3.7.2. <i>Tipo e composição do catalisador</i>	37
3.7.3. <i>Massa de catalisador</i>	38
3.8. <i>Mecanismo da fotocatalise heterogênea</i>	39
3.8.1. <i>Etapa de iniciação</i>	40
3.8.2. <i>Reação fotocatalítica</i>	40
CAPÍTULO 4.....	42
4. MATERIAL E MÉTODOS	42
4.1 <i>Preparação dos catalisadores suportados</i>	42
4.1.1 <i>Metodologia de impregnação com excesso de solvente</i>	42
4.1.2 <i>Calcinação dos catalisadores</i>	42
4.2 <i>Caracterização dos catalisadores</i>	43

4.2.1.	<i>Análises térmicas (TGA/DSC)</i>	43
4.2.2.	<i>Medidas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (N₂)</i>	44
4.2.3.	<i>Difração de raios X</i>	47
4.2.4.	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia energia dispersiva de raio X (EDX)</i>	48
4.2.5.	<i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformadas de Fourier (FT-IR)</i> ..	49
4.2.6.	<i>Ponto de carga zero (PCZ)</i>	50
4.2.7.	<i>Espectroscopia Fotoacústica</i>	50
4.3	<i>Ensaio Experimentais</i>	51
4.3.1.	<i>Preparo da solução estoque da atrazina, efluente sintético e soluções para correção de pH</i>	51
4.3.2.	<i>Testes de adsorção</i>	51
4.3.3.	<i>Ensaio Fotolíticos e Fotocatalíticos</i>	52
4.4.	<i>Monitoramento da atrazina e produtos de degradação</i>	59
CAPÍTULO 5		64
5. RESULTADO E DISCUSSÃO		64
5.1	<i>Caracterizações dos catalisadores</i>	64
5.1.1	<i>Análises térmicas (TGA/DSC)</i>	64
5.1.2	<i>Difração de raios X</i>	67
5.1.3	<i>Medidas de adsorção/dessorção de Nitrogênio (N₂)</i>	71
5.1.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia com energia dispersiva de raios X (EDX)</i>	74
5.1.5	<i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)</i> ..	78
5.1.6	<i>Ponto de carga zero (PCZ)</i>	81
5.1.7	<i>Espectroscopia fotoacústica</i>	85
5.2	<i>Teste Reacionais</i>	86
5.2.1	<i>Medidas espectrais dos padrões</i>	86
5.2.2	<i>Curva de calibração cromatográfica</i>	88
5.2.3	<i>Testes de Adsorção</i>	89
5.2.4	<i>Unidade experimental I – Testes reacionais sob radiação MW e MW-UV</i> ..	91
5.2.5	<i>Unidade experimental II – Testes reacionais sob radiação UV</i>	101
5.3	<i>Identificação dos produtos de degradação da atrazina</i>	107
5.3.1	<i>Identificação dos Produtos gerados sob radiação MW e MW-MW</i>	109
5.3.2	<i>Identificação dos Produtos gerados sob radiação UV</i>	114
CAPÍTULO 6		117
6. CONCLUSÃO		117
CAPÍTULO 7		120
7. REFERÊNCIAS		120

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: s-triazina (1,2,3-triazina).	10
Figura 2: Fórmula Estrutural da atrazina.	10
Figura 3: Possível Rota Cinética de degradação da Atrazina	19
Figura 4: Descrição das bandas eletrônicas em sólidos: a) condutores, b) semicondutores, e c) isolantes.....	26
Figura 5: Representação esquemática de alguns processos fotofísicos e fotoquímicos em uma partícula semicondutora.	27
Figura 6: Estrutura cristalina do dióxido de titânio, a) anatase, b) rutile, c) brookita.....	28
Figura 7: Ilustração esquemática do processo fotocatalítico do TiO ₂ quando sensibilizado pelo semicondutor ZnO.....	30
Figura 8: Estruturas cristalinas do óxido de zinco.	31
Figura 9: a) Lâmpada EDL-Hg em forma de rosca, e b) sob irradiação de MW	33
Figura 10: Mecanismo de funcionamento da lâmpada EDL-Hg.	34
Figura 11: Influência da massa de catalisador na velocidade da reação fotocatalítica.	38
Figura 12: Esquema dos seis tipos de isotermas de adsorção classificados pela IUPAC.	45
Figura 13: Tipos de histerese segundo a classificação da IUPAC.	46
Figura 14: a) Aparelho micro-ondas MARS 6 usado nas reações fotolíticas e fotocatalíticas; b) Suporte contendo porta amostras no interior deste equipamento, próprio para análises de MW.	53
Figura 15: a) Lâmpada EDL-Hg utilizada nas reações MW-UV contendo amostra; b) A mesma lâmpada no interior do forno micro-ondas acionada pela radiação.....	54
Figura 16: Solução aquosa contendo atrazina antes (foto da esquerda) e depois (foto da direita) de passar pelo banho ultrassônico.	55
Figura 17: Modelo esquemático do reator batelada.	57
Figura 18: Espectrofotômetro Shimadzu UV-1800.	60
Figura 19: Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência empregado no estudo.	61
Figura 20: Perfis das análises termogravimétricas dos catalisadores sintetizados e comerciais.64	
Figura 21: Curvas das análises de DSC (calorimetria exploratória diferencial) dos catalisadores sintetizados e comerciais.	66
Figura 22: Difratomogramas de raios X dos catalisadores comerciais puros não calcinados e os calcinados a 400 °C.....	67
Figura 23: Difratomogramas de raios X dos catalisadores suportados não calcinados.....	69
Figura 24: Difratomogramas de raios X dos catalisadores suportados calcinados a 400°C.	69
Figura 25: Isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores sintetizados e comerciais, calcinados a 400 °C e não calcinados.....	73
Figura 26: Micrografia do catalisador TiO ₂ , (a) não calcinado e (b) calcinado, ampliado em 20000 vezes.....	74

Figura 27: Micrografia do catalisador ZnO, (a) não calcinado e (b) calcinado ampliado em 20000 vezes.....	75
Figura 28: Micrografia do catalisador 5% ZnO/TiO ₂ , (a) não calcinado e (b) calcinado ampliado em 20000 vezes.	75
Figura 29: Micrografia do catalisador 8% ZnO/TiO ₂ , (a) não calcinado e (b) calcinado, ampliado em 20000 vezes.	76
Figura 30: Micrografia do catalisador 10% ZnO/TiO ₂ , (a) não calcinado e (b) calcinado, ampliado em 20000 vezes.	76
Figura 31: Micrografia do catalisador 15% ZnO/TiO ₂ , (a) não calcinado e (b) calcinado, ampliado em 20000 vezes.	76
Figura 32: Espectros EDX para as amostras calcinadas dos catalisadores comerciais, (a) TiO ₂ e (b) ZnO, bem como as sintetizadas, (c) 5% ZnO/TiO ₂ , (d) 8% ZnO/TiO ₂ , (e) 10% ZnO/TiO ₂ , (f) 15% ZnO/TiO ₂	77
Figura 33: Espectros FT-IR dos catalisadores sintetizados e comerciais não calcinados.....	79
Figura 34: Espectros FT-IR dos catalisadores sintetizados e comerciais calcinados a 400 °C..	80
Figura 35: Ponto de carga zero para o TiO ₂ calcinado.....	81
Figura 36: Ponto de carga zero para o ZnO calcinado.....	81
Figura 37: Ponto de carga zero para 5%ZnO/TiO ₂ calcinado.....	82
Figura 38: Ponto de carga zero para 8%ZnO/TiO ₂ calcinado.....	82
Figura 39: Ponto de carga zero para 10%ZnO/TiO ₂ , calcinado.....	83
Figura 40: Ponto de carga zero para 15%ZnO/TiO ₂ , calcinado.....	83
Figura 41: Identificação de comprimento de onda analítico das soluções aquosas dos padrões de Atrazina e de seus produtos de degradação a 1 mg/L.....	86
Figura 42: (a) Curva de calibração e, (b) Equação padrão de calibração, para a atrazina.	87
Figura 43: Adsorção da atrazina na superfície dos catalisadores comerciais e suportados, calcinados e não calcinados.....	89
Figura 44: Estudo de potência realizado sob a radiação MW e MW-UV em 30 segundos de reação.	90
Figura 45: Influência da concentração de TiO ₂ na degradação da atrazina, na presença de radiação MW-UV.....	91
Figura 46: Fotólise na degradação da atrazina sob as radiações MW e MW-UV.	92
Figura 47: Influência do pH na degradação da atrazina na presença de 15%ZnO/TiO ₂ para a radiação MW e de 10%ZnO/TiO ₂ para a radiação MW-UV.	96
Figura 48: Cromatograma em modo isocrático (a) e varredura espectral (b) obtidos com a degradação da atrazina na presença de 15%ZnO/TiO ₂ sob radiação MW.....	97
Figura 49: Cromatograma em modo isocrático (a) e varredura espectral (b) obtidos com a degradação da atrazina na presença de 10%ZnO/TiO ₂ sob radiação MW-UV.....	97
Figura 50: Influência da concentração de TiO ₂ na degradação da atrazina, na presença de radiação UV com um tempo reacional de 180 minutos.	99
Figura 51: Cinética da reação fotolítica e da reação fotocatalítica na presença da radiação UV e dos catalisadores suportados.	100

Figura 52: Influência do pH na degradação da atrazina na presença de 15% ZnO/TiO ₂ calcinado, para a radiação UV.....	102
Figura 53: Cinética de degradação da atrazina na presença de 15% ZnO/TiO ₂ mostrada por meio de (a) cromatograma obtido em modo isocrático e de (b) Varredura espectral.	103
Figura 54: Cromatograma típico dos padrões analíticos e seus respectivos tempos de retenção.	105
Figura 55: (a) Cromatogramas obtidos com 15% ZnO/TiO ₂ , sob a radiação MW; (b) Áreas dos picos representando a quantidade dos produtos formados.	106
Figura 56: (a) Cromatogramas obtidos com 15% ZnO/TiO ₂ , sob a radiação MW em diferentes pHs; (b) Áreas dos picos representando a quantidade dos produtos formados.	107
Figura 57: (a) Cromatogramas obtidos com 10% ZnO/TiO ₂ , sob radiação MW-UV; (b) Áreas dos picos representando a quantidade dos produtos formados.....	108
Figura 58: (a) Cromatogramas obtidos com 10% ZnO/TiO ₂ , sob a radiação MW-UV em diferentes pHs; (b) Áreas dos picos representando a quantidade dos produtos formados.	109
Figura 59: Possível via de degradação fotocatalítica da atrazina.....	110
Figura 60: (a) Cromatogramas obtidos com 15% ZnO/TiO ₂ , sob radiação UV; (b) Áreas dos picos representando a quantidade dos produtos formados e a atrazina a ser degradada.	111
Figura 61: (a) Cromatogramas obtidos com 15% ZnO/TiO ₂ , sob radiação UV; (b) Áreas dos picos representando a quantidade dos produtos formados e a atrazina a ser degradada.	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Ervas daninhas controladas pela atrazina no cultivo de milho e sorgo.	11
Tabela 2: Valores máximos permitidos de atrazina em água potável encontrados na literatura.	12
Tabela 3: Propriedades físico-químicas do herbicida atrazina.	13
Tabela 4: Levantamento bibliográfico relacionado à remoção/degradação da atrazina e de outros compostos triazínicos.	14
Tabela 5: Produtos de degradação da atrazina e estrutura molecular.	18
Tabela 6: Sistemas típicos de <i>Processos Oxidativos Avançados</i>	21
Tabela 7: Estudos diversos da <i>fotocatálise heterogênea</i> no tratamento ambiental.	23
Tabela 8: Condições fixadas durante as reações sob radiação MW e MW-UV.	54
Tabela 9: Condições fixadas durante as reações sob radiação UV.	58
Tabela 10: Condições cromatográficas para a metodologia em modo gradiente.	63
Tabela 11: Percentual de perdas de massa dos catalisadores suportados.	65
Tabela 12: Dados da difração de raios X dos catalisadores sintetizados e comerciais.	68
Tabela 13: Dados de alguns cristais identificados no difratograma dos catalisadores sintetizados não calcinados.	70
Tabela 14: Dados de intensidade relativa em percentagem para os principais picos dos catalisadores sintetizados calcinados	71
Tabela 15: Área específica (S_0), Diâmetro médio (D_p) e Volume Específico (V_p) de Poros.	72
Tabela 16: Energia de <i>band gap</i> dos catalisadores à base de TiO_2 contendo diferentes cargas de zinco, não calcinados e calcinados a 400 °C.	84
Tabela 17: Classificação do desempenho em radiação MW-UV dos fotocatalisadores sintetizados calcinados.	94
Tabela 18: Classificação do desempenho em radiação MW dos fotocatalisadores sintetizados calcinados.	94
Tabela 19: Classificação do desempenho sob radiação UV dos fotocatalisadores sintetizados	101

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ACN	Acetonitrila
AR	Armadilhas Reticulares
AS	Armadilhas Superficiais
ATG	Análise Termogravimétrica
ATZ	Atrazina
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DEAT	Desetil Atrazina, do inglês Desethyl Atrazine
DEDIAT	Atrazina Desetil Desisopropil, do inglês Desethyl Desisopropyl Atrazine
DEDIHAT	Desetildesisopropil Hidroxiatrazina, do inglês Desethyl Desisopropyl Hidroxiatrazine
DEHAT	Desetil Hidroxiatrazina, do inglês Desethyl Hydroxyatrazine
DIAT	Desisopropil Atrazina, do inglês Desisopropyl Atrazine
DIHAT	Desisopropil Hidroxiatrazina, do inglês Desisopropyl Hydroxyatrazine
DT ₅₀	Tempo de Meia Vida
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX	Difração de raios X
E _g	Energia de <i>Bandgap</i>
E _{bc}	Energia na banda de condução
E _{bv}	Energia na banda de valência
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EC	Comissão Européia, do inglês European Commission
FT-IR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
HAT	Hidroxiatrazina, do inglês Hydroxy Atrazine
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
EDL ou MEDL	Lâmpada de descarga sem eletrodos ativado por radiação micro-ondas, do inglês Microwave discharge electrodeless lamps
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MW	Radiação Micro-ondas, do inglês Microwave

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MS	Ministério da Saúde
OC	Composto Orgânico, do inglês Organic Compound
POA	Processos Oxidativos Avançados
PCZ	Ponto de Carga Zero
UNIFAL	Universidade Federal de Alfenas
USEPA	Do inglês United States Environmental Protection Agency
UV	Ultra Violeta
VIS	Visível
VMP	Valor Máximo Permitido
WHO	Organização Mundial da Saúde, do inglês World Health Organization

ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DA ATRAZINA NA PRESENÇA DE ÓXIDOS MISTOS APLICANDO DIFERENTES FORMAS DE ENERGIA.

Orientadora: Prof.^a. Dr.^a. Onélia Aparecida Andreo dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge

Defesa de Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 11 de agosto de 2017.

RESUMO

A atrazina, um dos herbicidas mais utilizados no mundo, tem desencadeado problemas ambientais graves, como a poluição de águas superficiais e subterrâneas. Por essa razão, nos últimos anos os processos fotocatalíticos heterogêneos têm atraído a atenção da comunidade científica por serem uma alternativa viável e eficiente na degradação de poluentes recalcitrantes, como a atrazina. Estes processos se utilizam de partículas semicondutoras excitadas por radiações eletromagnéticas para a geração de radicais hidroxilas, altamente oxidantes, responsáveis por mineralizar os contaminantes orgânicos, convertendo-os em dióxido de carbono, água ou em compostos menos poluentes. O dióxido de titânio é um dos semicondutores mais eficientes e utilizados, no entanto é possível melhorar ainda mais sua eficiência com a adição de outros semicondutores em sua estrutura, evitando a recombinação eletrônica durante o processo e aumentando assim sua fotoatividade. Assim, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação da atrazina por meio de reações fotocatalíticas na presença de TiO₂ contendo 5, 8, 10 e 15%, em massa, de ZnO sob diferentes formas de energia. Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, a partir de óxidos comerciais puros (TiO₂ e ZnO) e calcinados, por meio de rampa de aquecimento até 400 °C, e mantidos nesta temperatura por 4 horas. Tanto os catalisadores comerciais quanto os suportados, calcinados e não calcinados, foram caracterizados por análise termogravimétrica (ATG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios X (DRX), medidas de adsorção-dessorção de N₂ (determinação da área específica, isotermas de adsorção, volume específico e diâmetro médio de poros), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e determinação do ponto de carga zero (PCZ). Os ensaios reacionais foram realizados em duas unidades experimentais distintas. Na primeira, as reações foram realizadas em um microreator de 10 mL na presença da radiação micro-ondas (MW) e das radiações associadas, micro-onda e ultravioleta (MW-UV). Na segunda, os testes foram executados na presença da radiação ultravioleta (UV) em um reator batelada de 500 mL de volume máximo. Durante

a realização de todos os ensaios experimentais as condições de temperatura, pressão e concentração inicial de atrazina foram mantidas fixas. As caracterizações estruturais (DRX, TGA, DSC, FT-IR) e morfológicas (MEV e EDX) permitiram identificar a inserção do zinco na superfície da titânia, comprovando a eficiência do método de síntese. Os catalisadores suportados à base de óxidos mistos apresentaram área e volume específicos maiores do que os observados para os catalisadores comerciais, apresentando propriedades mesoporosas. Nas reações realizadas na presença das radiações associadas MW-UV todos os catalisadores apresentaram uma degradação da atrazina superior a 95%, já no segundo minuto de reação, enquanto que na presença da radiação MW todos os catalisadores apresentaram uma degradação da atrazina em torno 40%, para o mesmo tempo reacional (2 minutos), evidenciando assim que a associação das radiações se mostrou muito mais eficiente. Nas reações realizadas na presença da radiação UV, o catalisador contendo 15%, em massa, de zinco (15%ZnO/TiO₂) foi o que apresentou os melhores resultados, alcançando 100% de degradação da atrazina, após 180 minutos de reação. Com relação à influência do pH do meio reacional na degradação da atrazina, pode-se constatar que as reações realizadas sob MW-UV na presença do catalisador 10%ZnO/TiO₂, e as reações realizadas sob UV e MW na presença do catalisador 15%ZnO/TiO₂ foram mais eficientes em meio ácido (pH = 2,5) do que as reações realizadas em meio básico. Os principais produtos intermediários, identificados com a degradação da atrazina foram a hidroxiatrazina, a desetil-hidroxiatrazina e a desetildesisopropil-hidroxiatrazina.

Palavras-chave: Atrazina, Fotodegradação, Micro-ondas, Ultravioleta, Dióxido de Titânio, Óxido de Zinco

**ATRAZINE PHOTODEGRADATION STUDY IN THE PRESENCE
OF MIXED OXIDES APPLYING DIFFERENT
FORMS OF ENERGY. FORMAS DE ENERGIA.**

Supervisor: Prof.^a. Dr.^a. Onélia Aparecida Andreo dos Santos

Co-supervisor: Prof. Dr. Luiz Mário de Matos Jorge

Master Thesis Defense; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR, Brazil, presented on 11th August 2017. 212 p.

ABSTRACT

Atrazine, one of the most widely used herbicides in the world, has triggered serious environmental problems such as surface and groundwater pollution. For this reason, in recent years heterogeneous photocatalytic processes have attracted the attention of the scientific community as a viable and efficient alternative in the degradation of recalcitrant pollutants, such as atrazine. These processes use semiconductor particles excited by electromagnetic radiation for the generation of highly oxidizing hydroxyl radicals responsible for mineralizing organic contaminants by converting them to carbon dioxide, water or less polluting compounds. Titanium dioxide is one of the most efficient and used semiconductors; however, it is possible to further improve its effectiveness with the addition of other semiconductors in its structure, avoiding electronic recombination during the process and thus increasing its photoactivity. Thus, the main objective of this work was to evaluate the degradation of atrazine by means of photocatalytic reactions in the presence of TiO₂ containing 5, 8, 10 and 15% by mass of ZnO under different forms of energy. The catalysts were prepared by the solvent impregnation method from pure commercial oxides (TiO₂ and ZnO) and calcined by means of a heating ramp to 400 °C and held at this temperature for 4 hours. Both commercial and supported calcined and non-calcined catalysts were characterized by thermogravimetric analysis (ATG), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption measurements (determination of specific area, Adsorption isotherms, specific volume and average pore radius), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and zero charge point determination (ZCP). The experimental tests were performed in two different experimental units. In the first one, the reactions were carried out in a 10 mL microreactor in the presence of microwaves (MW) and combined microwave and ultraviolet (MW-UV) radiation. In the second, the tests were performed in the presence of ultraviolet (UV) radiation in a batch reactor of 500 mL of maximum volume. During all the experimental runs the temperature, pressure and initial atrazine concentration conditions were kept fixed. The structural characterization (XRD, TGA, DSC, FT-IR)

and morphological characteristics (SEM and EDX) allowed to identify zinc insertion on the titanium surface, proving the efficiency of the synthesis method. The supported catalysts based on mixed oxides had a specific area and volume higher than those observed for the commercial catalysts, presenting mesoporous properties. In the reactions carried out in the presence of the MW-UV associated radiations, all the catalysts showed a degradation of atrazine higher than 95%, in the second minute of reaction, whereas in the presence of the MW radiation all the catalysts had a degradation of atrazine around 40%, for the same reaction time, thus showing that the association of radiation was much more efficient. In the reactions carried out in the presence of UV radiation, the catalyst containing 15% by mass of zinc (15% ZnO/TiO₂) was the one with the best results, reaching 100% atrazine degradation after 180 minutes of reaction. In the presence of the 10% ZnO/TiO₂ catalyst, the reactions performed under UV-MW and MW in the presence of the 15% ZnO/TiO₂ were more efficient in acid media (pH = 2.5) in atrazine degradation than reactions performed in basic media. The main products, intermediates, identified with the degradation of atrazine were hydroxyatriazine, desethyl-hydroxytriazine and desethyl-desopropyl-hydroxytriazine.

Keywords: Atrazine, Photodegradation, Microwave, Ultraviolet, Titanium Dioxide, Zinc Oxide

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

O aumento na demanda de alimentos, necessária para abastecimento da população mundial, vem desencadeando uma maior preocupação na utilização de técnicas como a irrigação, adubação e utilização de produtos químicos e biológicos, objetivando prevenir e remediar problemas que possam afetar o plantio nas lavouras (TAVELLA *et al.*, 2011). Os pesticidas surgiram a partir da necessidade da eliminação de pragas que causam danos às lavouras, comprometendo o alimento, e afetando principalmente a comercialização. Também conhecidos como agrotóxicos ou agroquímicos, são compostos capazes de reduzir ou eliminar o desenvolvimento dessas pragas em plantações (WAXMAN, 1998).

Há séculos os seres humanos têm utilizado diferentes tipos de pesticidas. Contudo, atualmente, estudos demonstram que o uso maciço destes agroquímicos, resultante da intensa atividade agrícola, para controle de organismos, pode desencadear problemas ambientais graves, especialmente pela ação da difusão e lixiviação, contaminando águas superficiais e subterrâneas (PARK *et al.*, 2014; TAO e TANG, 2004). A poluição de águas por estas substâncias é a segunda maior causa de contaminação de recursos hídricos, perdendo somente para a contaminação por esgotos domésticos, segundo dados levantados pela Agência Nacional das Águas (ANA) (BRASIL, 2012).

Dentre os pesticidas empregados na agricultura destacam-se os herbicidas, que correspondem à maior parte comercializada mundialmente. A atrazina (ATZ; 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) é um herbicida pertencente ao grupo das s-triazinas, que age de forma seletiva, e pode ser aplicado tanto antes como após o plantio (ARIAS-ESTÉVEZ *et al.*, 2008).

O tempo de persistência deste agroquímico no ambiente pode ser acima de seis meses para águas superficiais e subterrâneas, e de 14 a 109 dias para o solo, embora em alguns tipos de solos possa persistir por até quatro anos. Além disso, pode se dissipar no ambiente através do ar (como partículas suspensas) e das águas superficiais e subterrâneas, e pode se acumular nos solos e sedimentos (USEPA, 2007).

A exposição prolongada de seres humanos ao herbicida atrazina foi investigada por Cragin e colaboradores resultando em dados alarmantes que advertem sobre os riscos deste à saúde. Por essa razão é considerado um desregulador endócrino, apresentando riscos de afetar a qualidade do sêmen e fertilidade nos homens, bem como de aumentar a probabilidade do câncer de mama em mulheres (CRAGIN *et al.*, 2011).

Recentemente, as Agências de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Usepa) e da Comissão Européia (EC) incluíram esta substância em suas respectivas listas de substâncias prioritárias (Diretiva 2008/105 / EC) (EC, 2008; USEPA, 2003a). No Brasil, a Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde (MS), classifica este herbicida como uma das substâncias químicas que representam risco à saúde (BRASIL, 2011). Em virtude de suas características, e dos problemas ambientais ocasionados, alguns estudos têm buscado processos mais rápidos e eficientes para degradação do respectivo herbicida (ABATE e MASINI, 2005; LI *et al.*, 2012; MCMURRAY, DUNLOP e E BYRNE, 2006; ZHAO e QI, 2012).

Um dos processos que vem sendo amplamente estudado para a degradação de compostos químicos altamente tóxicos e persistentes é a oxidação química, que ocorre quando elétrons são removidos de uma substância por meio da utilização de agentes oxidantes, podendo deste modo degradar a substância original a outros intermediários menos tóxicos (KOMMINENI *et al.*, 2000).

Muitos estudos voltados para a degradação de agentes poluentes persistentes, têm sua principal abordagem voltada aos Processos Oxidativos Avançados (POA), uma vez que os processos de tratamento convencional, não apresentam potencial para remoção destes contaminantes (BRITO e SILVA, 2012; ANDRADE, 2016; AL-MAYMAN *et al.*, 2017; AL-JOHANI, AL-ZAGHAYER e AL-MAYMAN, 2015; AHMED *et al.*, 2011).

Dentre as técnicas utilizadas nos POA, destacam-se os processos fotolíticos e fotocatalíticos, posto que a interação entre energia (provida dos diferentes tipos de radiações eletromagnéticas) e matéria pode resultar no desencadeamento de reações químicas, em especial a oxidação fotolítica ou fotocatalítica (NOGUEIRA e JARDIM, 1998), conduzindo à mineralização total ou parcial do contaminante a ser tratado.

Em meio à capacidade que diferentes tipos de radiação têm em oxidar a matéria orgânica, avaliada nos sistemas fotolíticos, destaca-se a vantagem deste processo não necessitar da inserção de compostos químicos oxidantes no processo, sendo que todas as substâncias formadas provêm das etapas de oxidação do agente contaminante, resultando na mineralização total ou parcial destes contaminantes orgânicos. Contudo, os processos fotolíticos podem ser melhorados com a inserção de semicondutores particulados ao sistema, introduzindo-se, desta forma, aos processos conhecidos como fotocatalíticos. Estes semicondutores atuam como catalisadores na degradação dos respectivos poluentes (MOREIRA, 2015).

Diversos tipos de semicondutores são considerados fotossensíveis, por serem ativados através da incidência de energia eletromagnética. Os semicondutores fotossensíveis mais aplicados na fotocatalise heterogênea visando o tratamento ambiental incluem TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , SnO_2 , ZnS , CdTe , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, AgNbO_3 e SrTiO_3 . Segundo Gaya esses materiais fotossensíveis possuem uma estrutura eletrônica mais facilmente compreendida do que os condutores, geralmente explicada pelo modelo de band gap (GAYA, 2013).

A teoria do band gap propôs duas bandas para um sólido cristalino: a banda de valência (ocupada completamente por elétrons), e a banda de condução (desocupada ou parcialmente ocupada por elétrons). Essas bandas são separadas por zona chamada band gap, provocada pela diferença de níveis de energia contida entre elas (BROWN e HOLME, 2010). Quando o semicondutor absorve fótons com energia igual ou superior à energia de band gap, um elétron (e^-) é promovido da banda de valência para a banda de condução com geração de uma lacuna (h^+) na banda de valência, formando os pares de elétron-lacuna (GAYA, 2013).

De acordo com a literatura, os semicondutores TiO_2 e ZnO vêm sendo amplamente utilizados, pois ambos se encontram com grande disponibilidade, baixo custo e não apresentam toxicidade (SILVA, MAGALHÃES e SANSIVIERO, 2009). A eficiência

fotocatalítica destes catalisadores depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna.

Por esse motivo, o desenvolvimento de um catalisador constituído pela combinação ZnO/TiO₂ é relevante, haja vista que tanto o TiO₂ quanto o ZnO são óxidos semicondutores com diversas aplicações tecnológicas em virtude das suas propriedades, (GHOLAMIA *et al.*, 2015; HABIB *et al.*, 2013; MORADI *et al.*, 2012b; SILVA, MAGALHÃES e SANSIVIERO, 2009). Além disso, a associação de semicondutores com diferentes tipos de radiação permite uma melhor excitação eletrônica na superfície dos mesmos, acelerando os processos de formação de radicais altamente oxidantes. Tal procedimento pode ser potencializado com a junção de diferentes formas de energia aos mais variados semicondutores (HORIKOSHI, ABE e SERPONE, 2009a).

Neste contexto, vale enfatizar a importância de se avaliar o tempo e a eficiência dos tipos de radiação, pois as associações entre diferentes tipos de energia possibilitam incrementar os processos de oxidação, tanto na diminuição do tempo necessário para degradação do agente contaminante como também na mineralização total ou parcial do poluente orgânico, convertendo-os em compostos não tóxicos, como gás carbônico, água, gás nitrogênio, dentre outros.

Destaca-se, ainda, que as respectivas associações podem impossibilitar a formação de intermediários que podem ser ainda mais tóxicos que o composto original, devido ao curto espaço de tempo de degradação desses agentes poluentes, promovendo então uma rápida mineralização. Além do que, essas diferentes associações podem influenciar nas rotas metabólicas/químicas dos possíveis intermediários a serem formados, e esta avaliação é de grande importância para a compreensão do comportamento de determinadas substâncias, uma vez que há possibilidade de que elas sigam no meio ambiente durante sua degradação natural.

Tendo em vista todas essas particularidades relacionadas aos processos oxidativos avançados, este trabalho buscará avaliar a aplicabilidade de óxidos mistos na degradação da atrazina, considerado como um composto com elevada toxicidade quando presente no meio ambiente na presença de diferentes formas de energias.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

2.1. *Objetivo geral*

O objetivo deste trabalho foi degradar a atrazina sob diferentes fontes de energia associadas, em reações fotocatalíticas, utilizando catalisadores à base de TiO₂ contendo 5, 8, 10 e 15% em massa de zinco.

2.2. *Objetivos específicos*

- Sintetizar os catalisadores à base de TiO₂ contendo diferentes cargas de ZnO;
- Caracterizar os catalisadores comerciais e os sintetizados por diferentes técnicas, tais como análise termogravimétrica (ATG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios X (DRX), medidas de adsorção-dessorção de N₂, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e pela determinação do ponto de carga zero (PCZ);
- Avaliar a adsorção do herbicida na ausência de luz;
- Avaliar a influência da potência do equipamento de micro-ondas na degradação da atrazina;
- Realizar reações fotolíticas usando radiações UV, MW e MW-UV;
- Otimizar a concentração mássica de TiO₂ para cada unidade experimental;
- Avaliar as reações fotocatalíticas de degradação da atrazina, usando radiações UV, MW e MW-UV;
- Realizar um estudo de pH usando radiações UV, MW e MW-UV, para o catalisador que apresentar melhor desempenho fotocatalítico;
- Monitorar as amostras reagidas por meio do espectrofotômetro UV-Vis e da cromatografia líquida em modo isocrático;
- Identificar os produtos formados nas reações fotocatalíticas por meio da cromatografia líquida em modo gradiente.

CAPÍTULO 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 *Impactos Ambientais*

A situação ambiental foi fortemente agravada no final do século XVIII, após a Revolução Industrial. Haja vista que a partir dessa época houve um aumento significativo das condições de vida na sociedade, que contribuiu para o crescimento populacional. Acarretando, assim, na necessidade de investimento em novas técnicas de produção, direcionadas ao atendimento de uma demanda cada vez maior de bens e serviços, voltada tanto para a sociedade rural como urbana (PITTON, 2009).

Neste cenário, a poluição ambiental se tornou um fator intimamente relacionado à necessidade da sociedade por maiores quantidades de alimentos e melhor qualidade de vida. Tal fato ocasionou o uso excessivo de produtos químicos sintéticos, garantindo, assim, um aumento direto na produtividade, e conseqüentemente na geração de resíduos. Infelizmente uma grande quantidade dessas substâncias é conhecida por ter um elevado grau de toxicidade, tanto para as plantas quanto para os animais. Além disso, a própria ignorância em relação aos malefícios do uso de uma série de compostos, ou até mesmo de procedimentos e/ou atitudes incorretas, contribuíram para a intensificação do problema (MOREIRA, 2015).

Por esse motivo, a contaminação ambiental causada pelo uso crescente e indiscriminado de agroquímicos tem gerado preocupação quanto ao lançamento inadequado desses compostos no ambiente. Devido à toxicidade desses agroquímicos ao homem e outros organismos vivos, medidas devem ser tomadas quanto às suas aplicações, aos resíduos provenientes das mais diversas fontes e à disposição final adequada, sem comprometimento do meio ambiente como um todo e dos recursos hídricos em particular.

Hoje, amparados por dados técnicos e científicos, bem como pela análise de casos concretos, pode-se afirmar que as condições físicas do meio ambiente têm se agravado de forma alarmante em função da ação do homem. Pignati e colaboradores, 2014, evidenciaram em seu trabalho o uso extensivo de agrotóxicos. Os autores mostraram que no ano de 2012, o estado do Mato Grosso consumiu um total de 140,8 milhões de litros de agrotóxicos, sendo ainda que deste total, 95% encontram-se distribuídos entre as classes dos herbicidas (60%), inseticidas (21%) e fungicidas (14%), destacando-se ainda a elevada taxa de aplicação de herbicidas. O estudo ainda revela que, para uma mesma região, se faz uso de diferentes agrotóxicos, uma vez que se cultivam culturas vegetais dos mais variados tipos, aumentando assim os riscos de exposição ambiental e humana a mais de uma única classe de agrotóxicos (PIGNATI, OLIVEIRA e SILVA, 2014).

Além da elevada utilização de agrotóxicos, é preocupante o diminuto nível de conhecimento que muitos agricultores possuem em relação às principais informações vinculadas a estes compostos, uma vez que a escolaridade dos profissionais se situa em seu maior percentual, entre os níveis fundamental e médio, sendo pouquíssimos os profissionais com nível superior, o que agrava os riscos de uso inadequado dos respectivos agrotóxicos e aumenta a probabilidade de contaminação ambiental (BOHNER, ARAÚJO e NISHIJIMA, 2013).

Dado o impacto ambiental dessas substâncias, o desenvolvimento de metodologias que tenham por objetivo a sua depuração é de extrema importância, tanto do ponto de vista ambiental quanto de saúde pública. Felizmente, nas últimas décadas tem sido observada uma tendência à mudança. Uma série de estudos científicos e o próprio histórico dos passivos existentes são utilizados como uma importante ferramenta no desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento e mesmo na implantação de processos/ações ambientalmente corretos. Além disso, conceitos baseados no desenvolvimento sustentável, mudanças na legislação, com medidas restritivas e início da própria conscientização ambiental, com programas educativos, têm melhorado o cenário como um todo (ROCHA, 2008).

3.2. *Pesticidas*

A agricultura no Brasil, e no mundo de um modo geral, se tornou bastante dependente do uso de insumos químicos dentre os quais destacam-se os pesticidas, mais comumente denominados de agrotóxicos ou defensivos agrícolas. Segundo o livro de Waxman, 1998, os pesticidas são denominados como substâncias químicas ou biológicas utilizadas para eliminar ou controlar pestes. Estas substâncias são principalmente compostos orgânicos sintéticos, mas também existem compostos naturais derivados de plantas ou minerais (WAXMAN, 1998).

Segundo a United States Environmental Protection Agency (USEPA) um pesticida é qualquer substância ou mistura de substâncias com capacidade de prevenir, destruir, repelir ou atenuar qualquer peste (USEPA, 2009).

Para os efeitos da Lei nº 7802/89 (BRASIL, 1989), também conhecida como “Lei dos agrotóxicos”, e do decreto nº 4074/02 (BRASIL, 2002), que a regulamenta, consideram-se agrotóxicos:

a) os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos;

b) substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

Popularmente chamados de defensivos agrícolas ou pesticidas, os agrotóxicos visam controlar seres vivos considerados indesejáveis em função da conservação de outros seres vivos, produtos ou do meio ambiente. Os agrotóxicos possuem em sua composição substâncias químicas tóxicas, denominadas ingredientes ativos, que interferem na atividade biológica normal dos seres vivos alvos de controle. O ingrediente ativo é o agente químico, físico ou biológico que confere eficácia aos agrotóxicos e afins (BRASIL, 1989).

Os pesticidas podem ser classificados em função de vários aspectos que os diferenciam em classes. Por exemplo, de acordo com o tipo de peste que controlam: algicidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas, entre outros. Uma outra forma de classificá-los é de acordo com a sua estrutura química (USEPA, 2009).

Deve-se salientar que a capacidade atual dos países desenvolvidos de produzir e colher grandes quantidades de alimentos em áreas relativamente pequenas com participação reduzida de trabalho humano tem sido possível graças ao uso de pesticidas (MIRANDA *et al.*, 2007).

De acordo com Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), o Brasil é um país rico em extensão e uma das suas principais atividades é a agricultura, sendo um dos líderes mundiais na produção e exportação de vários produtos agropecuários em termos de volume (MAPA, 2014). Contudo, o aumento da produtividade na agricultura é fator principal ao uso crescente de pesticidas, ocasionando impactos ambientais, que comprometem a sustentabilidade dos ecossistemas agrícolas, a médio e longo prazo.

Segundo o INCA, Instituto Nacional do Câncer (2015), a venda de agrotóxicos no Brasil saltou de US\$ 2 bilhões para mais de US\$7 bilhões entre 2001 e 2008, alcançando valores recordes de US\$ 8,5 bilhões em 2011. Já em 2009, obteve a posição de maior consumidor mundial de agrotóxicos, ultrapassando a marca de 1 milhão de toneladas, o que equivale a um consumo médio de 5,2 kg de veneno agrícola por habitante (INCA, 2015). O estado do Paraná é o terceiro maior consumidor de agrotóxicos do Brasil, consumindo, somente no ano de 2011, 96,1 milhões de quilos de agrotóxicos, o que representa mais de 9 quilos por hectare de área plantada (IPARDES, 2013).

Por outro lado, o uso de agrotóxicos para controle de organismos é uma preocupação atual, pois eles permeiam no solo e escoam para águas superficiais e subterrâneas, ocasionando problemas em diferentes partes do mundo (PARK *et al.*, 2014). Estes compostos apresentam comprovada periculosidade à saúde humana, devido à sua bioacumulação e biomagnificação e, por esse motivo, se tornam fundamentais os estudos visando a sua degradação no meio ambiente.

As características físico-químicas dos pesticidas, bem como a forma de uso e as propriedades do solo, são fatores importantes para explicar a dinâmica desses resíduos no ambiente. Pesticidas quimicamente estáveis tendem a permanecer mais tempo no ambiente aumentando a probabilidade de dissipar-se para locais cada vez mais distantes

do local de aplicação. A forma de aplicação também afeta a sua distribuição inicial (WAUCHOPE *et al.*, 1992).

De acordo com Organização Mundial da Saúde (OMS), o grau com que os pesticidas alcançam as águas superficiais depende de uma série de fatores, que incluem a quantidade utilizada durante a aplicação, a extensão com que essas substâncias são adsorvidas pelo solo, sua volatilização, a taxa de degradação, sua solubilidade na água e a quantidade percolada.

A quantidade lixiviada até as águas superficiais depende principalmente do índice pluviométrico local e da extensão com que tais agentes são adsorvidos pelo solo. A pulverização de pesticidas próxima aos cursos d'água e a disposição inadequada de resíduos e embalagens também são importantes fatores de contaminação (WHO, 2007). Desta forma, torna-se importante ressaltar que, em alguns casos, menos de 0,1% da quantidade de pesticidas aplicados alcançam o alvo proposto, e os 99,9% restantes têm potencial de atingir outros compartimentos ambientais, como as águas superficiais e subterrâneas, que aparecem como o destino final dos pesticidas (RIBEIRO, 2007).

Dentre os efeitos sobre a saúde humana decorrentes do consumo de água contaminada por pesticidas destacam-se os distúrbios hepáticos, danos ao sistema nervoso central, como dores de cabeça, tonturas, irritabilidade, movimentos musculares involuntários, transtornos cardiovasculares e reprodutivos. Há ainda evidências de desregulação endócrina e danos oculares e renais, além de anemia e aumento do risco de desenvolvimento de câncer (FERNANDES NETO e SARCINELLI, 2009).

Geng e colaboradores, 2013, investigaram a presença de atrazina na água subterrânea da província de Jilin na China. Os autores identificaram resíduos deste composto em mais de 90% das amostras, com valores médios de $0,1068 \mu\text{g L}^{-1}$ (GENG *et al.*, 2013). Enquanto que Cabeza e colaboradores, 2012, pesquisaram por 3 anos a ocorrência de 166 compostos poluentes emergentes e 4 metais pesados em águas subterrâneas no delta de Llobregat, na província de Barcelona, Espanha. Os autores relatam que apenas 3 poluentes emergentes foram encontrados em concentrações maiores do que o limiar, estando dentre eles a atrazina e o diuron (CABEZA, *et al.*, 2012).

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) avaliou a contaminação por pesticidas em solos e águas superficiais e subterrâneas do Brasil, no período de 1992 a 2011. Segundo os autores, foram encontrados pesticidas organoclorados como o DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano), herbicidas das classes das triazinas, como a atrazina e a simazina e derivados de ureia, como o diuron em águas subterrâneas de diferentes regiões do país (GOMES e BARIZON, 2014).

Em consequência da significativa importância, tanto em relação à sua toxicidade quanto à escala de uso no país, os agrotóxicos possuem uma ampla cobertura legal no Brasil, com um grande número de normas legais. De acordo com o Instituto Nacional do Câncer (INCA), 2015, os agrotóxicos, para serem produzidos, exportados, importados, comercializados e utilizados devem ser previamente registrados em órgão federal, de

acordo com as diretrizes e exigências dos órgãos federais responsáveis pelos setores da saúde, do meio ambiente e da agricultura (INCA, 2015).

Aproximadamente 50% do total de pesticidas utilizados na agricultura mundial são compostos por herbicidas. Somente no Brasil, existem cerca de 500 marcas de herbicidas comerciais registrados. Dentre eles, os mais utilizados são o glifosato, 2,4-D e a atrazina (ABATE e MASINI, 2005).

3.3. *Herbicidas*

Valts, 2015 definiu em seu trabalho as ervas daninhas como sendo plantas indesejáveis, persistentes, que danificam e interferem no crescimento de outras plantas de culturas, lesionando, desta forma, as atividades agrícolas e econômicas dos países. Ele ainda relata diversas maneiras que essa planta afeta a produção de grãos. Dentre elas, destaca-se o favorecimento de outras pestes e doenças, a presença de propriedades tóxicas aos animais e humanos, a interferência e danos que elas provocam em equipamentos, dentre outros (VALTS, 2015).

Uma das formas de combater esse problema é utilizando herbicidas, em que, segundo a etimologia, *herb* significa erva e *cida* quer dizer matar. Este tipo de pesticida é um produto químico bastante utilizado em culturas agrícolas para o combate de ervas daninhas. Diferente dos demais surtos em plantações, como os de insetos e doenças, que aparecem esporadicamente, a presença das ervas daninhas é relativamente constante, permanecendo nas culturas agrícolas o ano todo (COBB e READE, 2010).

Os herbicidas constituem um tipo de pesticida, e têm crescido no comércio mundial ano pós ano. Embora muitas mudanças e inovações surjam conforme as necessidades do mercado, com elas também aumenta a pesquisa direcionada as consequências que o uso indiscriminado possa trazer para o meio ambiente. Dentre as vantagens da utilização desses agroquímicos, destaca-se a rápida eficácia, o baixo custo e o não revolvimento do solo. A sua aplicação facilitou o controle da produção de grãos, uma vez que mantém níveis aceitáveis da população de ervas daninhas (KORTEKAMP, 2011).

Segundo a Sociedade Nacional da Cultura (SNA), o Brasil vem ganhando destaque como um dos maiores consumidores mundiais de agrotóxicos, principalmente de herbicidas, devido ao seu elevado consumo, em especial nas regiões Sul, Sudeste e Centro-oeste, em culturas de soja, milho, cana-de-açúcar e arroz, com destaque para o estado de São Paulo que é responsável pelo uso de 25% deste total comercializado (SNA, 2015).

De acordo com o livro de Zimdahl, 2010, a utilização desses herbicidas tem acarretado em problemas, devido à contaminação ambiental e ao surgimento de ervas mais resistentes, além de comprometer a saúde dos animais e dos seres humanos. As notoriedades desses produtos químicos surgem do fato que sua aplicação é o método mais confiável e menos dispendioso para o controle de ervas daninhas (ZIMDAHL, 2010). Um

fator preocupante é a carência de informação que contribui para o descaso da população quanto ao manuseio de herbicidas, acarretando em um sentimento de despreocupação. Este fato deve-se, provavelmente, à falta de comunicação entre a comunidade científica e a sociedade (KORTEKAMP, 2011).

3.3.1. Atrazina

As triazinas simétricas, mais comumente conhecidas como s-triazinas (1,3,5-triazina), mostrada na Figura 1, são amplamente utilizadas como herbicidas (ABATE e MASINI, 2005).

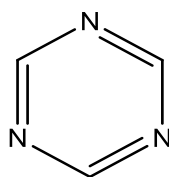


Figura 1: s-triazina (1,2,3-triazina).

As propriedades do grupo s-triazinas foram descobertas em 1952, com estudos realizados a partir do crescimento seletivo de plantas. No entanto, esses compostos só foram reconhecidos como herbicidas em 1954 (JAVARONI, LANDGRAF e REZENDE, 1999). De acordo com Ventura, 2004, os herbicidas triazínicos estão entre os pesticidas mais usados no mundo, tendo como principal composto desta família a atrazina (VENTURA, 2004). A atrazina é um herbicida que começou a ser comercializado no mercado em 1958, sendo empregado em enormes quantidades para destruir organismos indesejáveis na agricultura (BAIRD, 2002). A sua estrutura molecular é apresentada na Figura 2.

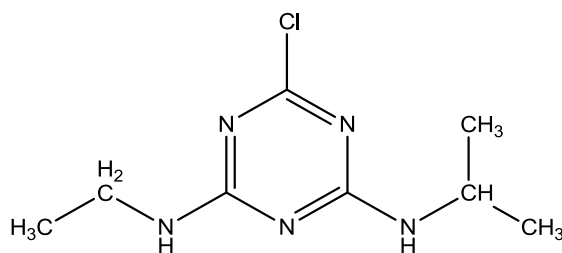


Figura 2: Fórmula Estrutural da atrazina.

Por conta disso, a atrazina (2-cloro-4-etilamina-6-isopropilamina-1,3,5-triazina), um sólido branco, cristalino, é classificado como agrotóxico sistêmico e seletivo. Ele é mais comumente utilizado no controle pré e pós-emergente de ervas daninhas, principalmente nas culturas de milho, sorgo, cana-de-açúcar e soja (OCHI, BRITO e MEDEIROS, 2006; JAVARONI, LANDGRAF e REZENDE, 1999; MUDHOO e

GARG, 2011; ABATE e MASINI, 2005). Do ponto de vista bioquímico, este herbicida atua bloqueando a realização da fotossíntese (BAIRD, 2002). A Tabela 1 apresenta uma relação de algumas ervas daninhas controladas pela atrazina (NOTOX, 2015).

Embora os agrotóxicos, em especial a atrazina, tenham sido desenvolvidos para atacar organismos específicos em culturas agrícolas, a fim de aumentar a produtividade, a sua formulação química, tóxica aos animais e seres humanos, tem ocasionado sérios problemas à saúde desses e ao meio ambiente. Segundo o trabalho de Abate e Masini, 2005, os herbicidas constituem em torno de 50 % do total de pesticidas aplicados na agricultura. Eles ainda afirmam que a atrazina está entre os herbicidas mais encontrados nas fontes de água subterrâneas, e nas fontes de água potável.

Tabela 1: Ervas daninhas controladas pela atrazina no cultivo de milho e sorgo.

Nome Comum	Nome Científico
Caruru-de-mancha	<i>Amaranthus viridis</i>
Caruru-roxo	<i>Amaranthus hybridus</i>
Picão-preto	<i>Bidens pilosa</i>
Capim pé-de-galinha	<i>Eleusine indica</i>
Poia-branca	<i>Richardia brasiliensis</i>
Colonião	<i>Panicum maximum</i>
Capim-carrapicho	<i>Cenchrus echinatus</i>
Capim-marmelada	<i>Brachiaria plantaginea</i>
Carrapicho-de-carneiro	<i>Acanthospermum hispidum</i>

Fonte: adaptado de Notox (2015).

A exposição prolongada de seres humanos à atrazina foi investigada, resultando em dados alarmantes, que advertem sobre os riscos desta à saúde. Por essa razão, tal herbicida tem sido considerado um desregulador endócrino, apresentando riscos de afetar a qualidade do sêmen e fertilidade nos homens, bem como de aumentar a probabilidade do câncer de mama em mulheres (USEPA, 2003a; XU *et al.*, 2013; CRAGIN *et al.*, 2011).

Recentemente, as Agências de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e da Comissão Européia (EC) incluíram esta substância em suas respectivas listas de substâncias prioritárias (Diretiva 2008/105 / EC) (EC, 2008; USEPA, 2003a). No Brasil, a Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde (MS), classifica este herbicida como uma das substâncias químicas que representam risco à saúde. O Valor Máximo Permitido (VMP) de atrazina presente para que a água se enquadre no padrão de potabilidade recomendado é de 2 µg L⁻¹ (BRASIL, 2011).

O Ministério da Saúde publicou o Boletim Epidemiológico de 2013 dados sobre o monitoramento de agrotóxicos em água utilizada para consumo humano. Os resultados mostrados nesse boletim são muito preocupantes, uma vez que as amostras apresentaram agrotóxicos, dos mais variados tipos, em aproximadamente 20% das amostras coletadas. Quando avaliados os dados sobre o herbicida Atrazina, o quarto mais comercializado no Brasil, de um total de 2507 amostras coletadas, 20 % apresentaram presença do agrotóxico. Em meio a esses dados tem o destaque do município de Alfenas município em MG, onde foi constatada a presença de atrazina na concentração de $12,70 \mu\text{g L}^{-1}$, o que representa um valor de 635 % acima do VMP (BRASIL, 2013).

Além disso, trabalhos vêm demonstrando a potencialidade de contaminação provinda do uso da atrazina, com destaque para certas regiões agrícolas, onde análises executadas em água de poços, superficial e da chuva, apresentaram concentrações de atrazina de $18,96 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,25$ a $9,33 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,21$ a $75,43 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente, evidenciando a presença desta no ambiente, e o mais preocupante, a níveis que superam em mais de 3750% o VMP. Para a Organização Mundial da Saúde o limite de atrazina na água para consumo humano é de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ($0,1 \text{ mg/L}$) (WHO, 2007). A Tabela 2 apresenta alguns valores máximos permitidos da atrazina em água potável.

TABELA 2: Valores máximos permitidos de atrazina em água potável encontrados na literatura.

País/Continentes	Valor máximo permitido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referências
Europa	0,1	(EC, 2008)
Estados Unidos	3	(USEPA, 2003b)
Canadá	1,8	(RAMBABU <i>et al.</i> , 2012)
Brasil	2	(BRASIL, 2011)
WHO	100	(WHO, 2007)

Fonte: adaptado de Homem (2016).

Em virtude disso, há vários fatores atribuídos ao herbicida atrazina, que o classificam como um contaminante em potencial. Fatores, esses, que podem ser facilmente avaliados com relação a algumas de suas principais propriedades físico-químicas, listadas na Tabela 3 (MOREIRA, 2015; KIDD, 1991).

Além dessas propriedades, a atrazina possui também baixa solubilidade em água (33 mg/L a 25°C), sendo solúvel em alguns solventes orgânicos, como éter, acetona, benzeno, clorofórmio, etanol e acetato de etila. E sua solubilidade em água é praticamente independente do pH da solução, entretanto, aumenta bastante em soluções cujo pH é menor que 2,0 (JAVARONI, LANDGRAF e REZENDE, 1999).

Tabela 3: Propriedades físico-químicas do herbicida atrazina.

Propriedades	
Fórmula molecular	C ₈ H ₁₄ N ₅ Cl
Massa molar (g mol⁻¹)	215,69
Pressão de vapor a 20 °C (mPa)	0,04
pKa (21 °C)	1,70
Densidade (g cm⁻³)	1,187
DT₅₀^(*) no Solo (dias)	50
DT₅₀^(*) à hidrólise (dias)	105 a 200

*Tempo de meia vida

Fonte: adaptado de Moreira (2015) e de Kidd (1991).

Segundo Boucher e colaboradores, 2007, compostos hidrofóbicos são, geralmente, caracterizados por possuírem alta toxicidade e longa permanência no meio ambiente (BOUCHER, STEINER e MARISON, 2007). Além disso, a atrazina apresenta caráter polar, fracamente básico e sua estabilidade pode ser explicada pela configuração eletrônica de seu anel heterocíclico (EISLER, 1989; KEARNEY e KAUFMAN, 1988).

Estudos revelam que as causas dos processos de contaminação se encontram, muitas vezes, associadas não só às características da atrazina apresentadas, como também aos parâmetros físico-químicos do solo. Demonstrando, desta forma, que os processos de lixiviação estão atribuídos à presença de macroporos, gerando caminhos preferenciais ao deslocamento da água que carrega consigo os respectivos poluentes (CORREIA, LANGENBACH e CAMPOS, 2010).

Tal processo de lixiviação é complementado pelo elevado potencial de difusão da atrazina no solo, acarretando assim a contaminação das águas superficiais e subterrâneas, trazendo grande perigo para organismos não-alvo e seres humanos (TAO e TANG, 2004; PARK *et al.*, 2014). E mais, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EPA) possíveis produtos formados nos processos de degradação natural ou artificial da atrazina, podem apresentar a mesma toxicidade do composto principal ou maiores toxicidades (USEPA, 2003b).

Dentro deste contexto, a resolução do CONAMA, nº 357 de 17 de março de 2005, determinou que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos hídricos, após o devido tratamento e o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos (CONAMA, 2005). Como consequência dessa regulamentação e das contaminações abundantes ocorridas nos cursos d'água, diversos estudos foram realizados visando a remoção deste tipo de herbicida da água potável, a fim de atender as legislações em vigor.

Entretanto, a aplicabilidade da maioria destes estudos permanece limitada, posto que os tratamentos convencionais de efluentes não têm sido eficientes na remoção dos mesmos. De acordo com Xu e colaboradores, 2013, esta ineficiência está relacionada ao anel heterocíclico presente na atrazina, causando assim uma alta resistência deste contaminante em meio aos tratamentos convencionais (XU *et al.*, 2013).

Segundo o trabalho de McMurray e colaboradores, 2006, está resistência à degradação ocasiona a permanência deste agrotóxico no meio ambiente por longos períodos de tempo, contaminando assim as fontes de água superficial e subterrânea. Em virtude dessa resistência à degradação natural é que a atrazina tem sido classificada como sendo um Poluente Orgânico Persistente (POP) (MCMURRAY, DUNLOP e E BYRNE, 2006).

Por conta disso, torna-se necessário o estudo de métodos mais eficazes na remoção de herbicidas em águas contaminadas, a fim de diminuir os impactos ambientais. Portanto, novas tecnologias estão sendo pesquisadas e avaliadas, tanto em escala de bancada quanto em escala piloto (BERGMAN e PUGH, 2012). A Tabela 4 apresenta alguns resultados obtidos com trabalhos desenvolvidos na busca de inovações tanto para remoção quanto para degradação da atrazina, bem como de outros pesticidas triazínicos.

Tabela 4: Levantamento bibliográfico relacionado à remoção/degradação da atrazina e de outros compostos triazínicos.

Autores	Título	Propósito da Pesquisa
(PELIZZETTI <i>et al.</i> , 1992)	<i>Degradation pathways of atrazine under solar light and in the presence of TiO₂ colloidal particles.</i>	Os autores verificaram que ocorreu a transformação de atrazina sob luz solar simulada na presença de partículas de TiO ₂ , e desta forma, determinaram quatro diferentes vias na qual ocorre a reação. Além disso, uma série de intermediários de degradação foram identificados por meio de técnicas cromatográficas e espectrométricas de massa desenvolvidas por eles.
(HESSLER, GORENFLO e FRIMMEL, 1993)	<i>Degradation of Atrazine and Metazachlor Solution by UV and UV/H₂O₂ – influence of pH and Herbicide Concentration.</i>	Este trabalho relata a degradação dos herbicidas atrazina e metazachlor utilizando irradiação UV com e sem a presença de H ₂ O ₂ , associando a isso um estudo sobre a influência do pH na reação. Os autores determinaram as constantes de velocidade de reação de degradação dos pesticidas, e também o rendimento quântico dos processos.
(ARFINTEGUI <i>et al.</i> , 1995)	<i>Kinetics of the UV degradation of atrazine in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide</i>	Essa pesquisa trata do estudo cinético da degradação da atrazina em solução aquosa, por meio de reação fotocatalítica com radiação UV, na presença do agente oxidante H ₂ O ₂ . Os autores investigaram a influência do pH e da concentração inicial da atrazina. Além disso, as constantes cinéticas foram determinadas seguindo um modelo cinético proposto de primeira ordem.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 4 (cont.): Levantamento bibliográfico relacionado a remoção/degradação da atrazina e de outros compostos triazínicos.

Autores	Título	Propósito da Pesquisa
(BELTRÁN <i>et al.</i> , 1996)	<i>Aqueous UV radiation and UV/H₂O₂ oxidation of atrazine first degradation products: deethylatrazine and deisopropylatrazine</i>	Os autores avaliaram a oxidação de dois intermediários da atrazina, o DEA (<i>deethylatrazine</i>) e o DIA (<i>deisopropylatrazine</i>), utilizando radiação UV no comprimento de onda de 254 nm na ausência e presença de H ₂ O ₂ . Os principais objetivos da pesquisa foram: a análise da influência do H ₂ O ₂ , do íon bicarbonato, e do tipo de água; a determinação do rendimento quântico e das constantes de velocidade da reação entre o radical hidroxila gerado pela fotólise e o peróxido de hidrogênio, e entre o DEA e o DIA.
(HÉQUET, GONZALEZ e LE CLOIREC, 2001)	<i>Photochemical Processes for Atrazine Degradation: Methodological Approach.</i>	O objetivo dessa pesquisa foi realizar um estudo sobre a influência dos principais parâmetros fotoquímicos na degradação da atrazina. O experimento foi realizado por meio de um planejamento utilizando como variáveis o pH, o meio aquoso e a quantidade de catalisador. A última variável foi determinada como a mais influente, seguida do pH e do meio aquoso.
(ABATE e MASINI, 2005)	<i>Sorption of atrazine, propazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine and hydroxyatrazine onto organovermiculite</i>	Neste estudo buscou-se investigar a interação da vermiculita pura, e organicamente modificada com herbicidas atrazina e propazina, assim como os metabólitos da atrazina.
(MCMURRAY, DUNLOP e BYRNE, 2006)	<i>The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films.</i>	Estudo voltado para a avaliação da degradação da atrazina por fotocatalise heterogênea utilizando filmes de TiO ₂ em um reator sob agitação constante. Este reator, segundo os autores, foi projetado visando maximizar a mistura e a transferência de massa para fornecer medições mais precisas da cinética de degradação intrínseca.
(ZHANQI <i>et al.</i> , 2007)	<i>Microwave assisted rapid and complete degradation of atrazine using TiO₂ nanotube photocatalyst suspensions.</i>	Esta pesquisa relata o estudo da degradação fotocatalítica da atrazina usando a associação da radiação UV com a radiação micro-ondas, por meio da lâmpada de vapor de mercúrio sem eletrodo, na presença de nanotubos de TiO ₂ em suspensão. As amostras irradiadas foram analisadas em HPLC. A degradação total do herbicida foi observada em 5 min de reação, e em 20 min observou-se uma mineralização de 98,5%.
(HU <i>et al.</i> , 2012)	<i>Synthesis, characterization and evaluation of boron-doped iron oxides for the photocatalytic degradation of atrazine under visible light.</i>	Este estudo teve como objetivo a avaliação de fotocatalisadores modificados de goethita e hematita. Os fotocatalisadores foram dopados com boro, visando o aumento do desempenho da degradação da atrazina por fotocatalise com luz na região visível.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 4 (cont.): Levantamento bibliográfico relacionado a remoção/degradação da atrazina e de outros compostos triazínicos.

Autores	Título	Propósito da Pesquisa
(JAIN, YAMGAR e JAYARAM, 2009)	<i>Photolytic and photocatalytic degradation of atrazine in the presence of activated carbon.</i>	Os autores realizaram diversos testes utilizando carvão ativado em um reator em escala de bancada. Os experimentos envolveram adsorção, fotólise no comprimento de 254nm e fotocatalise na presença de TiO ₂ . Os resultados de adsorção obtidos com carvão ativado não foram satisfatórios, porém, em combinação com o TiO ₂ , a degradação total da atrazina foi observada em 30 minutos de reação.
(QIN <i>et al.</i> , 2010)	<i>Investigation of the effects of humic acid and H₂O₂ on the photocatalytic degradation of atrazine assisted by microwave.</i>	Os autores investigaram o efeito da adição de ácido húmico, manitol, oxigênio e dióxido de hidrogênio na fotodegradação da atrazina utilizando um reator fotocatalítico acoplado com um forno micro-ondas. As reações apresentadas pelos autores se mostraram satisfatórias, conseguindo degradar totalmente a atrazina em 140 segundos.
(GARZA-CAMPOS <i>et al.</i> , 2014)	<i>Coupling of solar photoelectro-fenton with a BDD anode and solar heterogeneous photocatalysis for the mineralization of the herbicide atrazine.</i>	Este estudo apresenta uma ampla aplicação de processos oxidativos avançados voltados à degradação da atrazina. Dentre os processos aplicados, tem-se a fotocatalise heterogênea solar, eletro-fenton, oxidação anódica, fotoeletro-fenton solar. O catalisador utilizado nessa pesquisa foi TiO ₂ sintetizado pelo método sol-gel.
(ZHANG <i>et al.</i> , 2015)	<i>The fabrication of innovative single Crystal N, F-codoped titanium dioxide nanowires with enhanced photocatalytic activity for degradation of atrazine</i>	Os autores usaram a atrazina como contaminante de análise para avaliar o potencial de um fotocatalisador TiO ₂ dopado com Nitrogênio e Flúor, sintetizado por tratamento hidrotérmico usando sulfato de titânio como fonte de titânio, além de ureia e fluoreto de amônio como fonte de Nitrogênio e Flúor. O fotocatalisador foi testado sob luz visível e ultravioleta, apresentando um potencial de degradação ligeiramente superior ao TiO ₂ P25.
(MOREIRA <i>et al.</i> , 2016)	<i>Evaluation of atrazine degradation applied to different energy systems.</i>	O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência de processos fotolíticos utilizando diferentes fontes de energia (MW, MW-UV, US e UV-US) associadas à degradação da atrazina. Além disso, também foi analisado a influência de parâmetros físico-químicos, como o pH. Por fim, os autores compararam diferentes técnicas analíticas para identificar os produtos de degradação.

3.3.2. *Produtos de Degradação da Atrazina*

O mecanismo de degradação de um pesticida, em geral, baseia-se nas características estruturais do composto, a partir da presença de grupos funcionais reativos. Em virtude disso, essa degradação pode ser realizada tanto por processo natural, quanto por procedimentos químicos, biológicos ou ainda por processos combinados, nos quais mais de uma técnica pode ser utilizada.

Dentre os procedimentos químicos empregados têm-se os métodos fotocatalíticos e fotolíticos, que englobam as reações de hidrólise, de oxirredução, de substituição, de eliminação, de desalogenação, entre outros. Tais processos podem resultar em uma completa mineralização do contaminante ou na formação de metabólitos (BALESTEROS, 2009).

Estudos apontam que nos processos de degradação natural ou artificial da atrazina, podem ser formados produtos de degradação. Os principais produtos nesse processo de degradação são compostos hidroxilados e clorados. A Tabela 5 apresenta as denominações e estruturas moleculares desses compostos (PELIZZETTI *et al.*, 1992; ARFINTEGUI *et al.*, 1995; BALESTEROS, 2009; LUAN *et al.*, 2010; MOREIRA, 2015; KLEMENTOVA e KELTNEROVA, 2015).

A importância em se conhecer os produtos resultantes da degradação da atrazina está relacionada ao fato de suas toxicidades ao ecossistema serem diferenciadas em função de suas estruturas moleculares. Este fato é evidenciado com dados apresentados no relatório da Organização Mundial da Saúde, que afirma encontrar toxicidades semelhantes entre a atrazina e seus produtos clorados de degradação. Enquanto que, os produtos hidroxilados de degradação apresentam toxicidades inferiores ao da atrazina e seus produtos de degradação clorados (WHO, 2011).

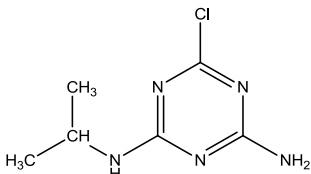
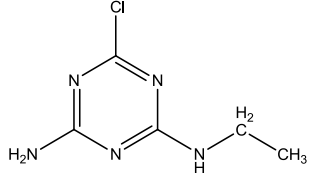
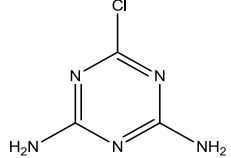
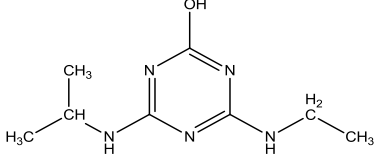
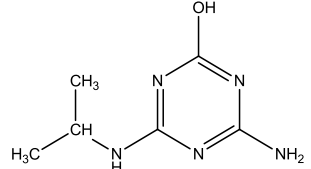
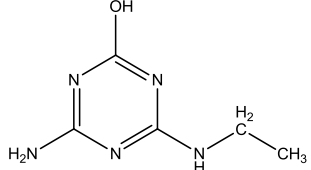
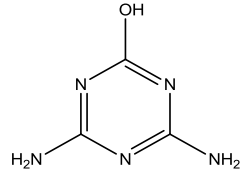
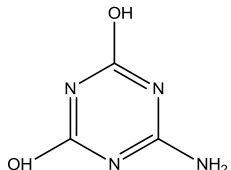
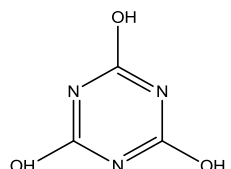
Pesquisas científicas evidenciam que os produtos formados durante a degradação da atrazina encontram-se diretamente associados ao processo utilizado, sendo que determinados sistemas favorecem a formação de alguns produtos de degradação e desfavorecem a formação de outros (LI *et al.*, 2012). A principal rota de degradação da atrazina e de seus subprodutos é mostrada na Figura 3 (SCRIBNER, THURMAN e ZIMMERMAN, 2000; KLEMENTOVA e KELTNEROVA, 2015).

Estudos relatam que os produtos DIAT, DEAT e o DEDIAT são formados em reações de desalquilação. Esses dois primeiros produtos citados são apontados como sendo compostos fitotóxicos, em que o DEAT se destaca como o metabólito de maior interesse, por ser considerado quase tão tóxico quanto a atrazina (SANCHES *et al.*, 2003; GRAYMORE, STAGNITTI e ALLINSON, 2001).

Pesquisas realizadas com micro-organismos fotossintetizantes mostraram que a remoção do grupo propil da atrazina, formando o DEAT, resulta em derivados com toxicidade 3,5 vezes menores do que removendo o grupo etil, obtendo o DIAT (KOTRIKLA, LEKKAS e BLETTA, 1997). No entanto, a toxicidade da desetilatrizona (DEAT) é similar à da atrazina para animais e humanos, e tem sido detectada na água de solos em concentrações entre 0,01 e 1µg.L⁻¹ (KRUGER *et al.*, 1993).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 5: Produtos de degradação da atrazina e estrutura molecular.

Composto	Abreviação	Estrutura Molecular
6-chloro-N-(propan-2-yl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine	DEAT	
6-chloro-N-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine	DIAT	
6-chloro-1,3,5-triazine-2,4-diamine	DEDIAT	
4-(ethylamino)-6-(propan-2-ylamino)-1,3,5-triazin-2-ol	HAT	
4-amino-6-(propan-2-ylamino)-1,3,5-triazin-2-ol	DEHAT	
4-amino-6-(ethylamino)-1,3,5-triazin-2-ol	DIHAT	
4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-ol	DEDIHAT	
6-amino-1,3,5-triazine-2,4-diol	AMMELIDE	
1,3,5-triazina-2,4,6-triol	ÁCIDO CIANÚRICO	

Fonte: Adaptado do trabalho de Moreira, 2015.

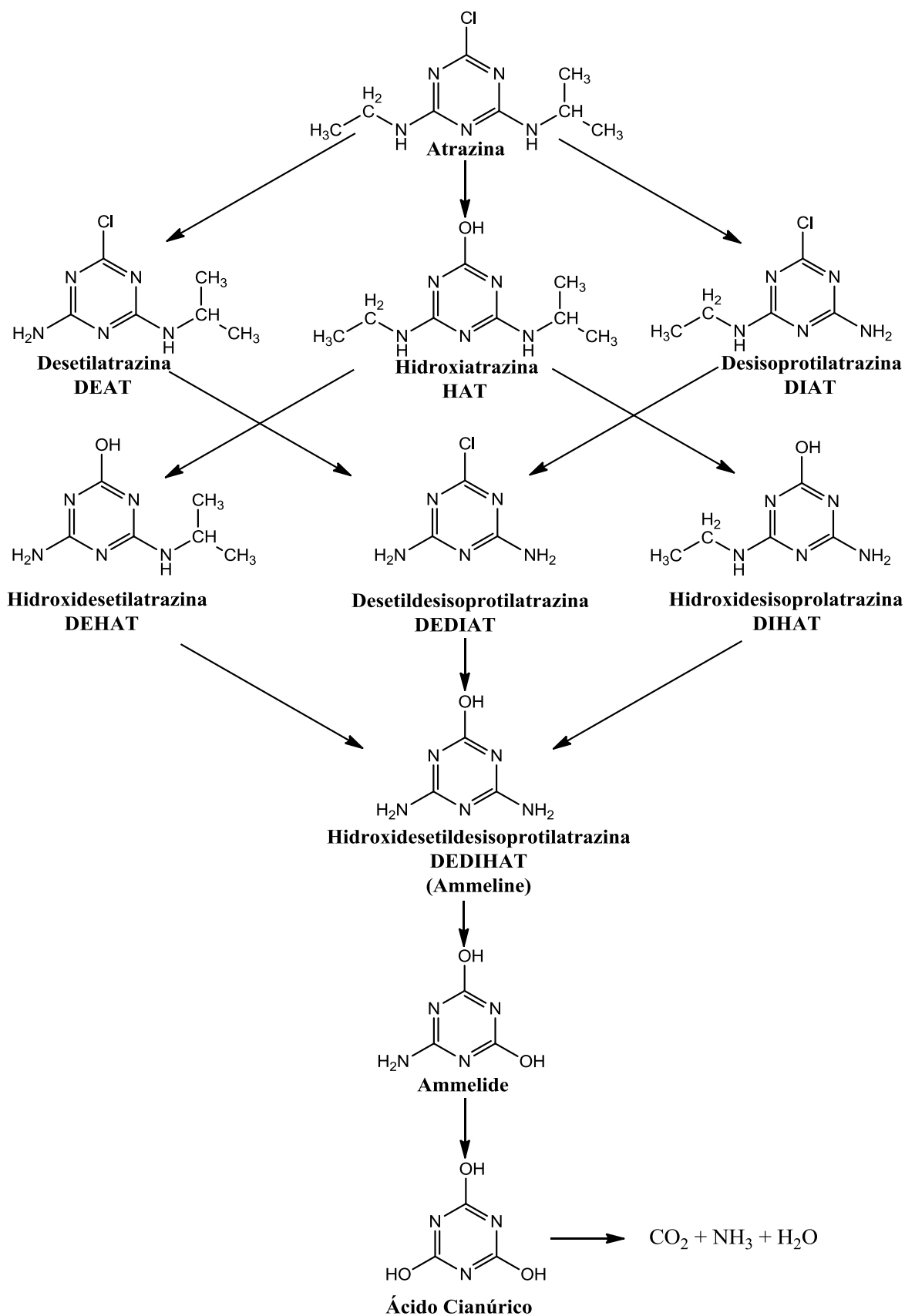


Figura 3: Possível Rota Cinética de degradação da Atrazina

Fonte: Adaptado de Scribner, Thurman e Zimmerman *et al.*, 2000, e Klementova e Keltnerova, 2015.

De acordo com os livros de Eisler (1989) e de Kearney e Kaufman (1988), o produto Hidroxiatrazina (HAT), gerado por reação de hidrólise ácida ou alcalina da atrazina, é considerado um dos seus produtos de degradação mais abundantes (EISLER, 1989; KEARNEY e KAUFMAN, 1988). Ele possui caráter não tóxico, não apresenta atividade herbicida, e altas quantidades desse resíduo podem ser adsorvidas nas superfícies sólidas do solo (MILLS e THURMAN, 1994).

Além disso, os compostos DEDIAT e HAT são apontados como produtos de degradação não fitotóxicos, uma vez que a Hidroxiatrazina é menos absorvida pelas plantas do que a atrazina (JONES e STAVER, 1984). Algumas evidências toxicológicas indicam que somente os metabólitos clorados, como o DEAT, o DIAT e o DEDIAT, em adição à atrazina, apresentam risco a saúde humana (WINKELMANN e KLAINÉ, 1991).

Segundo Martin-Neto e colaboradores, 1994, a reação de degradação da Hidroxiatrazina ocorre com mais facilidade em valores de pH mais baixos, próximos de seu pKa (1,68), pois para pHs próximos a esse valor indicam que cerca de 50 % das moléculas de atrazina estão protonadas, o que estimularia o ataque nucleofílico ao átomo de carbono do anel, ligado ao cloro. Na faixa de pH acima de 3, menos de 1 % das moléculas estão protonadas (MARTIN-NETO, VIEIRA e SPOSITO, 1994).

De modo geral, o conhecimento das toxicidades das espécies químicas nos permite definir a relevância de um processo de tratamento de efluentes, não apenas em função da total mineralização da matéria orgânica nele presente, mas também em função das espécies secundárias que podem ser obtidas durante as diferentes rotas de degradação do composto original.

3.4. *Processos Oxidativos Avançados*

Poluentes orgânicos encontrados em águas contaminadas com efluentes, provenientes tanto de fontes industriais quanto domésticas, devem ser removidos ou destruídos previamente, para posterior descarte no ambiente, a fim de cumprir as normas ambientais. Neste contexto, deve-se desenvolver tecnologias cada vez mais eficientes para promover o tratamento desses efluentes, destacam-se dentre essas os *Processos Oxidativos Avançados* (SHAN, GHAZI e RASHID, 2010).

Os *Processos Oxidativos Avançados* (POAs) são métodos limpos e seletivos, que podem degradar muitos compostos independente da presença de outros. Estes processos têm como propriedade a produção de Radicais Hidroxila (OH•), sendo este um agente oxidante forte, com 2,80 V de potencial de oxidação. Estes radicais devem ser produzidos em quantidade suficiente no meio reacional para conduzir a mineralização de poluentes químicos orgânicos recalcitrantes, convertendo-os em CO₂ e água, ou em compostos inócuos ao meio ambiente (AHMED *et al.*, 2009; RANADE e BHANDARI, 2014; SHAN, GHAZI e RASHID, 2010). Dentre as principais aplicações dos POAs, pode-se citar o tratamento de águas contendo contaminantes químicos causadores de desregulação endócrina (SIN, LAM e MOHAMED, 2011) e fármacos (TONG *et al.*, 2012).

Os POAs encontram-se divididos em dois sistemas, a saber: os heterogêneos, nos quais o catalisador geralmente na forma sólida forma duas ou mais fases com os demais componentes presentes no sistema, e os homogêneos, nos quais todos os componentes presentes no sistema encontram-se numa única fase. Em ambos os sistemas os radicais OH• podem ser gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Existem estudos que aplicam estes sistemas em conjunto a fim de melhorar cada vez mais os processos. A Tabela 6 apresenta os sistemas típicos encontrados na literatura dentro da classificação exposta acima (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Tabela 6: Sistemas típicos de *Processos Oxidativos Avançados*

Sistemas Homogêneos	Com Irradiação	Sistemas Heterogêneos	Com Irradiação
	H ₂ O ₂ /UV		TiO ₂ , O ₂ e UV
	O ₃ /UV		TiO ₂ , H ₂ O ₂ e UV
	Sem Irradiação		Sem Irradiação
	O ₃ /H ₂ O ₂		Eletro-Fenton
	H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ (Fenton)		

Fonte: adaptado de Teixeira e Jardim, 2004.

Em meio a esses sistemas típicos também se enquadram a *fotólise direta e indireta*, ou seja, a degradação direta ou indireta do composto somente por meio da radiação artificial ou solar. De acordo com Santos e colaboradores, 2007, essa reação de degradação por *fotólise direta* ocorre devido ao rompimento das ligações químicas em razão da incidência direta da radiação. Enquanto que o processo em que a radiação incidente, em uma solução contendo o analito a ser degradado, resulta na formação de radicais é classificado como *fotólise indireta* (SANTOS *et al.*, 2007).

Dos diversos procedimentos dispostos nos sistemas oxidativos avançados, a fotocatalise heterogênea utilizando materiais semicondutores como fotocatalisadores foi amplamente aplicada nas últimas décadas, devido ao seu alto potencial de mineralização de poluentes orgânicos recalcitrantes em condições de temperatura e pressão ambiente (WOLS e HOFMAN-CARIS, 2012).

3.5. *Fotocatálise heterogênea*

Segundo Salinaro *et al.*, 1999, o termo *fotocatálise* é um jargão químico convencionalmente definido como a aceleração da velocidade de reação química induzida pela adsorção da luz por um catalisador (SALINARO *et al.*, 1999). No entanto existem diversas definições para o termo conceitual de *fotocatálise*. Dentre elas temos o de Ohtani (2008) que contempla bem a maioria das demais definições. O autor descreve *reação fotocatalítica* como sendo uma reação química induzida pela absorção de fótons por um material sólido que permanece imutável durante todo o processo, agindo assim como catalisador, também chamado de *fotocatalisador* (OHTANI, 2008).

A medição do consumo dos reagentes presentes no meio reacional, assim como dos possíveis produtos formados, resultantes da reação iniciada pela irradiação de fótons, é obtida por meio de análises dos dados de ensaios fotocatalíticos. Além disso, torna-se necessário examinar se o fotocatalisador e suas propriedades sofrem modificações durante a reação, uma vez que eles têm grande importância na eficiência do processo. Apesar de aparentemente simples, este procedimento pode apresentar problemas quando se busca provar que o fenômeno observado é fotocatalítico de fato.

O sistema de *fotocatálise* teve 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 mais baratos, visando a transformação de energia solar em química. Um dos primeiros trabalhos desenvolvido nesta época foi o de Fujishima e Honda, em que descobriram a fotoeletrólise da molécula da água ao utilizar um ânodo de TiO_2 , na forma rutila, contra um cátodo de platina. Este fenômeno ficou conhecido como efeito *Honda-Fujishima*. A partir de então, o número de publicações avaliando o potencial fotocatalítico do TiO_2 aumentou radicalmente (FUNJISHIMA e HONDA, 1972).

Por essa razão, o contato da luz com as moléculas e processos resultantes das reações realizadas mediante as emissões de fótons (fotorresposta) são de grande interesse no desenvolvimento de técnicas que visam aplicar a fotorresposta destes materiais em tecnologias inovadoras. Dentre estas tecnologias, a *fotocatálise heterogênea* evoluiu de maneira única, e deu origem a diversas aplicações, incluindo a geração de energia alternativa, síntese orgânica e o tratamento ambiental. As partículas sólidas fotoativadas podem influenciar a velocidade de reação química por transferência de energia ou pela geração de portadores de cargas. Estas partículas são fotocatalisadores e elas formam a essência da *fotocatálise heterogênea* (GAYA, 2013).

Segundo Ishibashi et al. (2000), o processo fotocatalítico heterogêneo pode ocorrer de forma direta ou indireta. A oxidação direta consiste na adsorção do poluente pela superfície do semicondutor, com isto, quando ocorrer a formação do par elétron-lacuna através da irradiação, o contaminante adsorvido na superfície do catalisador reagirá com a lacuna formada, oxidando diretamente a espécie adsorvida. No caso da oxidação indireta, o elétron excitado passa da banda de valência do semicondutor para a banda de condução, formando assim, o par elétron lacuna. Este por sua vez, migrará para a superfície do material oxidando grupos superficiais por meio da formação de radicais hidroxilas (ISHIBASHI *et al.*, 2000), na seção 3.8 encontra-se uma explicação detalhada desse mecanismo.

Estes processos fotocatalíticos podem ser utilizados para destruir uma variedade de compostos perigosos, sem contar que podem ser aplicados em tratamentos na fase aquosa, gasosa e, em alguns casos, até mesmo em meio sólido (solos). Uma outra grande vantagem em se usar esse tipo de procedimento é que as reações podem ser realizadas em condições moderadas, num tempo relativamente pequeno e necessita de uma menor aplicação de produtos químicos. E ao contrário dos métodos convencionais, que só transferem os poluentes de um meio a outro, esse tipo de procedimento leva à degradação

dos poluentes, convertendo-os em compostos inócuos (KABRA, CHAUDLHARY e SAWHNEY, 2004).

A Tabela 7 apresenta resultados de alguns estudos envolvendo a aplicação da fotocatalise no tratamento ambiental, tais como a degradação de corantes, mineralização de compostos orgânicos perigosos, destruição de produtos inorgânicos perigosos, tratamento de metais pesados, degradação de fungicidas, herbicidas e pesticidas tóxicos, purificação e descontaminação do ar de interiores, destruição de células cancerígenas e degradação de fármacos.

Tabela 7: Estudos diversos da *fotocatalise heterogênea* no tratamento ambiental.

Autores	Título	Propósito da Pesquisa
(OBEE e BROWN, 1995)	<i>TiO₂ photocatalysis for indoor air applications: effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene and 1,3-butadiene.</i>	Este estudo investigou os efeitos da umidade e os níveis de contaminantes nas taxas de oxidação do formaldeído, tolueno e do 1,3-butadieno, três dos principais contaminantes de ambientes internos. As reações foram realizadas num fotorreator com TiO ₂ imobilizado, no qual variou-se a intensidade luminosa e os tempos de residência.
(MATOS, LAINE e HERMANN, 2001)	<i>Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titanium.</i>	Este estudo teve como objetivo avaliar a degradação fotocatalítica de três poluentes orgânicos em temperatura ambiente, utilizando como fotocatalisador o TiO ₂ puro e misturado com dois carvões ativados, o tipo-L e tipo-H. A adição de carvão ativado tipo-H ao TiO ₂ causou um efeito benéfico na degradação dos poluentes em um fator de 2,5 na fotoeficiência do TiO ₂ . Segundo os autores, essa melhora pode estar relacionada a uma interface entre o carvão ativado e o TiO ₂ , na qual os poluentes são adsorvidos pelo carvão.
(KU e JUNG, 2001)	<i>Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide.</i>	A redução de Cr (VI) em solução aquosa utilizando a fotocatalise heterogênea com o TiO ₂ em várias condições de pH, cargas de TiO ₂ , intensidade luminosa e níveis de oxigênio dissolvido foi avaliada nesses estudos. Os autores encontraram que soluções com pH ácido mostraram melhores resultados. Apesar do aumento da intensidade luminosa melhorar a taxa de redução do metal, a influência da quantidade de TiO ₂ foi o fator mais relevante na redução.
(SAKTHIVEL <i>et al.</i> , 2003)	<i>Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂.</i>	Esta pesquisa buscou avaliar a fotodecomposição do ácido marrom 14 utilizando o ZnO sob luz solar e comparar resultados com TiO ₂ . Os autores observaram que o ZnO possuiu uma eficiência de degradação maior que o TiO ₂ nas condições otimizadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 7 (cont.): Estudos diversos da *fotocatálise heterogênea* no tratamento ambiental.

Autores	Título	Propósito da Pesquisa
(DANESHVAR, SALARI e KHATAEE, 2004)	<i>Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂.</i>	Esse estudo está relacionado a degradação fotocatalítica do corante azo ácido vermelho 14 na presença de ZnO utilizando luz UV-C. Além disso, o efeito da adição de H ₂ O ₂ também foi avaliado. Como conclusão, autores afirmaram que a aplicação de ZnO como catalisador é eficiente, sendo que a adição do H ₂ O ₂ aumentou a taxa de degradação.
(CHIANG, AMAL e TRAN, 2002)	<i>Photocatalytic Degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide.</i>	Os autores estudaram a oxidação do cianeto utilizando TiO ₂ dopado com Cu (II) como fotocatalisador. A quantidade de cobre na superfície do TiO ₂ foi variada de 0,05 a 10% de Cu. A porcentagem ótima de Cu no fotocatalisador foi de 0,10%. A adição de mais cobre causou um aumento de íons Cu ²⁺ na solução, causando uma redução na degradação de cianeto.
(KALBACOVA al., 2008)	<i>TiO₂ nanotubes: photocatalyst for cancer cell killing.</i>	Este estudo investigou a utilização de nanotubos de TiO ₂ para a destruição fotocatalítica de células cancerígenas. Um dos principais fatores apontados pelo trabalho foi a influência do tamanho dos nanotubos na taxa de destruição de células. Uma das conclusões mais importantes do trabalho foi a sugestão da possibilidade de aplicação dos nanotubos como tratamento de tumores cancerígenos, sob exposição de luz UV focada no tumor.
(QUIROZ et al., 2011)	<i>Degradation of Gesaprim Herbicide by Heterogeneous Photocatalysis Using Fe-Doped TiO₂.</i>	O objetivo deste trabalho foi sintetizar TiO ₂ e TiO ₂ dopado com ferro por método sol-gel, caracterizá-los pela análise de difração de raios X, e estudar a eficiência de suspensões de titânia dopadas com Fe na degradação fotocatalítica do herbicida comercial gesaprim sob luz ultravioleta, luz visível e luz solar. Segundo os autores, o TiO ₂ dopado com Fe (0,5% em massa de Ferro) apresentou maior remoção de carbono orgânico total sob luz visível, e foi mais ativo do que o catalisador fotográfico de TiO ₂ não dopado sob as fontes de irradiação de luz testadas.
(ELANGO VAN al., 2015)	<i>Synthesis and characterization of sodium doped ZnO nanocrystals and its application to photocatalysis.</i>	No presente estudo avaliou-se as propriedades texturais e morfológicas do Na-ZnO, bem como sua eficiência fotocatalítica na descoloração do corante azul de metileno foram investigadas. Para se conseguir uma elevada atividade fotocatalítica, os autores realizaram uma série de experiências que incluem o efeito do pH inicial da solução corante, o efeito da concentração do fotocatalisador e o impacto da irradiação UV.

Tabela 7 (cont.): Estudos diversos da *fotocatálise heterogênea* no tratamento ambiental.

Autores	Título	Propósito da Pesquisa
(FINCUR <i>et al.</i> , 2017)	<i>Removal of alprazolam from aqueous solutions by heterogeneous photocatalysis: Influencing factors, intermediates, and products.</i>	O objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação fotocatalítica do fármaco alprazolam, utilizando ZnO em suspensão e radiação UV-A, bem como analisar as propriedades texturais e morfológicas do catalisador ZnO por meio de uma série de técnicas de caracterização. Além disso, o estudo da fotodegradação foi realizado sob uma variedade de condições experimentais. Todas as amostras reacionais foram analisadas por meio do carbono orgânico total e por cromatografia iônica, a fim de avaliar a mineralização do processo e os produtos de degradação.

3.5.1. Semicondutores

Os materiais encontrados no estado sólido têm sido agrupados em três classes distintas: *isolantes*, *semicondutores* e *condutores*. Essa classificação foi feita segundo suas capacidades de conduzir eletricidade (HAGEN, 2006). Nos materiais *condutores*, os elétrons são livres para se moverem de um local a outro do material, enquanto que nos materiais *isolantes*, os elétrons não apresentam movimento. *Semicondutores* são caracterizados como materiais de comportamento intermediário (GAYA, 2013). Além disso, têm sido reconhecidos como os fotocatalisadores mais bem sucedidos em diversas aplicações, e assim têm atraído um grande número de pesquisadores com o propósito de esclarecimento nesta área (HAGEN, 2006; GAYA, 2013).

Diversos tipos de *semicondutores* são considerados fotossensíveis, por serem ativados através da incidência de fótons luminosos. Tais materiais podem aparecer na forma de óxidos, sulfuretos, compósitos e óxidos complexos. Os *semicondutores* fotossensíveis mais aplicados na fotocatalise heterogênea visando o tratamento ambiental incluem o TiO₂, ZnO, CdS, WO₃, SnO₂, ZnS, CdTe, α -Fe₂O₃, AgNbO₃ e SrTiO₃. Segundo Gaya, 2013, esses materiais fotossensíveis possuem uma estrutura eletrônica mais facilmente compreendida do que os condutores, geralmente explicada pelo *modelo de band gap* (GAYA, 2013).

A título de exemplo tem-se o CdS que pode absorver a maior parte da luz visível, pois precisa de uma pequena quantidade de energia para ser ativado (*band gap*). Esta propriedade o torna um fotocatalisador promissor para células solares e para fotocatalise com energia solar, e também para processos fotocatalíticos utilizando luz visível. No entanto, esse material não se adapta bem quando as reações fotocatalíticas são realizadas sob luz UV. Um outro semicondutor de grande destaque na fotocatalise frente ao demais é o ZnO, devido a suas propriedades piezoelétricas e por apresentar ampla absorção espectral (ANPO *et al.*, 1991; SAKTHIVEL *et al.*, 2003; GAYA, 2013).

Além disso, alguns trabalhos relatam que o ZnO superou o TiO₂ em relação à eficiência fotocatalítica, porém, apresenta problemas como fotodissolução. Apesar disso, em meio a todos esses fotocatalisadores mencionados, o TiO₂ ou catalisadores à base de TiO₂ modificados com a adição de dopantes metálicos ou ainda com a adição de promotores são identificados como os fotocatalisadores mais atrativos economicamente, tornando-os fotocatalisadores de referência (ANPO *et al.*, 1991). Outras características que o tornam um diferencial frente aos demais serão apresentados na seção 3.5.3.

3.5.2. *Modelo de band gap*

A absorção de radiação UV-Vis por materiais sólidos é diferente da absorção de materiais líquidos ou gasosos usando a mesma radiação. Isso ocorre devido aos processos físico-químicos que acontecem no retículo cristalino dos materiais sólidos (BÖTTCHER, 1991). Segundo Gaya, 2013, múltiplos orbitais atômicos e moleculares se acumulam nos cristais de um sólido em diferentes níveis de energia, dependendo do tipo específico de cada material. Esses níveis se agrupam formando bandas de energia.

A teoria do band gap propôs duas bandas para um sólido cristalino: a Banda de Valência (ocupada completamente por elétrons), e a Banda de Condução (desocupada ou parcialmente ocupada por elétrons). Essas bandas são separadas por um zona chamada band gap, provocada pela diferença de níveis de energia contida entre elas (BROWN e HOLME, 2010; GAYA, 2013), apresentadas na Figura 4.

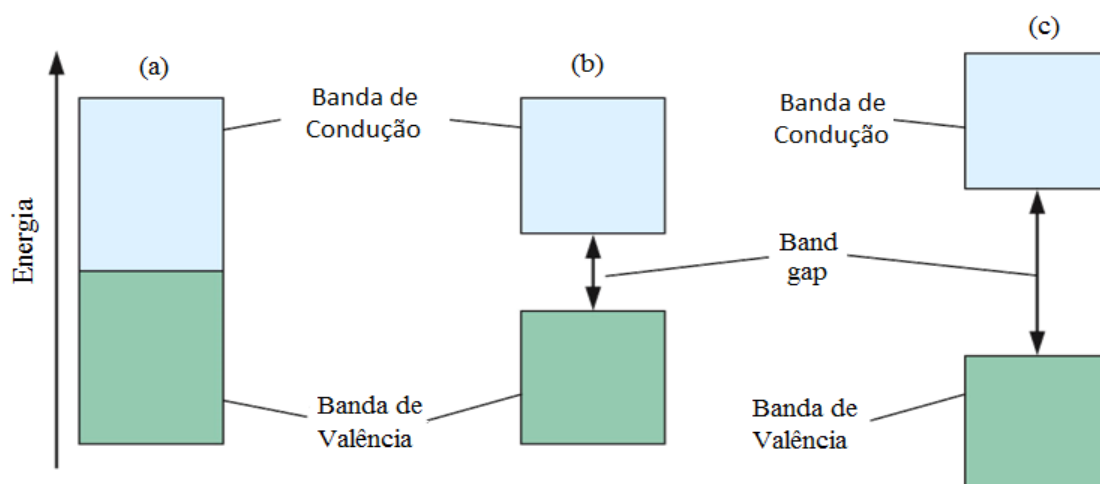


Figura 4: Descrição das bandas eletrônicas em sólidos: a) condutores, b) semicondutores, e c) isolantes.

Fonte: Adaptado de Brown e Holme, 2010.

A explicação detalhada da estrutura dos semicondutores, que é de grande importância para os processos fotocatalíticos heterogêneos, tem sido introduzida com a ajuda de um esquema representativo da estrutura eletrônica dos materiais semicondutores, também chamado de *modelo de band gap*. É importante salientar que as transições

eletrônicas (saltos quânticos) entre a banda de valência e a banda de condução requerem que a energia da radiação UV-Vis seja igual ou maior que a *energia do band gap* (E_{bg}).

O material fotossensível, quando excitado com uma energia de radiação suficiente, dá início a uma série de processos físicos e químicos no interior da partícula do semiconductor e na sua superfície, respectivamente. Os fótons com energia maior ou igual à energia de band gap ao serem absorvidos pela partícula geram elétrons excitados (fotoelétrons), representados pelo símbolo e^- , que são promovido da banda de valência cheia (BV) para a banda de condução vazia (BC) da partícula do semiconductor, proporcionando assim uma deficiência eletrônica na banda de valência. Este defeito é chamado de lacuna positiva, representada pelo símbolo h^+ . Este fenômeno dá origem ao par elétron/lacuna, que também é chamado de *excíton* (OPPENLÄNDER, 2003), no entanto alguns pesquisadores da área de fotocatalise se referem ao par como portador de carga (SERPONE e SALINARO, 1999; MORRISON, 2015).

Os portadores de cargas, após serem formados, são capazes de recombinar-se por diferentes mecanismos (HOFFMANN *et al.*, 1995). Tais mecanismos de desativação podem acontecer dentro da partícula com as recombinações internas dos pares, conhecidas como armadilhas reticulares (AR), ou na superfície da partícula com as recombinações externas, chamadas de armadilhas superficiais (AS) (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; OPPENLÄNDER, 2003). Os mecanismos são apresentados no esquema ilustrado na Figura 5.

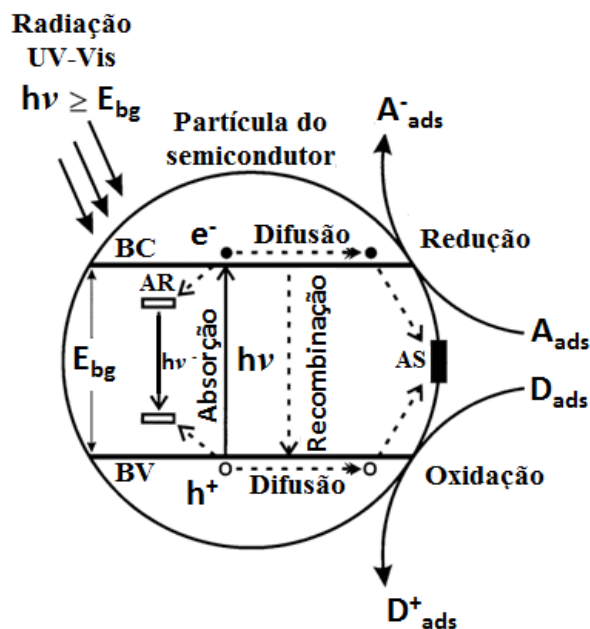


Figura 5: Representação esquemática de alguns processos fotofísicos e fotoquímicos em uma partícula semicondutora.

Fonte: Adaptado de Oppenländer, 2003.

Em competição a isso, ao migrarem para a superfície da partícula semicondutora, os portadores de carga podem participar de reações de oxirredução. Desta maneira, as

espécies químicasceptoras de elétrons, A_{ads} , quando adsorvidas na superfície da partícula, são reduzidas pela transferência de um fotoelétron da BC, para um orbital molecular da espécie acceptora. Enquanto que as espécies químicas doadoras de elétrons, D_{ads} , quando adsorvidas, são oxidadas ao transferir um elétron para a lacuna da BV (HENDERSON, 2011; OPPENLÄNDER, 2003)

Conforme já mencionado anteriormente, os semicondutores mais estudados na fotocatalise heterogênea são o TiO_2 e o ZnO . Em virtude disso, esses catalisadores foram selecionados para serem estudados neste trabalho, e serão abordados detalhadamente a seguir.

3.5.3. Dióxido de Titânio

O titânio é o quarto metal mais abundante no mundo, constituindo 0,63% da crosta terrestre aproximadamente. Ele foi descoberto em 1791 por William Gregor enquanto realizava tratamento de ilmenita ($FeTiO_3$) com ácido clorídrico para extração de ferro (Fe). Desta forma, passou a pertencer à família dos óxidos de metais de transição (LAN, LU e REN, 2013; CARP, HUISMAN e RELLER, 2004).

A maior parte do titânio presente na natureza é encontrada na forma de óxido, o dióxido de titânio, e é comumente encontrado na natureza em três fases cristalinas alotrópicas: anatase, rutilo e brookita, representadas na Figura 6. A manufatura do dióxido de titânio (TiO_2), também conhecido como óxido de titânio (IV) ou titânia, iniciou-se em 1916 com o objetivo de substituir os óxidos de chumbo como pigmentos para tintas brancas. Atualmente, a produção de TiO_2 excede 4 milhões de toneladas por ano, sendo usado, principalmente, como pigmento branco em tintas, plásticos e papel (GAYA, 2013).

De acordo com a literatura, a fonte primária de TiO_2 é o rutilo, sendo também a forma mais estável, porém, todos os três podem ser prontamente sintetizados no laboratório. Os autores ainda afirmam que anatase irá transformar-se no rutilo, termodinamicamente estável, após calcinação em temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ (PELAEZ *et al.*, 2012; CARP, HUISMAN e RELLER, 2004).

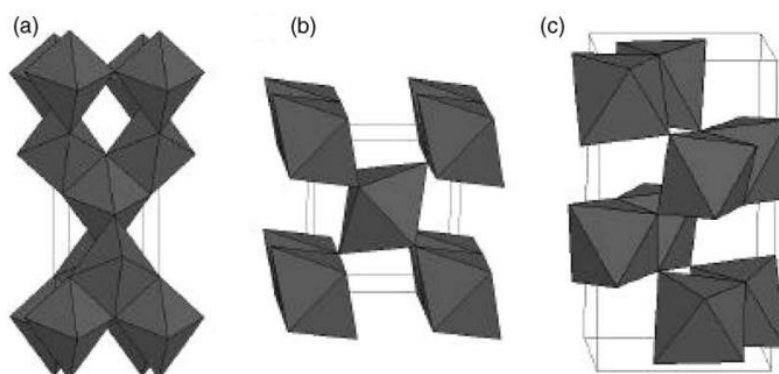


Figura 6: Estrutura cristalina do dióxido de titânio, a) anatase, b) rutilo, c) brookita.

Fonte: Carp, Huisman e Reller, 2004.

Todas as formas cristalinas alotrópicas do TiO_2 são compostas por octaedros, com um átomo de titânio central rodeado por seis átomos de oxigênio. Essas estruturas se diferem pelo comprimento da ligação, distorção dos octaedros e a organização da rede cristalográfica (CARP, HUISMAN e RELLER, 2004). Além disso, estas formas podem ser classificadas de acordo com o sistema de arranjo cristalino, sendo que a anatase e o rutilo possuem sistemas com arranjos tetragonais, enquanto que a brookita apresenta sistema com arranjo ortorrômbico (LANDMANN, RAULS e SCHMIDT, 2012).

A entalpia de transformação de fase de anatase para rutilo é baixa. Entretanto, cineticamente, a anatase é estável, pois sua passagem para a fase rutilo é muito lenta à temperatura ambiente, sendo que nesta temperatura praticamente não se observa esta transição (KUMAR *et al.*, 1992). Tanto a anatase quanto o rutilo podem ser empregados na fotocatalise heterogênea, sendo que a anatase costuma apresentar uma maior atividade fotocatalítica, por apresentar uma maior taxa de pares elétron-lacuna fotogerados (JUNG, PARK e JANG, 2004). Por essa razão, os dados experimentais utilizando a brookita são limitados, devido à sua rara disponibilidade na natureza, e sua síntese muito difícil, tornando-a inviável para aplicações científicas e industriais (DI PAULA, BELLARDITA e PALMISANO, 2013).

Entendimentos sobre as estruturas eletrônicas de bandas das formas cristalinas do TiO_2 são importantes para compreender o comportamento fotocatalítico das fases puras deste fotocatalisador. Por esse motivo, segundo a literatura, as formas anatase, brookita e rutilo apresentam 2,98, 3,05 e 3,30 eV como energia de *bandgap* respectivamente (SHIMURA e YOSHIDA, 2011; DI PAULA, BELLARDITA e PALMISANO, 2013).

No que diz respeito à atividade fotocatalítica, o TiO_2 e suas modificações estruturais têm sido reconhecidos como os materiais mais comercialmente atrativos, e mais bem sucedidos devido às suas características e propriedades físico-químicas. Dentre elas se destacam a não-toxicidade, o excelente custo-benefício, a elevada disponibilidade no mercado, a estabilidade química numa ampla faixa de pH, além de excelentes particularidades ópticas e eletrônicas (FUJISHIMA, RAO e TRYK, 2000).

Em virtude disso, esse semicondutor inorgânico apresenta diversas finalidades fotocatalíticas para os quais pode ser usado. Várias destas aplicações já foram citadas na Tabela 7, tais como a mineralização de contaminantes orgânicos perigosos, tratamento de metais pesados, fotodegradação de fármacos, fotodestruição de células cancerígenas, entre outros.

Sendo o TiO_2 um semicondutor de futuro promissor, muitas pesquisas são desenvolvidas com o objetivo de melhorar suas propriedades. A literatura revela que o desenvolvimento de materiais do tipo metal/ TiO_2 e semicondutor/ TiO_2 tem ganhado destaque, tendo em vista que modificações do TiO_2 com a adição de um metal ou adição de outro semicondutor podem melhorar as propriedades ópticas, catalíticas e a inserção do dopante pode influenciar a energia do *band gap* (SILVA, LANSARIN e MORO, 2012). Além disso, a combinação de dois ou mais óxidos contribui para obter um material mais seletivo (BONANCÊA, 2005).

Desta forma, quando acontece a excitação fotocatalítica do composto formado por TiO_2 dopado com outro semicondutor (semicondutor/ TiO_2), os elétrons gerados na titânia migram para a banda de condução do outro semicondutor. Como as lacunas se movem em sentido oposto aos elétrons, elas ficam presas no interior do TiO_2 . E então, assim é possível aumentar a separação de cargas reduzindo a possibilidade de recombinação. Vale a pena ressaltar que para essa técnica funcionar o segundo fotocatalisador utilizado deverá ter a banda de condução mais energética do que a do TiO_2 , para que seus elétrons sejam transferidos para a BC da titânia, conforme figura 7 (SAMAD *et al.*, 2016; NEVES, 2008)

Além disso, estudos afirmam que a incorporação de um outro semicondutor pode tornar o TiO_2 mais sensível à luz visível, possibilitando assim uma maior eficiência nos processos fotocatalíticos sob esse tipo de radiação (NASIR *et al.*, 2014). Nesse caso, o segundo semicondutor absorve radiação visível passando um elétron da banda de valência para a sua banda de condução. Este elétron passa depois para a banda de condução do TiO_2 , tornando possível o processo catalítico à superfície deste semicondutor (GOPIDAS, BOHORQUEZ e KAMAT, 1990; NEVES, 2008).

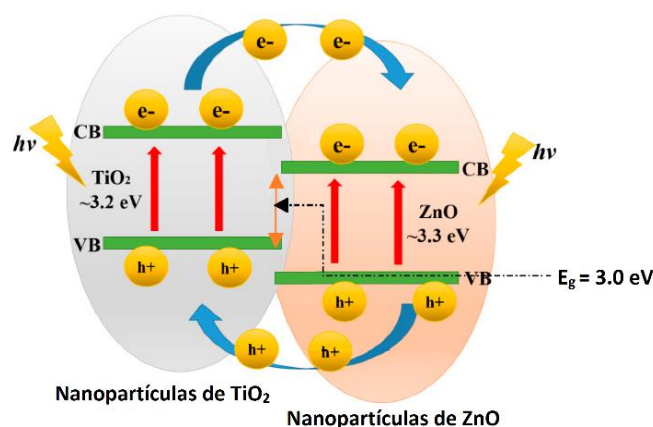


Figura 7: Ilustração esquemática do processo fotocatalítico do TiO_2 quando sensibilizado pelo semicondutor ZnO .

Fonte: adaptado de Samad et al. (2016).

Segundo Chen e colaboradores, 2014, a adição de ZnO em filmes finos de TiO_2 aumenta a porosidade superficial do material, o que lhe confere hidrofiliabilidade maior, mesmo sem a ativação de luz UV, para aplicações em superfície auto-limpante. Sem contar que a união desses dois óxidos tem proporcionado excelentes resultados na fotodegradação de poluentes orgânicos (MORADI *et al.*, 2012b; HABIB *et al.*, 2013; GHOLAMIA *et al.*, 2015; SILVA, MAGALHÃES e SANSIVIERO, 2009). Por esse motivo, o desenvolvimento de um catalisador constituído pela combinação do óxido de zinco e dióxido de titânio (ZnO/TiO_2) é relevante, haja vista que tanto o TiO_2 quanto o ZnO são óxidos semicondutores com diversas aplicações tecnológicas em virtude das suas propriedades.

3.5.4. *Óxido de Zinco*

Embora o titânio seja o quarto metal mais abundante do mundo, o *Zinco* se destaca como sendo o quarto metal mais utilizado no planeta, ficando atrás somente do ferro, alumínio e cobre. O resíduo desse metal obtido no processo de galvanização é uma importante fonte de matéria prima para a produção do *Óxido de Zinco* (ZnO) (MOEZZI, MCDONAGH e CORTIE, 2012).

Desde a década de 60 a síntese do ZnO tem sido um campo de intensa atividade. Esse óxido é muito utilizado em aplicações tecnológicas, tais como dispositivos optoeletrônicos, emissores de campo, células solares, sensores de eletrodos transparentes, e também como catalisador das várias matérias-primas, constituintes de pneus e artefatos de borracha (natural e sintética), assegurando a durabilidade destes materiais (LIN e LI, 2009). Por essa razão, dados da literatura revelam que a produção do óxido de zinco chega a aproximadamente um milhão e meio de toneladas ao ano (MOEZZI, MCDONAGH e CORTIE, 2012). Essas diversas aplicabilidades, no entanto, só são possíveis graças às propriedades ópticas, elétricas e piezoelétricas intrínsecas do óxido de zinco (MORKOÇ e ÖZGÜR, 2009).

Com o advento da Nanociência e da Nanotecnologia, a síntese de nanoestruturas de ZnO tem recebido atenção especial nos últimos anos. Consequentemente, novas propriedades mecânicas, elétricas, químicas e ópticas foram surgindo devido à redução de tamanho das partículas até a escala nanométrica. Esse efeito é amplamente creditado ao aumento da área superficial das partículas e ao confinamento quântico (YI, WANG e PARK, 2005; WANG, 2004).

O óxido de zinco é um pó branco fino, amorfo, com uma energia de *band gap* igual a 3,37 eV, e absorção no comprimento de onda de 367 nm. Além disso, cristaliza-se em três polimorfos sendo do tipo Wurtzita, Blenda de zinco e Sal de rocha (Figura 8). A estrutura wurtzita é termodinamicamente estável em temperatura ambiente, já a blenda de zinco pode ser estabilizada somente por crescimento em substratos cúbicos, e a estrutura do sal de rocha é obtida em altas pressões (ESPITIA *et al.*, 2012; MORKOÇ e ÖZGÜR, 2009).

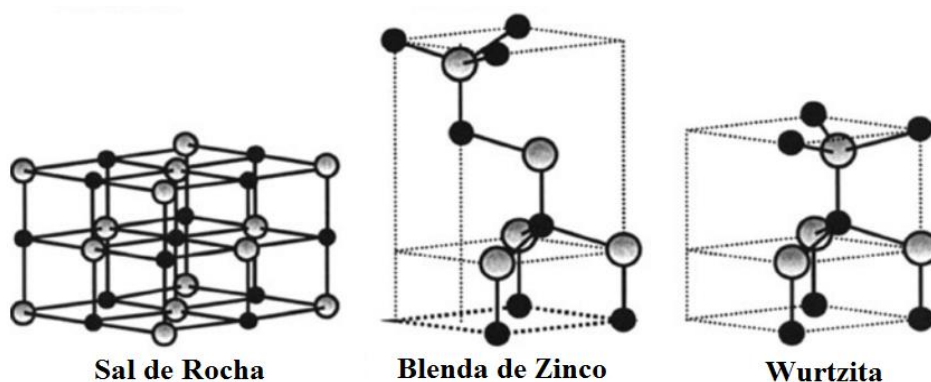


Figura 8: Estruturas cristalinas do óxido de zinco.

Fonte: adaptado do livro de Morkoç e Özgür (2009).

Em todas as formas cristalinas do ZnO, o átomo de zinco está rodeado por quatro átomos de oxigênio nos vértices com coordenação tetraédrica típica de ligação covalente sp^3 . Os átomos de zinco e de oxigênio não ocupam mais do que 40 % do volume da cela unitária e somente a metade dos sítios tetraédricos é ocupada pelos cátions. O que confere ao ZnO uma estrutura pouco compacta e permite a inserção de outro metal, seja como impureza ou dopante (MORKOÇ e ÖZGÜR, 2009). A coordenação tetraédrica nos cristais de ZnO resulta numa estrutura simétrica polar o que lhe confere propriedades piezoelétricas e piroelétricas (MOEZZI, MCDONAGH e CORTIE, 2012).

A aplicação do óxido de zinco como fotocatalisador tem sido extensivamente pesquisada pela comunidade científica, por apresentar a mesma capacidade fotocatalítica que o TiO_2 e uma energia de *band gap* similar à dele (LI e HANEDA, 2003). Além disso, o ZnO, assim como a titânia, possui baixo custo no mercado e não apresenta toxicidade. Pode-se ressaltar ainda a sua aplicação no tratamento de efluentes com diferentes poluentes, que resultou em completa degradação dos contaminantes (JING *et al.*, 2001; WEI *et al.*, 2009).

A grande vantagem do ZnO é que possui maior capacidade de absorção de radiação na faixa do visível que o TiO_2 , o que faz com que seja considerado um fotocatalisador ideal para utilização com energia solar (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2009). No entanto, um dos problemas relacionados a este fotocatalisador é a fotocorrosão que geralmente acontece ao ser iluminado pela radiação UV, o que resulta na queda da fotoatividade catalítica em solução aquosa (VAN DIJKEN *et al.*, 1998).

3.6. *Novas tendências nos processos fotocatalíticos*

Ainda que seja notória a evolução nos processos oxidativos avançados aplicados aos tratamentos de efluentes, novas tendências encontram-se em pleno desenvolvimento. Tendo em vista que os procedimentos já conhecidos podem ser otimizados quando utilizam-se diferentes formas de energia em conjunto com diferentes catalisadores (MOREIRA *et al.*, 2016). De modo geral, o uso apenas da radiação UV nos processos de degradação tem dado lugar a uma abordagem mais sustentável, em que energias pouco usuais em processos de tratamento de efluentes têm sido investigadas. Dentre elas, temos a energia de micro-ondas (MW), que também foi utilizada neste trabalho.

A radiação micro-ondas tem sido investigada em inúmeros processos de síntese orgânica, o que tem permitido melhores rendimentos na obtenção de produtos (CÌRKVA, 2012; HORIKOSHI e SERPONE, 2009b). Além disso, o fato de formar menores quantidades de compostos intermediários indesejáveis durante a síntese orgânica, demonstra a importante influência do uso da radiação micro-ondas nos processos químicos (CÌRKVA e RELICH, 2011).

No entanto, como a energia da radiação micro-ondas ($E = 0,98 \text{ J.mol}^{-1}$) é consideravelmente inferior à da radiação ultravioleta ($E = 600-170 \text{ kJ.mol}^{-1}$), logo ela torna-se insuficiente para romper as ligações de moléculas orgânicas comuns em reações de degradação (CÌRKVA, 2012). Em virtude disso, pesquisadores decidiram associar a

ação da radiação UV com a radiação MW na degradação de substâncias químicas, que resultou em possíveis efeitos sinérgicos. Como consequência, eles observaram uma melhoria notável na eficiência da reação com o acoplamento das duas radiações para degradação fotocatalítica de corante utilizando filmes finos de titânia (HORIKOSHI, ABE e SERPONE, 2009a).

Por essa razão, a aplicação das radiações associadas MW/UV tem sido alvo de inúmeras investigações no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos persistentes (CHEN *et al.*, 2011). Para que essa associação seja efetuada, novas fontes de radiação têm sido desenvolvidas. Dentre elas encontramos as lâmpadas MEDL-Hg ou EDL- Hg (lâmpada de descarga sem eletrodos ativado por radiação MW), que exibem características peculiares e propiciam ótimos resultados já nos processos fotolíticos.

A Figura 9a apresenta a lâmpada EDL-Hg em forma de rosca. Observe que o dispositivo não tem eletrodos e nem fios elétricos. Como tal, pode ser livremente moldado dependendo do uso. Quando irradiada por MW tem-se então a ativação do gás no interior da lâmpada, que subsequentemente emite radiação UV (Figura 9b) de vários comprimentos de onda, dependendo apenas da natureza do gás presente no interior da lâmpada (HORIKOSHI e SERPONE, 2009b).

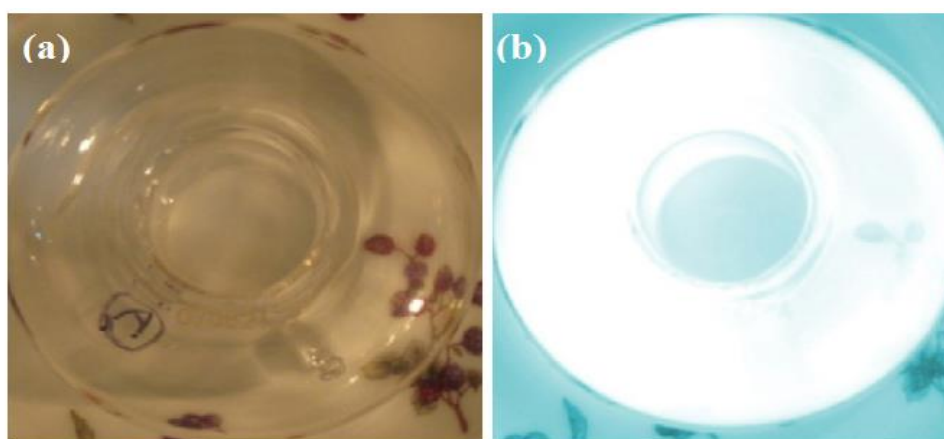


Figura 9: a) Lâmpada EDL-Hg em forma de rosca, e b) sob irradiação de MW

Fonte: Horikoshi e Serpone (2009).

De acordo com o trabalho de Chen e colaboradores (2011), o uso isolado da radiação micro-ondas por um período de 20 minutos na presença de TiO_2 /Nanotubo de carbono não apresentou diminuição da concentração da atrazina, visto que a respectiva radiação não possuía energia suficiente para promover a formação de lacunas fotoativas nos catalisadores (CHEN *et al.*, 2014). Enquanto que o trabalho de Zhanqi *et al.* (2007), mostrou que a associação de materiais fotocatalisadores com diferentes tipos de energia para alguns casos apresentou 98,5% de mineralização da atrazina e subprodutos em 20 minutos de reação (ZHANQI *et al.*, 2007).

Além disso, trabalhos como o de Hu e Cheng (2014) relatam que as micro-ondas permitem a ativação de materiais semicondutores, criando em alguns casos microporos.

Como as transformações iniciais da fotocatalise heterogênea ocorrem na superfície dos catalisadores, a presença destes microporos resulta em uma adsorção maior do poluente ou dos precursores de radicais, acelerando assim os processos oxidativos.

Desta forma, a exploração de diferentes energias em processos de tratamento de efluentes tornou-se um fator de grande importância. Haja vista que estudos fotocatalíticos utilizando minerais microporosos irradiados por micro-ondas, permitiram, não apenas uma boa taxa de degradação de atrazina, como também a obtenção de dois novos intermediários resultantes da degradação fotolítica, o que pode ser interessante dependendo da toxicidade dessas espécies (HU e CHENG, 2014).

De acordo com a literatura, as lâmpadas EDL-Hg, quando irradiadas por MW, permitem uma melhor distribuição da radiação ultravioleta ao sistema, emitindo 3 vezes mais radiação que as lâmpadas convencionais (CÍRKVA e RELICH, 2011). Sem contar que, é caracterizado por conter baixa contaminação, devido à ausência de eletrodos, garantindo a elas uma vida mais longa (CÍRKVA, 2012).

Nos trabalhos de Horikoshi é evidenciado que esse tipo de lâmpada com vapor de mercúrio emite radiações UV-C de 252 nm em conjunto com o comprimento de onda de vácuo-UV de 183 nm, o suficiente para clivar a maioria das ligações químicas, mas isso pode variar dependendo do tipo e da qualidade do gás contido na lâmpada (HORIKOSHI, ABE e SERPONE, 2009a; HORIKOSHI e SERPONE, 2009b).

Uma breve sequência dos eventos que ocorrem no interior do dispositivo de enchimento de gás Hg/Ar (lâmpada EDL-Hg) é resumida pelas reações apresentadas na Figura 10 (KLÁN e CÍRKVA, 2008). Os elétrons livres, contidos dentro do preenchimento da lâmpada aceleram-se como resultado da energia do campo eletromagnético da radiação de micro-ondas (MW). Subsequentemente, os elétrons colidem com os átomos de Argônio (Ar), assim ionizando-os em íons Ar^+ , e liberando elétrons adicionais (CÍRKVA e RELICH, 2011).

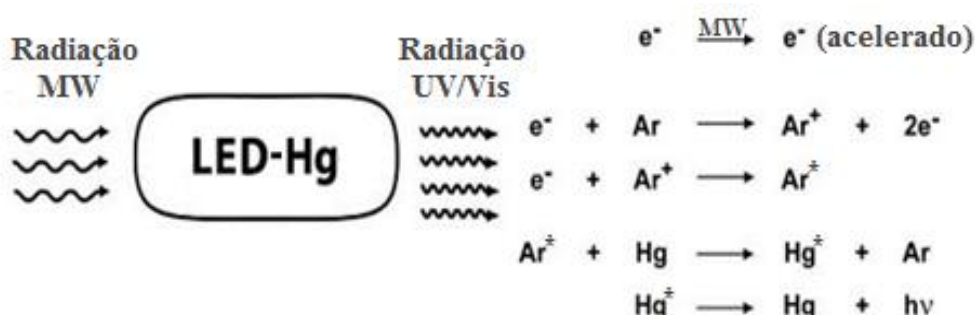


Figura 10: Mecanismo de funcionamento da lâmpada EDL-Hg.

Fonte: Adaptado de Cirkva e Relich (2011).

A repetição destes passos faz com que o número de elétrons aumente significativamente durante um curto período de tempo. Este fenômeno ficou conhecido como *efeito avalanche*. Os elétrons energéticos colidem com as partículas de átomos

pesados (argônio ou mercúrio) presentes, excitando-os de um estado fundamental para níveis de energia mais elevados. A energia de excitação é então libertada como radiação ultravioleta com características espectrais que depende da composição dos gases presentes no interior do dispositivo. Além disso, estas espécies moleculares excitadas podem emitir fótons sobre uma porção muito ampla do espectro eletromagnético, variando de raios X ao IR (CÍRKVA e RELICH, 2011).

Importante salientar que trabalhos recentes têm apresentado resultados extremamente significativos na degradação de atrazina quando se combinam diferentes materiais assistidos no micro-ondas, nos quais variações de 70% da quantidade de atrazina em relação à quantidade inicial têm sido observadas para intervalos menores do que 10 minutos de exposição à radiação (HU, CHENG e HU, 2012; TA *et al.*, 2006; ZHANQI *et al.*, 2007).

3.7. Principais Parâmetros Reacionais

Diversos parâmetros experimentais podem influenciar na eficiência da atividade fotocatalítica em processos envolvendo a degradação de contaminantes orgânicos. Tais parâmetros foram avaliados recentemente em processos de degradação de herbicidas no trabalho de Ahmed e colaboradores, 2011. Os principais fatores apontados por ele são: tipo e composição de fotocatalisador; intensidade luminosa, concentração inicial do poluente; carga de catalisador; pH do meio reacional; compostos iônicos na água; tipos de solvente; agentes oxidantes/aceptores de elétrons; modo de aplicação do catalisador; temperatura de calcinação do catalisador (AHMED *et al.*, 2011). Os parâmetros mais relevantes na eficiência dos processos fotocatalíticos serão apresentados nas seções a seguir.

3.7.1. pH da solução

Em um processo fotocatalítico, o pH é dos parâmetros operacionais mais importantes, pois afetam o desempenho do semicondutor. Eles podem prejudicar não somente a carga da superfície dos semicondutores, mas também as posições das bandas de condução e de valência durante a reação (CHONG *et al.*, 2010). Como é o caso da titânia, por exemplo, que sob condições ácidas, suas partículas tendem a aglomerar-se, reduzindo a área específica disponível e, conseqüentemente, a adsorção de fótons (AKPAN e HAMEED, 2009).

Akpan e Hameed (2009), ao estudarem a oxidação de corantes sobre a superfície do TiO₂, observaram que alterações no pH influenciavam nas espécies oxidativas. Para pH ácido as lacunas foram consideradas como espécies oxidantes, enquanto que em soluções neutras e alcalinas os radicais hidroxilas eram predominantes, sendo apontada como condição mais eficiente para o processo (AKPAN e HAMEED, 2009).

Daneshvar e colaboradores (2004), estudaram o efeito do pH na eficiência da degradação fotocatalítica do corante vermelho ácido 14 (AR 14), em uma faixa de 4 – 12,

usando suspensão aquosa de ZnO. Para este semicondutor, os melhores resultados obtidos foram aqueles em pH neutro. Em pH ácido (menor que 4) os autores observaram a formação de Zn^{2+} , oriundo da fotocorrosão do catalisador. Enquanto que em solução básica eles observaram a existência de uma maior formação de radicais hidroxilas. Contudo, o corante vermelho ácido possui em sua estrutura grupamento sulfúrico, o qual é carregado negativamente em meio alcalino, não sendo sob tal condição, adsorvido na superfície do fotocatalisador. Logo, torna-se importante conhecer as propriedades do contaminante analisado (DANESHVAR, SALARI e KHATAEE, 2004).

Diante disso, segundo Ahmed *et al.* (2011), as características físico-químicas dos compostos orgânicos presentes em efluentes aquosos também podem variar conforme o pH. Esta variação pode afetar, principalmente, a solubilidade em água destes compostos orgânicos, aumentando assim a hidrofobicidade deles em água. Entretanto, enquanto há compostos que não apresentam cargas em condições de pH neutro, outros compostos podem exibir uma ampla variação de espécies devido a especiação.

Por essa razão, é muito importante conhecer o pKa do poluente a ser degradado para definir o pH do meio aquoso. Se o valor do pH da solução for inferior ao do pKa, o composto orgânico poderá apresentar um estado neutro. No entanto, se o valor do pH do meio for superior ao pKa, o poluente orgânico poderá assumir cargas negativas, ou apresentará grupos funcionais com comportamento aniônico. Portanto, essa variação pode influenciar significativamente o comportamento da degradação fotocatalítica (AHMED *et al.*, 2011).

Devido à natureza dos semicondutores usados nas reações fotocatalíticas, qualquer alteração do pH da solução pode afetar o ponto isoelétrico ou a carga superficial dos mesmos. Sendo assim, pesquisadores utilizam o ponto de carga zero do fotocatalisador, P_{CZ} , como um parâmetro para avaliar o impacto do pH na eficiência do sistema (CHONG *et al.*, 2010).

Um outro fator influenciado diretamente pelo pH do meio é a formação de radicais hidroxilas, OH^\bullet , devido à reação entre os íons hidroxilas, OH^- , e as lacunas positivas, h^+ , presentes na superfície do catalisador. Dado que, quando o pH do meio tem valores elevados, a presença de íons hidroxila disponíveis é maior, levando a uma elevada formação dos radicais na superfície do catalisador (MATTHEWS, 1986).

Portanto, é lógico pensar que a fotocatalise seria melhorada com o aumento do pH, devido ao aumento da quantidade de radicais hidroxilas. Em contrapartida, valores de pH ácidos aumentam a atração eletrostática entre o fotocatalisador e os grupos aniônicos dos compostos orgânicos, beneficiando a reação. No entanto, é importante ressaltar que o grau de atração ou repulsão eletrostática entre a superfície carregada do fotocatalisador e os grupos iônicos da molécula do poluente pode variar com o pH da solução. O que pode acarretar em uma melhora na eficiência de degradação dos contaminantes ou a ocorrência da inibição da reação (GARZA-CAMPOS *et al.*, 2014; MATTHEWS, 1986).

3.7.2. Tipo e composição do catalisador

O desempenho de um catalisador num processo de degradação depende de uma série de características estruturais consideradas vantajosas, tais como a composição cristalina; a área específica; a distribuição do tamanho de partículas; a porosidade, a energia de *band gap*; e a densidade de hidroxila na superfície (GÁLVEZ *et al.*, 2001).

Geralmente considera-se que os radicais hidroxilas, OH•, são as espécies oxidativas dominantes nos processos fotocatalíticos. Como eles são produzidos na superfície do catalisador, espera-se que o aumento da área superficial específica ocasione maior produção destes radicais, resultando assim uma atividade fotocatalítica mais elevada. Isso realmente acontece, entretanto só até um valor limite, sugerindo que há uma área superficial específica ótima, que resulta numa remoção de orgânicos máxima. Além disso, o aumento na porosidade de TiO₂ pode ocasionar limitações de difusão para radicais OH• ou substrato orgânico (VOHRA e DAVIS, 1993).

Existe uma variedade de fotocatalisadores disponíveis comercialmente. Dentre eles tem-se o fotocatalisador de TiO₂ Degussa P25, que ganha destaque frente aos demais por ser amplamente aplicado na maioria das condições experimentais. Deste modo, tornou-se um padrão de comparação para os pesquisadores, quando se desenvolve novos catalisadores. Em contrapartida, outras marcas de TiO₂ comerciais também têm sido estudadas, como é o caso de Hombikat UV100, PC500 e Travancore Titanium Products (TTP, Índia) (BAHNEMANN, MUNEEER e HAQUE, 2007; CARABINA, DROGUI e ROBERT, 2015; EGERTON, PURNAMA e MATTINSON, 2011; KIRCHNEROVA *et al.*, 2005; SINGH e MUNEEER, 2004).

Um dos diferenciais do TiO₂ Degussa P25 é a sua composição cristalina. De acordo com Singh e colaboradores (2007), o P25 contém 75 % anatase e 25 % rutilo. Sua área específica (BET) é de 50 m²/g e o tamanho da partícula primário é de 20 nm. Enquanto que o Hombikat UV100 consiste em 100% de anatase pura com área específica de 250 m²/g, e com um tamanho de partícula primário de 5 nm. O PC500 é outro fotocatalisador que apresenta 100 % de anatase, com área BET de 287 m²/g e tamanho de partícula primário de 5 a 10 nm. O TiO₂ fornecido pela marca TTP tem uma área específica de 9,82 m²/g sendo que sua composição não é fornecida pela empresa (SINGH *et al.*, 2007).

Estudos comprovaram que as taxas de degradação obtidas com o fotocatalisador Degussa P25 foram superiores se comparadas às de outros fotocatalisadores (AHMED *et al.*, 2011; BAHNEMANN, MUNEEER e HAQUE, 2007; CARABINA, DROGUI e ROBERT, 2015; SINGH *et al.*, 2007; SINGH e MUNEEER, 2004). Segundo Ahmed *et al.* (2011), a ordem de eficiência desses fotocatalisadores comerciais na degradação fotocatalítica em vários pesticidas e herbicidas foi a seguinte: P25 > Hombikat > PC500 > TTP.

De acordo com a literatura, estas diferenças na eficiência da reação fotocatalítica geralmente são relacionadas com as variações dos valores de área específica, densidade de grupos hidroxilas, e as impurezas contidas na superfície do catalisador. Posto que estes

fatores influenciam no comportamento adsorptivo do contaminante e/ou moléculas intermediárias. Além disso, eles podem afetar a taxa de recombinação dos pares elétrons/lacuna (RAHMAN, MUNEEER e E BAHNEMANN, 2003; DAR *et al.*, 2011; MIR *et al.*, 2012; HENDERSON, 2011; WANG, 2000).

O estudo feito por Feltrin e colaboradores (2013) menciona que a utilização do TiO₂ comercial, na maioria das vezes, se torna uma opção mais viável economicamente, e muito mais prática. Haja vista que a síntese da titânia em laboratório depende de um longo período de processamento, e também de precursores com custos elevados, encarecendo assim o processo. Sem contar que algumas marcas de TiO₂ comerciais resultam em reações tão eficientes quanto os sintetizados (FELTRIN *et al.*, 2013).

3.7.3. Massa de catalisador

A velocidade inicial de reação é diretamente proporcional à *massa de catalisador* até um determinado valor. A partir deste ponto esta proporcionalidade passa a ser relacionada com a geometria e as condições de operação do reator (MALATO *et al.*, 2009; CHONG *et al.*, 2010). Para Gogate e Pandit (2004), a massa ótima de catalisador está relacionada com a composição do efluente e sua concentração na solução reacional.

Assim, no que concerne à fotocatalise heterogênea, a quantidade limitante de catalisador corresponde àquela em que toda a superfície exposta das partículas está sendo totalmente iluminada. Contudo, quando a massa de catalisador se torna excessiva, há encobrimento da superfície fotossensível, não havendo absorção eficiente dos fótons (HERRMANN, 2005). A Figura 11 apresenta o comportamento encontrado por Herrmann (2005) ao estudar a influência da massa de catalisador na velocidade de reação.

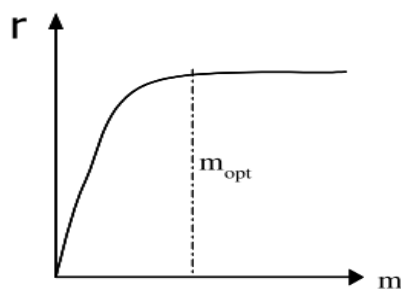


Figura 11: Influência da massa de catalisador na velocidade da reação fotocatalítica.

Fonte: Herrmann (2005).

Chong e colaboradores (2010) mencionam ainda que quando se adiciona uma quantidade de catalisador acima do valor de massa ótima, ocorre um estado de turbidez elevado. Acarretando assim uma diminuição considerável da quantidade de fótons absorvidos. Este ponto ótimo os autores chamam de *nível de saturação*. Este efeito causado pelo excesso de partículas de fotocatalisador é considerado como um efeito de blindagem de luz, ou seja, há uma redução na eficiência fotocatalítica. Uma

recomendação geral entre os pesquisadores em fotocatalise heterogênea é a operação com carga de fotocatalisador abaixo do nível de saturação, assegurando a eficiência de absorção de fótons (CHONG *et al.*, 2010).

O efeito da concentração de ZnO na fotodegradação de AR 14, foi analisado por Daneshvar e colaboradores (2004), e os resultados obtidos estão de acordo com Herrmann (2005), cujos experimentos mostraram que houve aumento na eficiência fotocatalítica até a concentração de 160 ppm de catalisador. Com a subsequente elevação desta, verificou-se comportamento contrário.

Conforme os autores Herrmann (2005) e Daneshvar *et al.* (2004), à medida que há um aumento na massa de catalisador introduzida no sistema reacional, há também um aumento na superfície ativa, até que a solução em suspensão apresente turbidez capaz de minimizar a penetração de luz UV, assim sendo o volume de suspensão fotoativa diminui.

Ademais, especificamente para o ZnO, quando presente em solução em altas concentrações, observa-se a aglomeração do semicondutor o que reduz a área superficial específica do catalisador, tanto para absorção de luz quanto de substrato, restringindo a eficiência fotocatalítica (LEE *et al.*, 2016).

3.8. *Mecanismo da fotocatalise heterogênea*

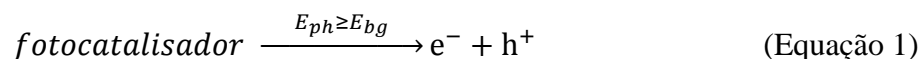
O mecanismo do processo fotocatalítico de oxirredução indireta para a degradação de compostos orgânicos dispersos em água, juntamente com substâncias semicondutoras, envolve múltiplas etapas (SHAN, GHAZI e RASHID, 2010). O livro de De Lasa, Serrano e Salaices (2005) descreve, detalhadamente, o mecanismo deste processo fotocatalítico em duas etapas, sendo elas a etapa de iniciação e a de reação fotocatalítica propriamente dita.

Os autores afirmam ainda que três componentes devem estar presentes para que a reação fotocatalítica ocorra, seriam eles: o fóton emitido (num comprimento de onda apropriado), a superfície de um catalisador (geralmente um semicondutor) e um agente oxidante forte (na maior parte dos casos, o oxigênio) (DE LASA, SERRANO e SALAICES, 2005). Desta forma, toda a explicação destes mecanismos foi realizada a partir do trabalho desses pesquisadores, nas etapas descritas por eles apresentadas nas seções a seguir.

3.8.1. Etapa de iniciação

O processo fotocatalítico é iniciado quando um fóton de energia (E_{ph}) igual ou maior à energia de *band gap* (E_{bg}) do fotocatalisador atinge a superfície deste resultando em uma excitação eletrônica. E_{bg} é definida como a diferença entre as energias da BV cheia e da BC vazia, e geralmente é da ordem de poucos elétrons-Volts. Esta excitação eletrônica resulta na geração de elétrons com energias altas na banda de condução (E_{bc}) e

de lacunas positivas na banda de valência do fotocatalisador (E_{bv}), conforme apresentado na Equação 1.



A reação fotocatalítica prossegue via uma série de eventos, seguindo a etapa de iniciação, em que ocorre a formação do par fotoelétron/lacuna positiva. Este processo leva à utilização de ambos portadores de carga, o fotoelétron, e^{-} , realizando processos de redução enquanto que a lacuna positiva, h^{+} , causando reações de oxidação. O fotoelétron pode ainda formar ânions superóxidos e peróxidos de hidrogênio.

Porém, há processo reverso que ocorre, o reverso da equação 1, também chamado de etapa de recombinação. Este processo resulta em uma ineficiência e gasto de energia que é fornecida pelos fótons. A etapa de recombinação pode ser considerada um dos fatores limitantes da reação fotocatalítica. Todo esforço para prevenir a recombinação irá melhorar a eficiência do processo fotocatalítico e auxiliará a aplicação desta técnica no tratamento de água e ar em escala industrial.

3.8.2. Reação fotocatalítica

Esta etapa do mecanismo pode ser representada a partir de várias reações (HOFFMANN *et al.*, 1995). E para representar tais reações, será utilizado o fotocatalisador TiO_2 como exemplo nas equações apresentadas a seguir. Desta forma a partícula fotoexcitada de TiO_2 gera um par elétron-lacuna, conforme a equação 2.



Ocorre a transferência de um elétron para o substrato adsorvido RX_{ad} (Equação 3), da água adsorvida (Equação 4) ou íon hidroxila adsorvido OH_{ad} (Equação 5), para a lacuna positiva h^{+} .



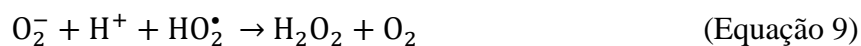
A terceira etapa é de grande importância, principalmente por causa da alta concentração de OH^{-} , devido à auto dissociação da água em íons (Equação 6).



O oxigênio molecular age como um aceptor de elétrons na reação de transferência de elétrons (Equação 7).



Os ânions superóxidos, O_2^{-} formados podem subsequentemente envolver-se nas seguintes reações:



A fotocorrosão do peróxido de hidrogênio fornece mais radicais hidroxila livres para o meio (OH^\bullet).



Finalmente, os radicais OH^\bullet oxidam poluentes RX_{ad} que estão adsorvidos na superfície das partículas de TiO_2 (Equação 10). Os radicais OH^\bullet , conforme a equação 11, são altamente reativos e atacam as moléculas poluentes, causando uma degradação até ácidos minerais, dióxido de carbono e água (AL-EKABI e SERPONE, 1993).



CAPÍTULO 4

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 *Preparação dos catalisadores suportados*

Para a síntese dos catalisadores suportados, preparados pelo método da impregnação úmida com excesso de solvente, foram utilizados como precursores o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO) comerciais, fornecidos pela Synth e Dinâmica, respectivamente.

4.1.1 *Metodologia de impregnação com excesso de solvente*

Os catalisadores à base de dióxido de titânio contendo diferentes cargas de óxido de zinco foram sintetizados pelo método da impregnação úmida com excesso de solvente. Tal método foi inspirado do trabalho de Santos (1999). Basicamente, a metodologia utilizada consistiu em misturar o TiO_2 com água desionizada, e na mistura resultante, sob lenta agitação, adicionar o óxido de zinco, também previamente dissolvido em água desionizada, na quantidade necessária para preparar o material na composição desejada (5, 8, 10 e 15% em massa de zinco).

Em seguida, a solução foi mantida sob agitação constante por 12 horas, tempo necessário para ocorrer a impregnação do ZnO na superfície do TiO_2 . O excesso de solvente contido nesta solução foi eliminado por evaporação a vácuo por meio de rota- evaporador mantido em 45 rpm de rotação, e 80 °C de temperatura. Logo após este processo, o material resultante foi condicionado à secagem em estufa a 100 °C por 12 horas, com o intuito de eliminar todo o solvente que restou.

4.1.2 *Calcinação dos catalisadores*

Após secagem em estufa, tanto os óxidos comerciais puros (TiO_2 e ZnO), quanto os catalisadores sintetizados foram submetidos à calcinação em mufla, sob atmosfera oxidante (ar). Este tratamento térmico foi conduzido por uma rampa de aquecimento até atingir 400 °C. A escolha desta temperatura máxima foi determinada pelas análises de TGA, que serão descritas no item 4.2.1, cujos resultados estão apresentados no item 5.1.1. A rampa de aquecimento consistiu na seguinte programação: aquecimento da temperatura ambiente até 100 °C a uma taxa de 8 °C/min, permanecendo a 100 °C por 1 hora; aquecimento de 100 °C até 200 °C sob uma taxa de 3 °C/min, mantendo nela por 1 hora; aquecimento de 200 °C até 300 °C sob mesma velocidade de 3 °C/min, continuando a 300 °C por mais 1 hora; e finalmente, aquecimento de 300 °C até 400 °C sob a mesma velocidade de 3 °C/min, mantendo em 400 °C por 4 horas.

4.2 *Caracterização dos catalisadores*

Catalisadores são materiais complexos, assim faz-se necessário relacionar o processo catalítico às propriedades destes compostos. Neste contexto, a caracterização dos mesmos é fundamental, pois permite explicar algumas das principais propriedades dos catalisadores, tais como atividade, seletividade e estabilidade. Desta forma, todos os catalisadores suportados, preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, calcinados e não calcinados, bem como os óxidos comerciais puros, também calcinados e não calcinados, foram caracterizados por: análises termogravimétricas (TGA); calorimetria exploratória diferencial (DSC); medidas de adsorção-dessorção de N₂ (determinação da área específica ou área B.E.T, diâmetro médio e volume específico de poros e isothermas de adsorção); difração de raios X (DRX); microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia com energia dispersiva de raios X (EDX); espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR); ponto de carga zero e espectroscopia fotoacústica, descritas a seguir.

4.2.1. *Análises térmicas (TGA/DSC)*

De acordo com Mackenzie (1979) e a Confederação Internacional de Análise Térmica (do inglês International Confederation for Thermal Analysis- ICTA), análise térmica pode ser definida como: “Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura” (MACKENZIE, 1979; IONASHIRO e GIOLITO, 2005). Haines (1995) menciona em seu livro que o efeito do calor sobre materiais catalíticos acarreta em alterações químicas – como reações de desidratação e oxidação – e físicas – por exemplo, perda de massa, reorganização dos cristais e alterações de cristalinidade – sendo utilizadas também para determinar a estabilidade térmica destes materiais.

Desta forma, as análises térmicas (TGA e DSC) são técnicas de caracterização nas quais a variação de massa de uma dada amostra é acompanhada em função da temperatura à qual está submetida, em condição de atmosfera controlada. Uma das aplicações da técnica termogravimétrica (TGA) é determinar por meio da obtenção dos perfis, as condições do processo de calcinação, que é a decomposição térmica dos sais metálicos presentes nos catalisadores preparados, acompanhada da retirada de contaminantes orgânicos e compostos não redutíveis. Por sua vez, uma das aplicações da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) consiste em determinar, por meio dos perfis, os efeitos do calor associados às diferentes reações que ocorrem com o aumento da temperatura (IONASHIRO e GIOLITO, 2005; HAINES, 1995).

Em virtude disso, no presente trabalho realizou-se análises termogravimétricas (TGA) dos catalisadores comerciais e suportados, logo após a etapa de secagem, no equipamento Analisador Termogravimétrico Shimadzu modelo TGA-50M e Microbalança Analítica Mettler Toledo modelo MX5, a fim de determinar a melhor

temperatura de calcinação. Além disso, realizaram-se análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) no mesmo equipamento, com a finalidade de identificar a energia envolvida no processo com o aumento da temperatura.

A massa de sólido utilizada nas análises foi de cerca de 10 mg, e logo após a pesagem foi colocada em cadinho de alumínio. Para as análises termogravimétricas utilizou-se uma faixa de temperatura entre a temperatura ambiente e 1000 °C. Enquanto que as análises de DSC foram realizadas na faixa de temperatura entre a temperatura ambiente e 500 °C. Em ambas técnicas foram empregadas a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min para todos os experimentos e a vazão volumétrica de gás nitrogênio (N₂) para o tratamento foi mantida em 50 mL/min.

4.2.2. Medidas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (N₂)

De acordo com o livro de Anderson e Boudart, (1984), o desempenho e a eficiência de um catalisador em grande parte relacionam-se com as características físicas e a geometria dos sítios ativos, isto porque o número, a forma e o tamanho dos poros afetam a extensão da área específica acessível do catalisador. A obtenção das isotermas de adsorção, da área específica, do volume específico e do diâmetro médio de poros é muito importante, pois estes parâmetros estão relacionados com a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos da superfície do catalisador (ANDERSON e BOUDART, 1984).

Desta forma, no presente trabalho as medidas de adsorção-dessorção de N₂ foram realizadas em um equipamento NOVA 1000 series da QUANTACHROME (DEQ/UEM), e analisadas no programa NovaWin versão 10.01, por meio das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (White Martins; 99,996%) a 77 K, para todos os catalisadores. A análise textural completa dos materiais (isotermas de adsorção/dessorção, área BET, volume e diâmetro médio de poros) foi realizada tanto para as amostras não calcinadas quanto para as calcinadas a 400 °C. Estas amostras foram previamente tratadas (ativadas) a 200 °C sob vácuo por 5 horas, com o propósito de eliminar água adsorvida e possíveis condensados existentes nos poros dos sólidos.

A área específica das amostras foi determinada pelo método BET, proposto por Brunauer, Emmett e Teller (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938), utilizando os dados de adsorção do N₂ entre $0,05 < P/P_0 < 0,3$. O volume e o diâmetro médio de poros foram calculados com base na área BET e nas propriedades do adsorbato utilizado na adsorção física. Por sua vez, o formato das isotermas de adsorção e tipos de histereses é função da porosidade do sólido. As isotermas de adsorção podem ser classificadas em seis tipos característicos, como apresentados na Figura 12 (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989, ROUQUEROL *et al.*, 2014), a saber:

- a. Tipo I: é observada em sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando a pressão relativa (P/P_0) tende a 1 e depende do volume de poros. A isoterma do tipo I é frequentemente chamada do tipo Langmuir.

- b. Tipo II: são características de sólidos não porosos ou macroporosos, que possuem alta energia de adsorção. A isoterma do tipo II é a mais empregada, a teoria de adsorção em multicamadas de *Brunauer, Emmette Teller* (BET) foi desenvolvida para esse tipo de adsorção. Essa isoterma indica o processo de adsorção em multicamadas, sugerindo a presença de superfície não porosa ou macroporosa, como já mencionado.
- c. Tipo III: é característica de materiais não porosos ou macroporosos, que possuem forças de adsorção relativamente fracas.
- d. Tipo IV: é encontrada em grande parte dos materiais porosos. Ela é característica de materiais mesoporosos que possuem alta energia de adsorção. Para baixos valores de P/P_0 é similar à do tipo II, mas a adsorção aumenta significativamente para valores mais elevados de P/P_0 , em que ocorre o fenômeno da condensação capilar caracterizada pela histerese, que é a não sobreposição da seção da adsorção e da dessorção.
- e. Tipo V: A isoterma é inicialmente convexa para o eixo P/P_0 e também se estabiliza em altas pressões relativas. Como no caso da isoterma Tipo III, isto é indicativo de interações fracas entre adsorvente-adsorvato, só que neste caso está relacionado a sólidos microporosos ou mesoporosos. Uma isoterma Tipo V geralmente exibe um ciclo de histerese que está associado ao preenchimento e ao esvaziamento dos poros. Essas isotermas são relativamente raras.
- f. Tipo VI: ocorrem em superfícies uniformes e não porosas, além de representarem uma adsorção camada a camada (representada pela altura de cada degrau).

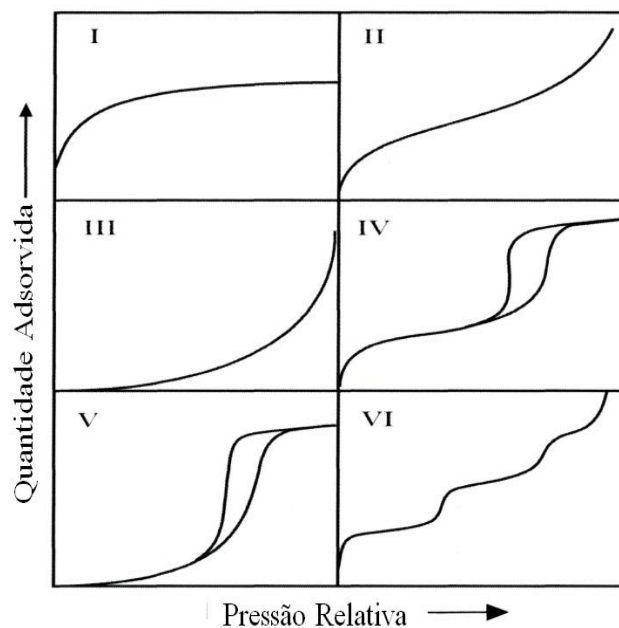


Figura 12: Esquema dos seis tipos de isotermas de adsorção classificadas pela IUPAC.

Fonte: Figueiredo e Ribeiro (1989).

O fenômeno da histerese pode ser explicado pela presença de capilares, e é utilizado para a avaliação da distribuição do tamanho dos poros. Seguindo a curva de dessorção, a pressão é reduzida a partir do valor de saturação, mas as moléculas de gás condensadas nas cavidades capilares dos adsorventes não evaporam tão facilmente como as do líquido livre.

De fato, Gregg e Sing (1982) mencionam em seu livro que o fenômeno de histerese associado à condensação nos poros é atribuído à pressão capilar que impede o gás condensado dentro dos poros de se dessorver à mesma pressão em que ocorreu a adsorção, necessitando para isso uma menor pressão para a dessorção (GREGG e SING, 1982). Da mesma forma que existe uma classificação para o tipo de isotermas visto na Figura 12, há também uma classificação, segundo a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), para o tipo de histerese como mostra a Figura 13.

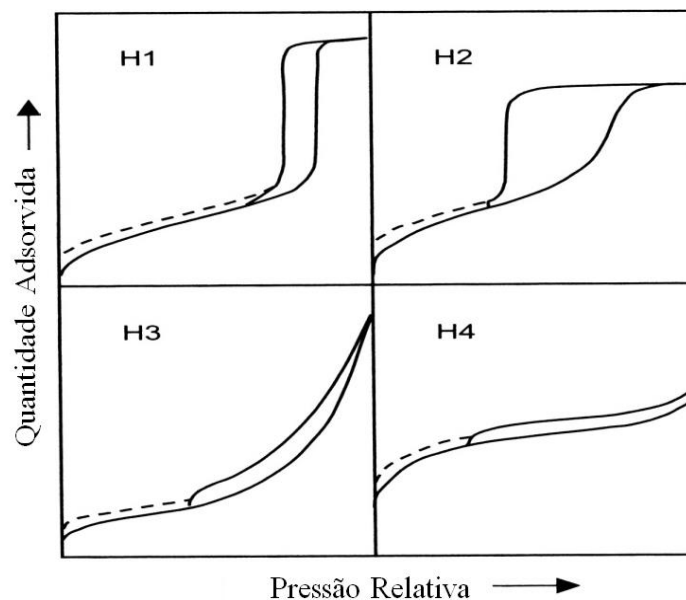


Figura 13: Tipos de histerese segundo a classificação da IUPAC.

Fonte: Figueiredo e Ribeiro (1989).

Cada tipo de histerese está relacionado à forma do poro envolvido. Segundo Alothman (2012, apud FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989), a histerese tipo H1 está frequentemente associada à presença de poros regulares, sem canais interligando-os. Assim é aceitável usar um modelo de poros cilíndricos, bem definidos ou aglomerados de esferas aproximadamente uniformes. A do tipo H2 é atribuída a materiais que são frequentemente desordenados, que apresentam poros com seções largas e estreitas (não regulares) e com possível interconexão entre canais.

Os materiais que dão origem à histerese H3 têm poros em forma de fenda entre placas paralelas para isotermas do tipo II. Estas isotermas que revelam o tipo H3 não apresentam qualquer adsorção limitante a P/P_0 elevado, o que é observado com agregados não rígidos de partículas semelhantes a placas. A curva de dessorção da histerese H3

contém um declive associado a uma força no circuito de histerese, devido ao chamado efeito de resistência à tração. Este fenômeno ocorre talvez para o nitrogênio a 77 K na faixa de pressão relativa de 0,4 a 0,45. Por fim, a histerese do tipo H4 também é frequentemente associada com poros do tipo fenda, porém estreitos, com uma isoterma de adsorção parecida com a do tipo I. O autor afirma ainda que as curvas tracejadas nos ciclos de histerese refletem o fenômeno de condensação capilar em baixa pressão que pode estar associada com a alteração no volume do adsorvente (ALOTHMAN, 2012).

4.2.3. Difração de raios X

A difração de raios X pode ser definida como um processo de disseminação de radiações eletromagnéticas por meio de um arranjo de centros de espalhamento liberados periodicamente, separados entre si por distâncias de mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. De acordo com Moreira (2015) esta análise é uma das principais técnicas de caracterização de materiais sólidos na determinação de fases cristalinas (MOREIRA, 2015).

Os trabalhos de Ferrari-Lima (2013) e Albers *et al.* (2002) afirmam ser possível estudar microestrutura de materiais cristalinos por meio da análise de difratometria de raios X (DRX), uma vez que grande parte dos materiais sólidos apresentam átomos ordenados por planos cristalinos. Quando se incide um feixe de raios X em um cristal, há uma interação com os átomos presentes no material, originando o processo de difração que ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 12), a qual estabelece relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram:

$$n\lambda = 2 d(\sin \theta) \quad (\text{Equação 12})$$

Em que:

- n – número de interferências positivas, comumente considerado igual à unidade;
- λ – comprimento de onda dos raios X;
- d – distância interplanar ou reticular no plano hkl (índice de Miller);
- θ – ângulo de Bragg, que representa a direção na qual se observa a difração.

Além disso, estudos apontam algumas vantagens de se usar esta técnica, dentre elas destacam-se a rapidez do método, sua simplicidade, confiabilidade dos resultados (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura e análise quantitativa das fases (MOREIRA, 2015; FERRARI-LIMA, 2013; ALBERS *et al.*, 2002).

Neste trabalho, os difratogramas referentes tanto aos catalisadores suportados, preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, quanto aos óxidos comerciais puros, calcinados e não calcinados, foram obtidos em um Difratômetro de Raios X, D8 Advance da Bruker, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, (V= 40KV, I= 35 mA). Os parâmetros utilizados foram: ângulo (2θ) entre 29 e 70°; passo de 0,01°; velocidade de

0,28°/min. Os dados foram analisados com o programa X'Pert HighScore. O resultado obtido foi então comparado com o banco de dados JCPDS (1995).

4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia energia dispersiva de raios X (EDX)

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento que permite a observação de amostras sólidas com um aumento da ordem de centenas de milhares de vezes. Seu princípio de funcionamento é análogo ao de um microscópio óptico tradicional, porém substituindo a luz e as lentes de vidro por um feixe de elétrons e lentes eletromagnéticas. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons.

As micrografias por MEV consistem em utilizar um feixe de elétrons de modo a explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas, e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

Os sinais de maior interesse para a formação das micrografias são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que os feixes dos elétrons realizam a varredura na amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem informações de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagens característica de variação de composição (MALISKA, 2003).

A análise realizada por meio destes elétrons secundários, durante o processo de leitura da microscopia eletrônica de varredura, é conhecida como espectroscopia energia dispersiva de raios X (EDX). Tal análise é uma ferramenta muito importante do MEV para a caracterização de materiais metálicos e semicondutores, pois permite ao pesquisador identificar a composição de sua amostra, mesmo que qualitativamente, em pontos específicos da imagem (CRUZ *et al.*, 2006).

As análises de MEV e EDX foram realizadas para determinar a morfologia e a composição semi-qualitativa dos materiais sintetizados, bem como dos óxidos puros comerciais, calcinados e não calcinados. Para recobrimento das amostras usou-se um equipamento de recobrimento metálico Sputter Coater Emitech, modelo K450, e, a espessura de camada de ouro foi estimada em 200 Å. Para as micrografias utilizou-se microscópio eletrônico de varredura com detector de energia dispersiva de raios X Leo Electron Microscopy, modelo MEV Leo 440i e modelo EDS 6070. Para os espectros de raios X a tensão de aceleração foi de 20 kV e corrente de feixe igual a 700 pA.

4.2.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformadas de Fourier (FT-IR)

Por meio da análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FT-IR) é possível analisar as interações superficiais das moléculas. De acordo com o trabalho de Leite (2008) as interações superficiais, quando submetidas a uma determinada frequência na região do infravermelho absorvem energia que é capaz de ocasionar vibrações das ligações químicas das mesmas, cada tipo de ligação química absorve uma frequência específica de radiação infravermelha. Normalmente o procedimento instrumental desta análise é composto pelas seguintes etapas (LEITE, 2008):

1. Energia infravermelha é emitida de uma fonte, passa por uma abertura que tem por finalidade controlar a quantidade de energia inserida sobre a amostra;
2. O feixe passa pelo interferômetro de Michelson – consiste de um conjunto de espelhos, um dos quais é móvel. A movimentação do espelho bloqueia e transmite cada comprimento de onda do feixe incidente, de modo que a cada instante, o feixe que sai do interferômetro possui um espectro diferente;
3. A amostra é atingida pelo feixe primário, as frequências características de energia da amostra são absorvidas;
4. O feixe passa para o detector para medição final;
5. O sinal obtido pelo detector é enviado para o computador. Por meio da transformada de Fourier, o computador extrai as frequências individuais que foram absorvidas, e registra por meio de um gráfico o espectro no infravermelho.

Segundo o livro de Paiva *et al.* (2014) para determinar o espectro de absorção no infravermelho de um composto, deve-se preparar uma “célula” com a amostra. Para tanto, há três modos de preparar materiais sólidos para análise FT-IR. A primeira envolve a mistura de finas partículas da amostra com KBr. A vantagem do uso desta substância juntamente com a amostra está no fato de ser transparente ao espectro infravermelho, permitindo assim varredura na faixa espectral de 4000-400 cm^{-1} .

A única desvantagem de se utilizar o KBr está na sua propriedade higroscópica, dificultando este preparo da mistura. Antes de colocar esta mistura ao equipamento, ela é submetida à alta pressão formando uma pastilha, tornando-a mais uniforme. O segundo método, Nujol, envolve a formação de uma suspensão da amostra com óleo mineral (Nujol), o terceiro envolve o mesmo princípio descrito anteriormente, mas utilizando-se solvente, normalmente tetracloreto de carbono (CCl_4), a desvantagem destas técnicas é que os solventes absorvem algumas faixas espectrais, encobrendo estas quando presentes na amostra (PAIVA *et al.*, 2014).

Portanto, com o propósito de investigar a configuração dos grupos funcionais presentes na superfície dos catalisadores, tanto dos comerciais como dos suportados, foram realizadas as medidas de transmitância no infravermelho (FTIR) por meio do Espectrômetro Bruker, resolução 4 cm^{-1} ; 128 scans; faixa espectral 400-4000 cm^{-1} . As

amostras de catalisadores foram misturadas com KBr e empastilhadas sob alta pressão para posterior análise sob atmosfera controlada.

4.2.6. Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ), também denominado de ponto de carga nula é uma condição em que a carga da superfície do catalisador é zero ou neutra, à medida que se tem o pH do meio igual ao ponto de carga nula. Sendo assim, a determinação do pH_{PCZ} permite prever o comportamento da distribuição de cargas na superfície catalítica em solução. Contudo quando isso acontece a interação entre as partículas do semicondutor e do poluente orgânico são mínimas, devido à ausência eletrostática (DANESHVAR, SALARI e KHATAEE, 2004).

No entanto, quando o pH tem valor menor que o PCZ, a superfície do fotocatalisador fica carregada positivamente, e exerce uma atração eletrostática nos compostos carregados negativamente (PISCOPO, ROBERT e WEBER, 2001). Conforme apontado por Xu *et al.* (2013), esse tipo de atração polar entre o fotocatalisador e as cargas aniônicas de compostos orgânicos pode intensificar a adsorção dos compostos até os sítios fotoativados, levando assim à subseqüente reação fotocatalítica.

Tal fenômeno é relevante quanto se tem um meio contendo baixa concentração de compostos aniônicos, pois há uma aceleração da adsorção, e conseqüentemente, uma maior atividade fotocatalítica (XU *et al.*, 2013). Bem como, quando o pH da solução possui valor maior que o P_{CZ} , a superfície do fotocatalisador será carregada negativamente, causando repulsão nos compostos aniônicos presentes na água e fazendo com que a taxa de reação diminua (PISCOPO, ROBERT e WEBER, 2001).

A determinação do PCZ, ou ainda chamado de ponto de carga nula, foi realizada por meio do método denominado como “experimento dos 11 pontos”. O procedimento consiste em se fazer uma mistura de 50mg do adsorvente em 50 mL de solução aquosa em 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol/L, e medir o pH após 24 h de equilíbrio. Fazendo-se o gráfico de pH final em função do pH inicial, o PCZ corresponderá à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão (GUILARDUCI *et al.*, 2006; REGALBUTO e ROBLES, 2004).

4.2.7. Espectroscopia Fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica é uma técnica que combina calorimetria e espectroscopia, detectando a absorção de luz por meio do som. Teoricamente pode ser aplicada a materiais em qualquer estado de agregação (sólido, líquido ou gás). Além disso, é considerada uma técnica não destrutiva, ou seja, após análise a amostra pode ser retirada da célula e utilizada (SMITH, 2011; ANDERSON e PRATT, 1985).

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 (geralmente feita de KBr) transparente à radiação infravermelha. Esta etapa 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 (SMITH, 2011).

A vibração mecânica é ocasionada devido à expansão e contração da amostra e também da camada de gás, resultando em um ruído. Este ruído é detectado por um microfone, transformando som em um sinal elétrico. Tal sinal é enviado a um amplificador, e em seguida enviado ao computador para ser processado e analisado. A partir do espectro obtido obtém-se a energia de *band gap* do material (SMITH, 2011; FERRARI-LIMA, 2013).

A espectroscopia fotoacústica, neste trabalho, foi utilizada para determinar a energia mínima de excitação dos elétrons da banda de condução para a banda de valência, que corresponde à energia de *band gap*. As condições de análise foram: 0,2 g de amostra, frequência de 23 Hz, tempo de amostragem de 300 ms com 3 médias e tempo de espera de 1 s por medida, fenda de 3,16, filtro BP/F/2F e ganho de 12.

4.3 *Ensaio Experimentais*

4.3.1. Preparo da solução estoque de atrazina, efluente sintético e soluções para correção de pH

A solução estoque foi preparada com a diluição da atrazina, fornecida pela Sigma Aldrich, em metanol grau HPLC, fornecido pela J.T Baker. A concentração resultante desta diluição para a atrazina foi de aproximadamente 1000 mg/L. A partir da solução estoque de atrazina foi preparada uma solução sintética de 5 mg/L em água ultrapura para os testes reacionais, denominada de efluente sintético.

Por sua vez, os reagentes empregados para correção de pH foram o hidróxido de sódio (NaOH) e o ácido fórmico, fornecidos pela Vetec e pela Sigma Aldrich, respectivamente. A concentração das soluções aquosas de NaOH e de ácido fórmico, utilizadas para os estudos de influência do pH nos processos fotolíticos e fotocatalíticos, foi de $25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Todas as soluções utilizadas foram preparadas a partir de reagentes de pureza analítica e água ultrapura com resistividade mínima de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ obtida em sistema Milli-Q plus (Millipore Gradient A10).

4.3.2. Testes de adsorção

Antes das reações de degradação fotolíticas e fotocatalíticas propriamente ditas, foram realizados ensaios em reator batelada na ausência de luz UV, para verificar se ocorria a adsorção do herbicida atrazina na superfície dos óxidos comerciais puros (TiO_2

e ZnO), bem como na superfície dos catalisadores sintetizados, calcinados e não calcinados. Para tanto, uma quantidade de 20 mg de catalisador foi adicionada em 200 ml de solução sintética aquosa, contendo 5 mg/L de atrazina.

Os ensaios foram sob pH natural da solução, isto é, não houve ajuste do pH, temperatura e pressão ambientes. A solução aquosa contendo atrazina e o catalisador ficou sob agitação constante em um Shaker da marca Quimis durante 3 horas para avaliar o decréscimo da concentração do herbicida. No decorrer deste processo de adsorção, alíquotas de 3 mL da solução foram coletadas em intervalos regulares (0, 15, 30, 60, 120 e 180 minutos) e filtradas com membrana Millipore 0,22 µm para retirada dos catalisadores, com o propósito de realizar o acompanhamento cinético da reação.

4.3.3. *Ensaio Fotolítico e Fotocatalítico*

Os experimentos de degradação da atrazina foram submetidos a diferentes processos empregando variados tipos de radiações eletromagnéticas, a saber: ultravioleta (UV), micro-ondas (MW), e associação da radiação micro-ondas com radiação ultravioleta (MW-UV). Tais experimentos foram realizados em duas unidades experimentais distintas. A primeira localizada no Laboratório de Monitoramento Ambiental da Universidade Federal de Alfenas, denominada de Unidade Experimental I, e a segunda no Laboratório de Catálise da Universidade Estadual de Maringá, denominada de Unidade Experimental II, descritas a seguir.

4.3.3.1. *Unidade Experimental I – Reações sob radiação MW-UV e MW*

O Laboratório de monitoramento ambiental da Universidade Federal de Alfenas (Unifal) faz parte do grupo de pesquisa de Fotoquímica e Oxidação Avançada, localizada no campus de Poços de Caldas-MG. Este grupo tem por objetivo realizar pesquisas sobre os diversos processos oxidativos avançados para aplicação em tratamento de águas residuais contaminadas, com o propósito de provocar a mineralização destes compostos. Eles têm especial interesse no estudo de degradação de águas contaminadas com herbicidas e fármacos, uma vez que estes poluentes têm se mostrado resistentes aos processos tradicionais de tratamento.

No laboratório desta universidade existem unidades fotolíticas e fotocatalíticas envolvendo diferentes radiações, dentre elas têm-se a radiação de micro-ondas, a ultravioleta, e a de ultrassom. Além disso, os pesquisadores deste laboratório também trabalham com a combinação dos processos oxidativos através da associação destas radiações, a fim de otimizar ainda mais as reações. Em virtude disso, a metodologia do presente trabalho consiste em avaliar a degradação da atrazina (5 mg/L) presente em solução aquosa empregando a radiação micro-ondas (MW) e as radiações micro-ondas e ultravioleta associadas (MW-UV).

Estudos fotolíticos e fotocatalíticos somente na região micro-ondas (MW) foram executados em diferentes tempos (120 e 240 segundos) no equipamento MARS 6, um

forno micro-ondas laboratorial clássico (CEM Corporation, Matthews, NC, EUA), mostrado na Figura 14a, com 220V de tensão, de 60Hz com frequência de micro-ondas de 2.450 MHz, e com potência variável, de 20 a 1.500 Watts. Acoplado a este equipamento encontra-se um suporte com capacidade para 40 recipientes (porta amostras). Estes recipientes podem ser fechados durante a radiação para evitar possível evaporação de solução, conforme mostrado da Figura 14b. Além disso, este suporte apresenta um encaixe próprio no interior do forno micro-ondas e, por essa razão, é mantido sob rotação para melhor distribuição da radiação.

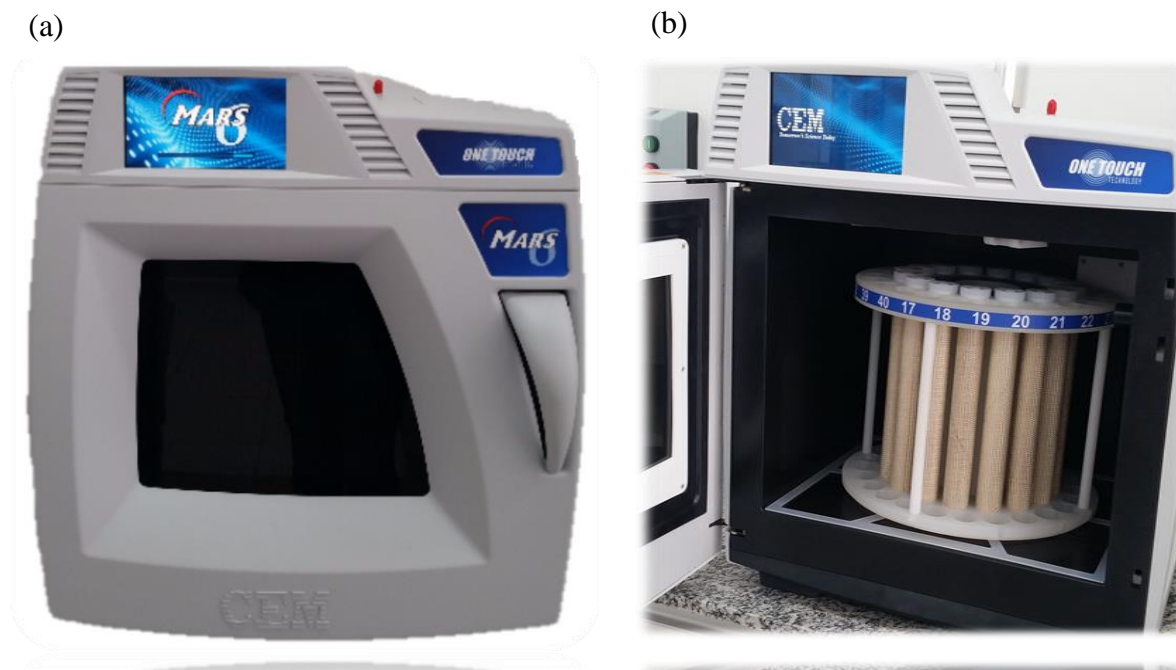


Figura 14: a) Aparelho micro-ondas MARS 6 usado nas reações fotolíticas e fotocatalíticas; b) Suporte contendo porta amostras no interior deste equipamento, próprio para análises de MW.

Fonte: Do autor.

Para as reações fotocatalíticas e fotolíticas realizadas sob radiações micro-ondas e ultravioleta (MW-UV), nos tempos de reação de 120 e 240 segundos, foram utilizadas o mesmo equipamento MW descrito acima e uma lâmpada de descarga sem eletrodo com vapor de mercúrio (EDL-Hg), fornecida pela UMEX GmbH Dresden da Alemanha, acionada por radiação micro-ondas. No interior desta lâmpada há um compartimento para amostra feita de quartzo, tornando a radiação melhor distribuída ao redor da solução alvo, conforme mostrado na Figura 15. A escolha de se trabalhar nesses tempos reacionais foi baseado na literatura, que demonstraram resultados precisos em pouco tempo de reação tanto em MW quanto em MW-UV (ZHANQI *et al.*, 2007; MOREIRA *et al.*, 2016; HU e CHENG, 2014; CHEN *et al.*, 2011).

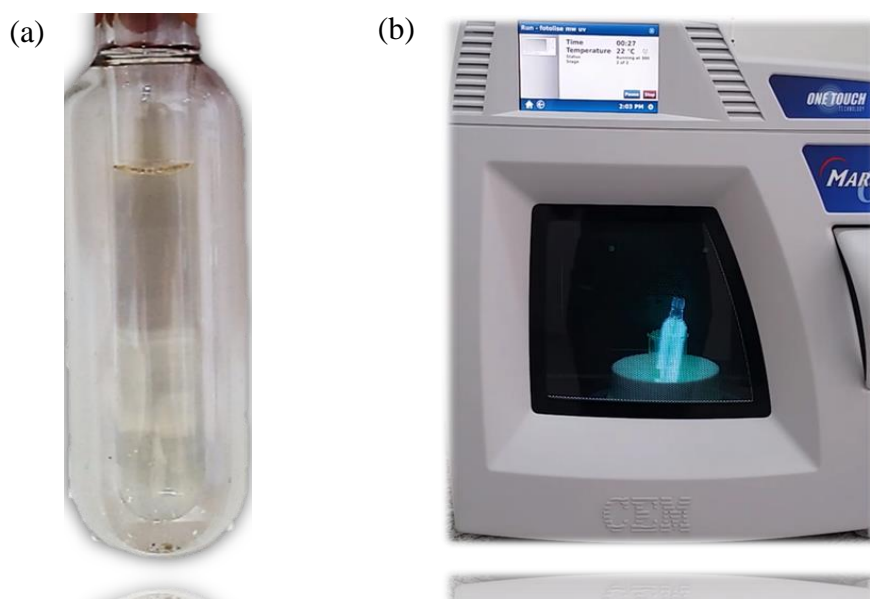


Figura 15: a) Lâmpada EDL-Hg utilizada nas reações MW-UV contendo amostra; b) A mesma lâmpada no interior do forno micro-ondas acionada pela radiação.

Fonte: Do autor.

As condições do meio reacional (fotocatalíticos e fofolíticos) utilizadas tanto para os processos sob radiação MW quanto para os processos sob as radiações associadas MW-UV estão apresentadas na Tabela 8. Com o propósito de avaliar qual a melhor potência do equipamento para se realizar as reações, foram feitos estudos variando a potência em 50, 150, 300 e 500 W, tanto sob MW quanto sob MW-UV, na ausência de catalisadores, a fim de encontrar o melhor ponto entre esses valores. Para tanto, foram mantidas fixas as condições mostradas na tabela e o tempo reacional em 30 segundos. A partir deste estudo, todas os ensaios fofolíticos e fotocatalíticos sob efeito das radiações MW e MW-UV foram realizados fixando o melhor valor encontrado para a potência do equipamento.

Tabela 8: Condições fixadas durante as reações sob radiação MW e MW-UV.

Volume reacional	10 mL
pH do meio	Natural
Temperatura do reator	≈30 °C
Pressão do reator	Atmosférica
Concentração inicial de atrazina	5 mg/L

Posteriormente, para se avaliar a influência da quantidade de catalisador na degradação da atrazina foram realizados ensaios experimentais variando a concentração de catalisador. Estes ensaios foram realizados somente na presença do TiO₂ não calcinado, por ser o precursor base na preparação de todos os catalisadores suportados. A

concentração do catalisador variou em 100, 300, 500 e 700 ppm. Para este fim, fixaram-se as condições mostradas na Tabela 8, bem como a potência do equipamento (melhor valor encontrado), e o tempo reacional (60 segundos).

É importante ressaltar que as soluções aquosas contendo a atrazina e os catalisadores não foram agitadas durante o curso das reações. Por esse motivo a solução sintética a ser tratada contendo o catalisador foi colocada em ultrassom por 3 a 5 min imediatamente antes da reação, com o propósito de homogeneizar o meio, mantendo o sólido totalmente suspenso, e assim avaliar melhor atividade catalítica de cada material. A Figura 16 mostra a solução sintética contendo o catalisador antes e depois de passar pelo banho ultrassônico. Este efeito dura em torno de 5 a 10 minutos em concordância com o tempo.

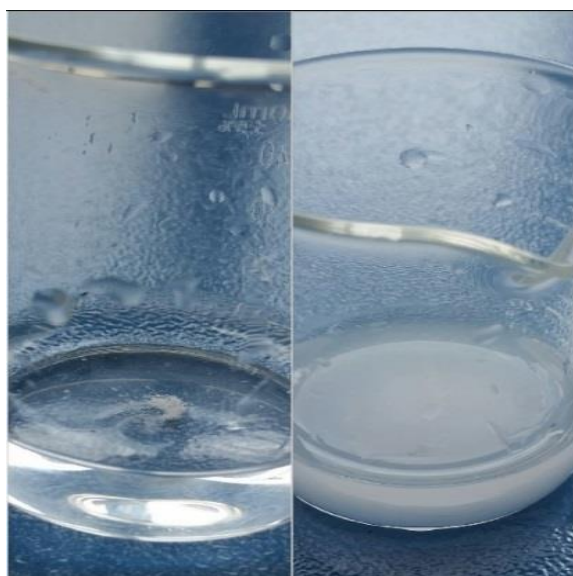


Figura 16: Solução aquosa contendo atrazina antes (foto da esquerda) e depois (foto da direita) de passar pelo banho ultrassônico.

Fonte: Do autor.

O equipamento utilizado para realizar este procedimento foi o UltraCleaner, modelo USC-700 com uma frequência de 50/60HZ e com potência ultrassônica de 55Watts, fornecido pela Unique. Tendo em vista que as reações realizadas na presença das radiações MW e MW-UV são rápidas, os catalisadores não teriam tempo suficiente para precipitar, permanecendo suspensos no meio reacional durante todo o processo. Além do mais, estudos recentes comprovam que a radiação ultrassônica feita em equipamento semelhante ao utilizado neste trabalho, não interfere em praticamente nada na degradação do herbicida neste intervalo de 3 a 5 minutos (MOREIRA *et al.*, 2016; MOREIRA, 2015).

Definidos os melhores valores para a potência do equipamento e para a concentração do catalisador, foi possível avaliar a atividade fotocatalítica dos demais catalisadores, comerciais e suportados. Estas reações foram conduzidas utilizando-se as

condições experimentais constantes na Tabela 8 para os tempos de reação de 120 e 240 segundos. Nestas condições, para o catalisador que apresentou melhor desempenho, tanto na presença da radiação micro-ondas quanto das radiações associadas MW-UV, foram realizados ensaios adicionais variando o pH, baseado no ponto de carga zero dos catalisadores, com o objetivo de avaliar a influência do pH do meio na atividade fotocatalítica.

Por fim, a avaliação das amostras coletadas durante a reação de degradação do herbicida atrazina sob as diferentes radiações (MW e MW-UV) foi realizada por meio da espectrofotometria molecular e da cromatografia líquida de alta eficiência (High Performance Liquid Chromatography – HPLC). As metodologias analíticas utilizadas para o monitoramento das amostras retiradas das reações serão detalhadamente descritas na seção 4.4.2 e 4.4.3. Para a análise das amostras coletadas durante os processos fotocatalíticos foi necessária a realização de filtrações para separar os catalisadores do restante da solução. Esta etapa foi realizada com filtro de aço inox em membradas de nitrato de celulose 0,22 μm , com 13 mm de diâmetro, ambos fornecidos pela Millipore.

4.3.3.2. *Unidade Experimental II – Reações sob radiação UV*

Os experimentos envolvendo as reações fotolíticas e fotocatalíticas, na presença de luz ultravioleta (UV) foram realizados no Laboratório de Catálise da UEM, no Departamento de Engenharia Química. Como já mencionado anteriormente, os estudos fotocatalíticos tiveram o propósito de avaliar o desempenho dos catalisadores, comerciais (TiO_2 e ZnO) e dos suportados à base de TiO_2 , sintetizados pelo método da impregnação com excesso de solvente, contendo diferentes cargas metálicas de ZnO na degradação da atrazina sob radiação UV. Os testes fotolíticos, por sua vez, foram realizados na ausência do catalisador e presença de luz (fotólise) fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão de 250 W.

Tanto os estudos fotolíticos quanto os fotocatalíticos na região ultravioleta (UV) foram executados para diferentes tempos por meio de um sistema descontínuo reacional em reator batelada em escala de bancada, conforme apresentado na Figura 17. Este módulo experimental constitui-se de um recipiente com capacidade total para 500 mL, equipado com jaqueta de aço para resfriamento, uma mangueira de coleta de amostra, e um agitador magnético, que tem por objetivo manter o catalisador suspenso no meio reacional.

O resfriamento do reator foi feito por meio de um banho termostático microprocessado acoplado a uma bomba de circulação externa com capacidade de 6 L/min, fornecido pela Quimis, modelo Q214M2, que tem por objetivo manter a temperatura do meio reacional constante em 25°C por meio do bombeamento de água para a jaqueta de aço que envolve o reator. A irradiação ultravioleta foi fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão 250 W, modelo 5600LM E40 3800K, fornecida pela Osram, desprovida do bulbo de proteção, isolada por um tubo de quartzo. Esta lâmpada ficou na superfície do reator, sem tocar a solução.

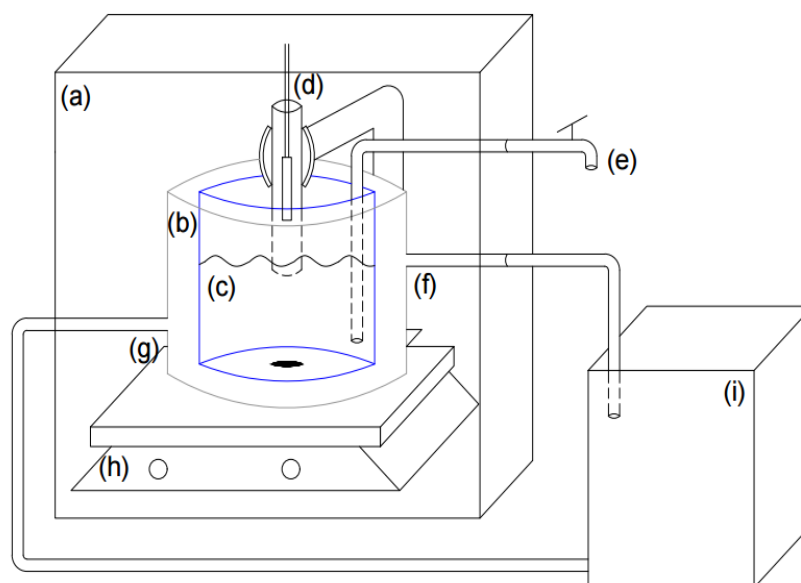


Figura 17: Modelo esquemático do reator batelada.

Legenda: (a) caixa de aço para proteção, (b) revestimento de aço, (c) solução de atrazina, (d) lâmpada envolvida por tubo de quartzo, (e) coleta de amostras, (g) mangueira de entrada e saída (f) de água para resfriamento, (h) agitador magnético, (i) banho termostático.

Fonte: Do autor.

Escolheu-se trabalhar com esse tipo de lâmpada devido à sua capacidade de emitir radiação UV em um grande intervalo de comprimento de onda no espectro eletromagnético. De fato, as lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão apresentam emissão policromática desde o UV (UV-C ~ 15-23%, UV-B ~ 6-7%, UV-A ~ 8%), passando pelo VIS (~15%) até o infravermelho (~47-55%) (OPPENLÄNDER, 2003). A unidade experimental foi isolada do ambiente, por meio de uma câmara de aço galvanizado, para evitar vazamento da fonte luminosa, e também para isolar o sistema da iluminação ambiente.

A metodologia aplicada neste estudo consistiu em submeter as soluções sintéticas contendo o contaminante, preparadas com água ultrapura e concentração de atrazina de 5 mg/L, a partir da solução estoque, a diferentes processos de degradação. No entanto, antes de avaliar o desempenho de todos os catalisadores suportados à base de TiO_2 contendo diferentes cargas metálicas de ZnO (ZnO/TiO_2), bem como dos óxidos comerciais puros (TiO_2 e ZnO), calcinados e não calcinados, na degradação da atrazina, foram realizados estudos variando a quantidade de catalisador a ser adicionada no meio reacional somente na presença do TiO_2 .

Este estudo teve por objetivo avaliar a influência da massa de catalisador no processo de degradação da atrazina e, desta forma, determinar dentre as condições estudadas qual a melhor concentração a ser utilizada com os demais catalisadores. As concentrações do TiO_2 utilizadas, nestes ensaios, foram de 100, 300, 500 e 700 ppm. As demais condições foram mantidas constantes de acordo com o apresentado na Tabela 9.

Como já mencionado anteriormente, a titânia foi escolhida por ser o precursor base de todos os catalisadores sintetizados e, conseqüentemente, por estar em maior quantidade. Cada um destes ensaios foi realizado por um período de 180 minutos, e amostras reagidas foram retiradas em intervalos regulares de tempo (0, 5, 30, 60, 120 e 180 min), para avaliar a eficiência do processo na degradação da atrazina.

Tabela 9: Condições fixadas durante as reações sob radiação UV.

Volume reacional	200mL
pH do meio	Natural
Temperatura do banho termostático	≈25°C
Pressão do reator	Atmosférica
Concentração inicial de atrazina	5 mg/L

A partir da determinação da melhor concentração de catalisador, dentre as estudadas, foi possível avaliar as atividades fotocatalíticas dos demais catalisadores. Para tanto, a quantidade ótima de catalisador foi adicionada em 200 mL de solução aquosa, contendo 5 ppm do herbicida, e a mistura resultante foi mantida sob agitação constante. Os ensaios fotocatalíticos foram realizados na presença de luz UV fornecida pela lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W por um período de 3 horas de reação. Durante o curso da reação, amostras reagidas foram retiradas em intervalos regulares de tempo (0, 5, 30, 60, 120 e 180 min) para avaliar a eficiência do processo na degradação da atrazina. As demais condições foram mantidas constantes, de acordo com o apresentado na Tabela 9.

Além disso, para o catalisador que apresentou o melhor desempenho em termos de atividade fotocatalítica, foram realizados estudos variando os valores de pH do meio reacional visando avaliar a sua influência na degradação da atrazina. Os valores utilizados para ajustar o pH foram determinados com base no ponto de carga zero do catalisador. Por sua vez, ensaios fotocatalíticos foram realizados na presença da radiação UV, a fim de avaliar os efeitos deste tipo de radiação na degradação da atrazina. Para a realização deste experimento seguiram-se os mesmos procedimentos adotados para os ensaios fotocatalíticos, contudo, sem a presença dos catalisadores.

As amostras coletadas durante o desenvolvimento da reação, realizada na presença de luz UV, foram monitoradas analiticamente, visando avaliar o grau de remoção do herbicida, bem como os produtos formados com a reação. As metodologias analíticas utilizadas para o monitoramento destas amostras serão descritas detalhadamente na seção 4.4. Da mesma forma que o observado para as reações realizadas na presença da radiação micro-ondas (MW) e na presença das radiações associadas, micro-ondas e ultravioleta (MW-UV) foram necessárias a realização de filtrações para separar os catalisadores do restante da solução. As filtrações foram realizadas com filtro de aço inox e membradas de nitrato de celulose 0,22 µm, com 13 mm de diâmetro, ambos fornecidos pela Millipore.

4.4. *Monitoramento da atrazina e produtos de degradação*

O monitoramento de todas as amostras resultantes das reações de degradação da atrazina, sob diferentes radiações e condições experimentais, foi realizado por meio da cromatografia líquida de alta resolução (High Performance Liquid Chromatography – HPLC) e por meio de análises em espectrofotômetro UV/Vis, descritos em detalhe a seguir. Este estudo teve o propósito de determinar as concentrações da atrazina no decorrer da reação, bem como de acompanhar a formação de produtos intermediários, não desejados, pelo surgimento de novos picos.

As análises cromatográficas (HPLC) foram realizadas no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP), e as de espectrofotometria molecular no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química, ambos pertencentes à Universidade Estadual de Maringá.

4.4.1 Preparo dos padrões analíticos

Os padrões empregados neste trabalho para as análises cromatográficas e para análises espectrofotométricas foram Atrazina (ATZ), Desetilatrazina (DEAT), Desisopropilatrazina (DIAT), Hidroxiatrazina (HAT) Desetil-hidroxiatrazina (DEHAT) e Desetildesisopropil-hidroxiatrazina (DEDIHAT), todos fornecidos pela Sigma Aldrich.

Para as diluições dos padrões e o preparo das soluções estoque foi empregado o metanol, concedido pela J.T Baker. No entanto, somente para a diluição do padrão desetildesisopropil-hidroxiatrazina foi necessário também acidificar o meio para melhor dissolução. Para isso foi utilizado o reagente HCl fornecido pela Qhemis- Hexis. Vale a pena ressaltar que o metanol usado é de grau HPLC, uma vez que os padrões nele dissolvidos serão usados para análise cromatográfica.

Para algumas análises cromatográficas foi necessário o uso de solução tampão para identificação dos produtos da reação por meio dos padrões diluídos. Para a produção desta solução foi empregado o sal fosfato monobásico de potássio e o fosfato dibásico de potássio, fornecidos pela Sigma Aldrich. A preparação da solução tampão dos sais fosfato monobásico de potássio/fosfato dibásico de potássio foi feita por meio da dissolução dos respectivos sais em água ultrapura, resultando em uma concentração de 1 mol.L^{-1} , assegurando que o mesmo mantivesse o pH em torno de 6. Todas as soluções utilizadas foram preparadas a partir de reagentes de pureza analítica e água ultrapura com resistividade mínima de $18,0 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ obtida em sistema Milli-Q plus (Millipore Gradient A10). Além da solução tampão, também foi utilizada nas análises cromatográficas acetonitrila grau HPLC, concedida pela J.T Baker.

As soluções estoque foram preparadas por meio da diluição dos padrões em metanol, fornecido pela J. T. Baker. A concentração da solução estoque para os padrões Atrazina, Desetilatrazina, Hidroxiatrazina e Desisopropilatrazina foi de aproximadamente 1000 mg/L. Enquanto que as concentrações das soluções estoques para o padrão Desetil-hidroxiatrazina foi de 1006 mg/L e para o padrão Desetildesisopropil-

hidroxiatrazina de 200 mg/L. Para o padrão desetil-desisopropil-hidroxiatrazina foi necessária a diluição em 1 mL de uma solução aquosa (água ultrapura) contendo 1 mol/L de HCl, para melhor solubilização do mesmo.

Adicionalmente foram preparadas soluções mais diluídas em água ultrapura contendo 2 mg/L para cada padrão, a partir das soluções estoques, para determinação dos picos de retenção no HPLC e posterior identificação dos produtos formados com a reação, bem como para determinação do comportamento espectral e seus comprimentos de onda no espectrofotômetro. Os padrões foram armazenados em frascos de polipropileno de alta densidade (Nalgene®) e mantidos sob refrigeração.

4.4.2. *Análises espectrofotométricas*

Para execução das análises espectrofotométricas foi utilizado o Espectrofotômetro Shimadzu®, modelo UV-1800, conforme Figura 18. Este instrumento é equipado com dois compartimentos para cubetas, com lâmpada de tungstênio (para a região do visível) e lâmpada de Deutério (para a região do UV). Além disso, apresenta seleção de comprimento de onda manual e automático, com uma amplitude de 190 a 1100 nm. Foram utilizadas cubetas de quartzo, com medidas externas 12,5 x 12,5 x 45mm, e 1cm de caminho óptico e de largura interna, 3 mL de volume, além de apresentar duas faces polidas, próprio para leitura espectral, e duas faces foscas para manuseio.



Figura 18: Espectrofotômetro Shimadzu UV-1800.

Fonte: CD instalação Shimadzu UV-1800.

Primeiramente foram realizadas as análises espectrofotométricas com o padrão da atrazina (ATZ) e com os padrões dos seus produtos de degradação (Desetilatrazina (DEAT), Desisopropilatrazina (DIAT), Hidroxiatrazina (HAT), Desetil-hidroxiatrazina (DEHAT), Desetil-desisopropil-hidroxiatrazina (DEDIHAT), a fim de conhecer o comprimento de onda correspondente de cada um. Para tanto, alíquotas de 3 mL de solução aquosa de cada um dos padrões, na concentração de 1 mg/L, foram adicionadas

individualmente na cubeta de quartzo e submetidas a varredura espectral no espectrofotômetro em intervalo de 190 a 300nm. Estes espectros obtidos foram usados para acompanhar o comportamento da atrazina, bem como dos prováveis intermediários formados durante o desenvolvimento da reação. Portanto, a partir desse processo foram realizadas as varreduras de todas as amostras coletadas durante os testes de adsorção e dos ensaios fotocatalíticos e fotolíticos.

4.4.3. Análises cromatográficas

As análises cromatográficas foram executadas em Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (High Performance Liquid Chromatography – HPLC) da Shimadzu®, de injeção automática modelo SIL-20AC, equipado com detector UV/Vis, modelo SPD-10AV, conforme Figura 19. Além disso, este equipamento contém quatro bombas para fase móvel (modelo LC-20AD), podendo ser operado tanto no modo isocrático quanto gradiente, apresenta um forno para o controle da temperatura do sistema (modelo CTO-20A), um desgaseificador para evitar a entrada de gás no sistema (modelo CBM-20A).



Figura 19: Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência empregado no estudo.

Fonte: Do autor.

Nas análises cromatográficas foram empregadas duas metodologias diferentes. A primeira foi realizada no modo isocrático, com o propósito de avaliar a concentração do herbicida durante as reações, bem como selecionar o catalisador com melhor desempenho. Por essa razão este procedimento foi aplicado para determinar a concentração da atrazina e dos produtos para a reação realizada na presença de todos os

catalisadores, comerciais e suportados, bem como na presença das radiações ultravioleta (UV), micro-ondas (MW) e micro-ondas e ultravioleta associadas (MW-UV).

A segunda metodologia, processada em modo gradiente, foi adotada para analisar os produtos formados ao longo da reação. No entanto, foram escolhidas somente as amostras coletadas durante as reações na presença dos catalisadores que apresentaram a melhor fotoatividade, em cada tipo de radiação utilizada, para serem analisadas por essa segunda metodologia. Esta escolha foi feita com base nos resultados cromatográficos obtidos com o primeiro método. O modo gradiente permite separar, de forma mais detalhada, os picos formados e assim detectar os produtos da reação com base nos padrões utilizados neste trabalho.

Da mesma forma, foram também analisadas por este método as amostras resultantes do estudo de pH, para cada tipo de radiação aplicada na presença dos respectivos catalisadores que apresentou o melhor desempenho na degradação da atrazina. Em ambas as técnicas cromatográficas foram utilizadas uma coluna C18, fornecida pela Hichrom, com 4.6 x 250 mm de dimensão, 5 μ m de porosidade, para os processos de separação, com detector UV/Vis no comprimento de onda de 221 nm, e uma vazão de fase móvel de 1mL/min.

O desenvolvimento da metodologia em modo isocrático foi adaptado do trabalho de Pereira (2011). Este procedimento consiste em injetar automaticamente 10 μ L de amostra, utilizando uma fase móvel na proporção de 60%, em volume, de acetonitrila e 40%, em volume de água ultrapura durante toda corrida, em pH aproximadamente neutro, durante 7 minutos de leitura, a uma temperatura controlada em 30 °C (PEREIRA, 2011).

Antes das análises de todas as amostras submetidas aos processos de remoção/degradação do contaminante, propriamente ditas, foi feito a injeção de soluções aquosas diluídas do padrão de Atrazina, preparadas a partir da solução estoque, em diferentes concentrações para construção da curva padrão em modo isocrático. Para tanto foram utilizados soluções do herbicida em 1, 2, 3, 4, 5 e 10 ppm. A curva de calibração foi utilizada para identificar, por meio da determinação do tempo de retenção e, para quantificar, por meio da determinação da concentração, a atrazina presente no efluente do reator, após as reações fotolíticas e fotocatalíticas, bem como presente no efluente após o processo de adsorção.

A metodologia em modo gradiente foi adaptada do trabalho de Moreira (2015). Este método consiste basicamente em injetar automaticamente 30 μ L de amostra, durante 22 minutos de leitura, a uma temperatura controlada em 26 °C. Como fase móvel foi utilizada a acetonitrila e a solução tampão fosfato em pH 7,3. As condições cromatográficas utilizadas na metodologia em modo gradiente estão descritas na Tabela 10 (MOREIRA, 2015). Para determinar o tempo de retenção de cada um desses compostos em modo gradiente, foram injetadas soluções diluídas dos padrões de atrazina e dos cinco possíveis produtos da reação (desetilatraxina, desisopropilatraxina, hidroxiatraxina, desetil-hidroxiatraxina, desetil-desisopropil-hidroxiatraxina) na concentração de 2 mg/L.

Tabela 10: Condições cromatográficas para a metodologia em modo gradiente.

Tempo (minutos)	Tampão Fosfato pH = 7,3 (%)	Acetonitrila (%)
0 a 2,5	100	0
2,5 a 5	90	10
5 a 10	80	20
10 a 20	30	70
20 a 25	10	90

Fonte: Adaptado de Moreira (2015).

Todas essas soluções foram produzidas a partir de suas respectivas soluções estoque. Estas injeções foram feitas para determinar o tempo de retenção de cada um desses compostos, e assim poder identificá-los nas amostras reagidas, depois de submetidas aos processos de degradação, por meio da separação dos picos da atrazina e dos cinco produtos de degradação. Por fim, esta metodologia foi aplicada para analisar a atrazina não reagida e os produtos da reação realizada na presença do catalisador que apresentou o melhor desempenho em cada tipo de irradiação utilizada neste trabalho (UV, MW, MW-UV).

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações dos catalisadores

5.1.1 Análises térmicas (TGA/DSC)

Os perfis das análises termogravimétricas (TGA) obtidos para os catalisadores sintetizados não calcinados à base de titânia contendo 5, 8, 10 e 15%, em massa de zinco, bem como para os catalisadores comerciais, TiO_2 e ZnO , sem tratamento térmico, são mostrados na Figura 20. Por meio destas curvas foi possível perceber que o aumento da massa de zinco na superfície do TiO_2 ocasionou uma diminuição gradativa no percentual de perda de massa no decorrer da análise, ocasionando uma perda total em torno de 35%, 27%, 22% e 14% para 5% ZnO/TiO_2 , 8% ZnO/TiO_2 , 10% ZnO/TiO_2 e 15% ZnO/TiO_2 respectivamente. No entanto, para os precursores comerciais, TiO_2 e ZnO , não se observou nenhuma perda mássica, mostrando assim uma ampla estabilidade térmica.

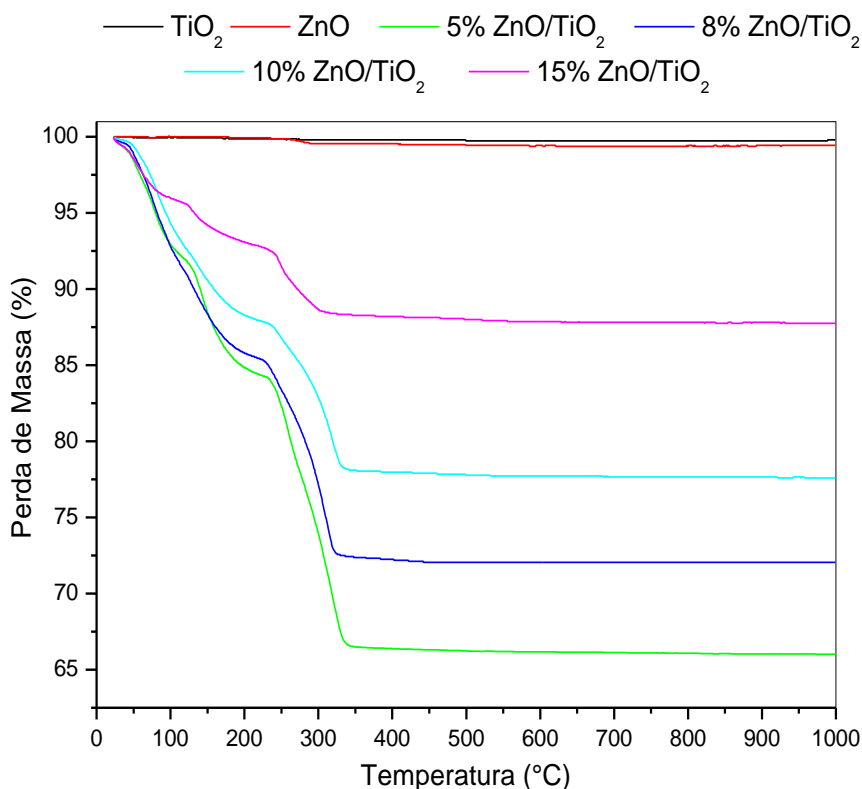


Figura 20: Perfis das análises termogravimétricas dos catalisadores sintetizados e comerciais.

De acordo com os perfis de ATG nota-se que as perdas de massa para os catalisadores suportados ocorreram em três regiões de temperatura. A primeira da temperatura ambiente até aproximadamente 110 °C, atribuída à eliminação de água adsorvida na superfície do sólido e dentro dos poros. A segunda região compreendida entre 110 e 230 °C, e a terceira entre 230 e 320 °C podem ser atribuídas à perda de água hidroxila e, provavelmente à eliminação de impurezas, bem como de materiais orgânicos adsorvidos no material durante o processo de síntese, favorecendo a reorganização estrutural dos cristais (SCHMAL, 2011).

A Tabela 11 apresenta os valores das perdas percentuais (%) de massa relativa a estas regiões de temperaturas correspondente de cada catalisador suportado. A partir da região de alta temperatura, entre 230 e 320 °C, não foi observada qualquer perda de massa adicional com o aquecimento até 1000 °C, indicando estabilidade térmica. Desta forma, todos os catalisadores suportados, bem como os óxidos comerciais puros foram calcinados a 400°C por 4 horas, de acordo com a rampa de aquecimento descrita no item 4.1.2.

Tabela 11: Percentual de perdas de massa dos catalisadores suportados.

Catalisadores suportados	Percentual de perda de massa (%)		
	De 25 até 110 °C	De 110 até 230 °C	De 230 até 320 °C
5% ZnO/TiO₂	9	8	18
8% ZnO/TiO₂	8	6	13
10% ZnO/TiO₂	8	4	10
15% ZnO/TiO₂	6	4	4

As curvas de DSC, por sua vez, obtidas para os catalisadores suportados à base de TiO₂, contendo diferentes cargas de ZnO, bem como para os óxidos comerciais puros estão apresentadas na Figura 21. Por meio destas curvas foi possível observar a presença de quatro picos exotérmicos, sendo eles nas temperaturas próximas de 110, 150, 270 e 300 °C. Além disso, é possível observar ainda um aumento da intensidade destes picos proporcionalmente ao aumento da carga de zinco na superfície da titânia. De acordo com a literatura, o aumento da intensidade dos picos pode ser atribuído ao aumento da formação de cristais do tipo Zn-Ti (COSTA, 2016; ANDRADE, 2016)

Deve-se ressaltar que os picos de mínimo (exotérmicos) encontram-se dentro das três regiões de temperatura nas quais ocorreu perda de massa de acordo com os perfis obtidos com as análises termogravimétricas (ATG) (Figura 20). Segundo Ionashiro e Giolito (2005), os picos exotérmicos detectados com as análises DSC justificam os efeitos do calor associados às reações químicas e alterações físicas, explicando assim as possíveis alterações físicas de cristalização e reações de oxidação. Como esperado, para os catalisadores comerciais puros (TiO₂ e ZnO) não foi observada nenhuma alteração significativa no fluxo de calor, uma vez que para as análises de TGA também não foi

observada nenhuma perda de massa considerável, como já mencionado anteriormente (Figura 20).

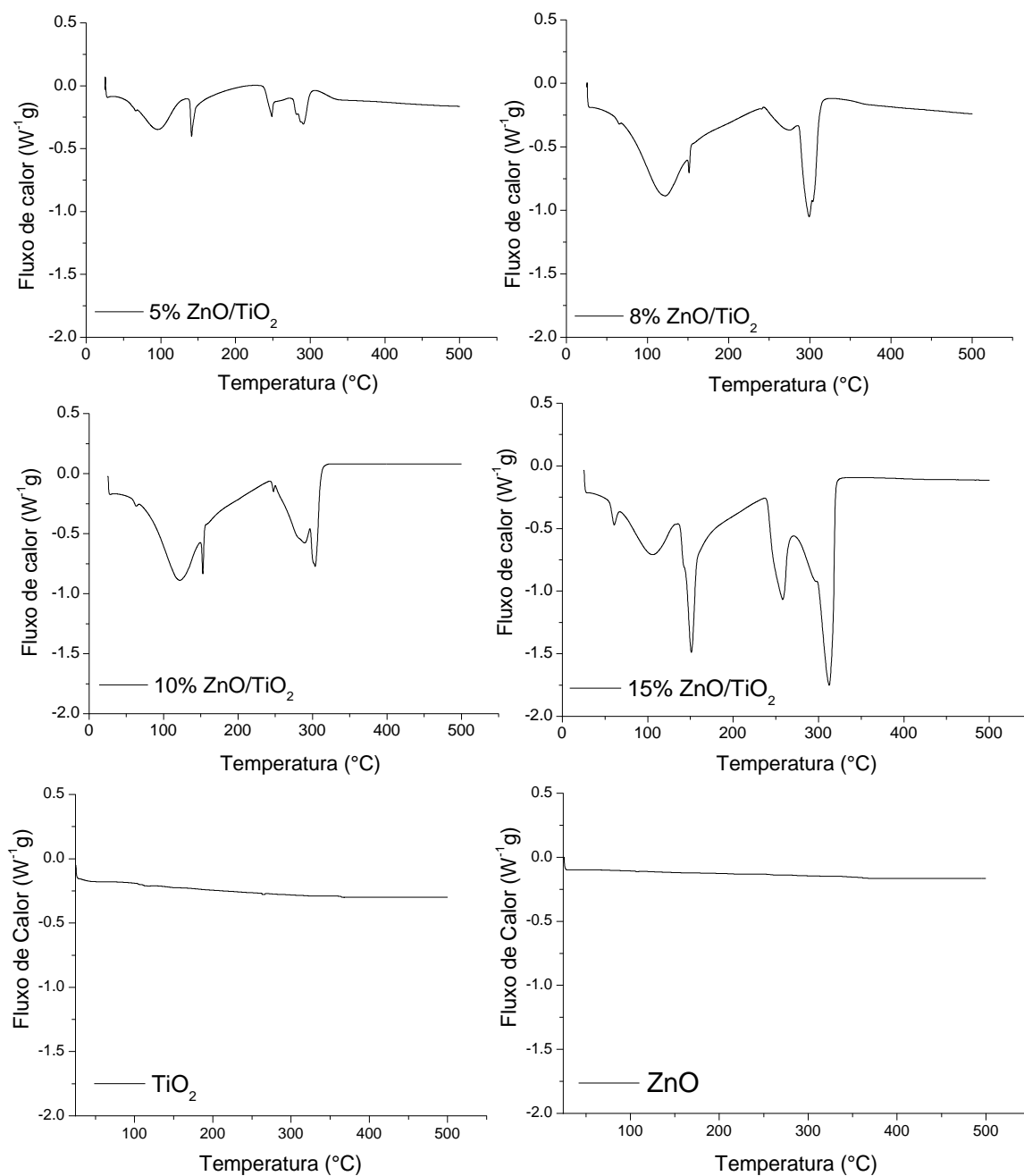


Figura 21: Curvas das análises de DSC (calorimetria exploratória diferencial) dos catalisadores sintetizados e comerciais.

5.1.2 Difração de raios X

A análise estrutural dos óxidos que compõem os catalisadores foi avaliada pelo método de DRX. Os difratogramas de todas as amostras foram comparados com o banco de dados do programa X'Pert HighScore e com os padrões publicados pela JCPDS (Joint

Committee on Powder Diffraction Standards) (1995). A Figura 22 exibe os resultados de DRX obtidos para os óxidos comerciais TiO_2 e ZnO puros, não calcinados e calcinados a 400°C (designados pelo índice cal). Analisando a figura nota-se que os catalisadores comerciais revelaram alta cristalinidade, além de linhas características próprias.

No difratograma quando se compara a posição dos picos e suas respectivas intensidades com a ficha cristalográfica ICSD 202.242 de PDF #84-1285 do TiO_2 , nota-se que estes dados são coerentes. Em outras palavras, a indexação dos picos na figura mostrou a fase anatase, de estrutura tetragonal com grupo espacial $I4_1/\text{AMD}$. Com seus respectivos parâmetros cristalográficos: $a = 3,7848 \text{ \AA}$, $b = 3,7848 \text{ \AA}$, $c = 9,5124 \text{ \AA}$, com $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$.

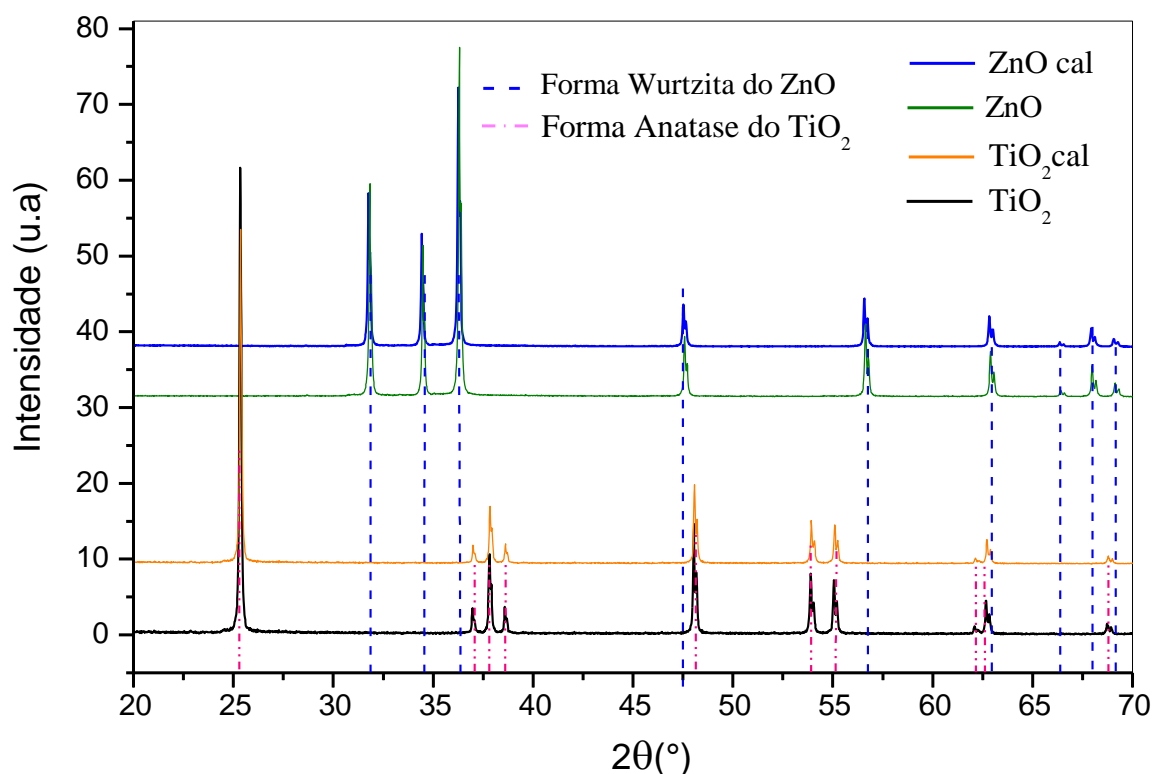


Figura 22: Difratogramas de raios X dos catalisadores comerciais puros não calcinados e os calcinados a 400°C .

Enquanto que para o óxido de zinco comercial a comparação das posições dos picos obtidos com o padrão de referência ICSD 065,120, de PDF #79-0260, indicou fase wurtzita, pertencente ao sistema cristalino hexagonal, de grupo espacial $P6_3mc$ e os seus parâmetros cristalográficos são: $a = 3,2499 \text{ \AA}$, $b = 3,2499 \text{ \AA}$, $c = 5,2066 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$.

Estes resultados obtidos com as análises de DRX para o TiO_2 e para o ZnO estão de acordo com dados de literatura (NIRMALA *et al.*, 2010; SOUZA *et al.*, 2013; YICHUAN *et al.*, 2012; SILVA, MAGALHÃES e SANSIVIERO, 2009). Ainda por meio da figura 22 é possível perceber que o tratamento térmico a 400°C não afetou a

crystalinidade dos óxidos puros. A Tabela 12 apresenta os dados referentes aos principais picos obtidos com o DRX para os catalisadores comerciais puros.

Tabela 12: Dados da difração de raios X dos catalisadores sintetizados e comerciais.

Posição dos Picos (°)	Plano Cristalográfico (*)	Forma cristalina (*)	Ficha Catalográfica (*)
25.4125	101	Anatase	84-1285
31.8842	100	Wurtzita	36-1451
34.5517	002	Wurtzita	36-1451
36.3419	101	Wurtzita	36-1451
37.0488	103	Anatase	84-1285
37.8962	004	Anatase	84-1285
38.6561	112	Anatase	84-1285
47.652	102	Wurtzita	36-1451
48.1272	200	Anatase	84-1285
53.987	105	Anatase	84-1285
55.1445	211	Anatase	84-1285
56.7371	110	Wurtzita	36-1451
62.1406	213	Anatase	84-1285
62.7159	204	Anatase	84-1285
62.8617	103	Wurtzita	36-1451
67.9261	200	Wurtzita	36-1451
68.0409	112	Wurtzita	36-1451
68.8023	116	Anatase	84-1285
69.0678	201	Wurtzita	36-1451

*Resultados obtidos com o banco de dados do programa X'Pert HighScore e com os padrões publicados pela JCPDS (1995).

Os difratogramas dos catalisadores sintetizados (5% ZnO/TiO₂, 8% ZnO/TiO₂, 10% ZnO/TiO₂ e 15% ZnO/TiO₂) não calcinados e calcinados a 400 °C, estão apresentados nas figuras 23 e 24, respectivamente. De acordo com os resultados obtidos é possível observar a influência do tratamento térmico na cristalinidade dos materiais, tornando os picos referentes ao óxido de zinco mais notórios e mais intensos. Resultados similares foram obtidos por Frade *et al.* (2012) e por Sansiviero e Faria (2014) ao estudarem a influência da calcinação em catalisadores à base de óxidos mistos do tipo ZnO-TiO₂.

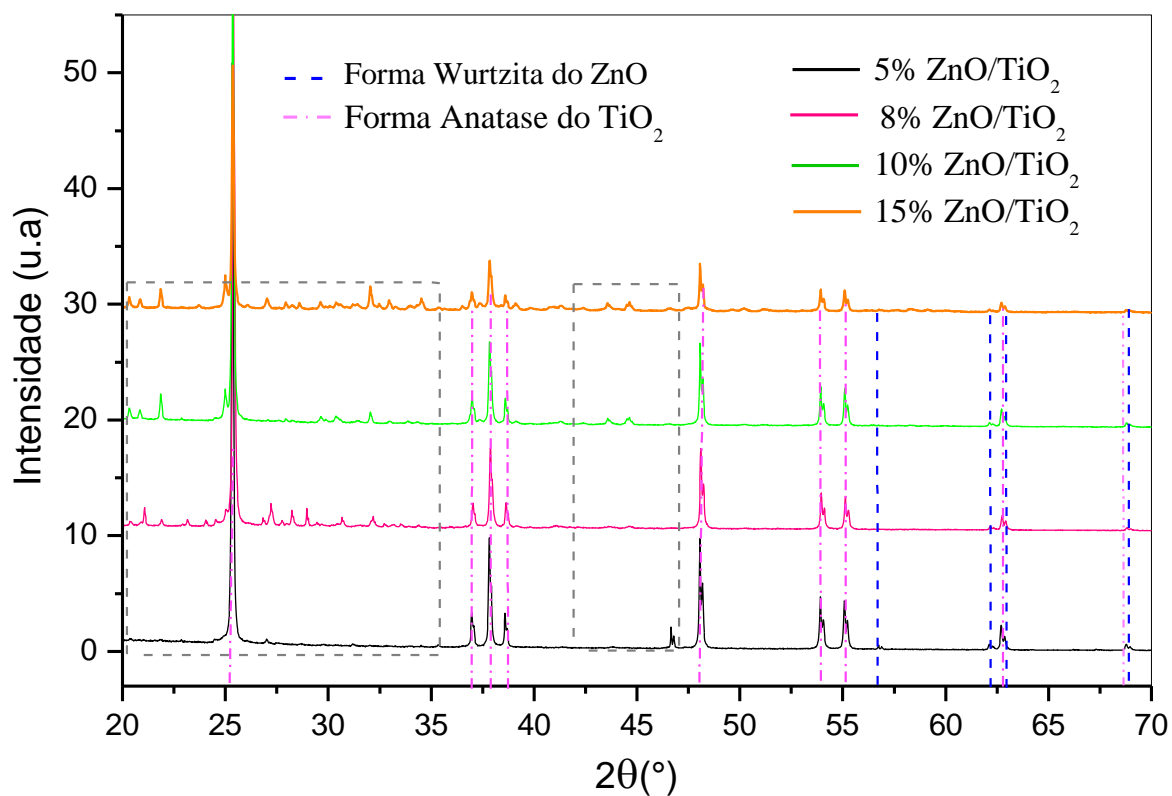


Figura 23: Difratoformas de raios X dos catalisadores suportados não calcinados.

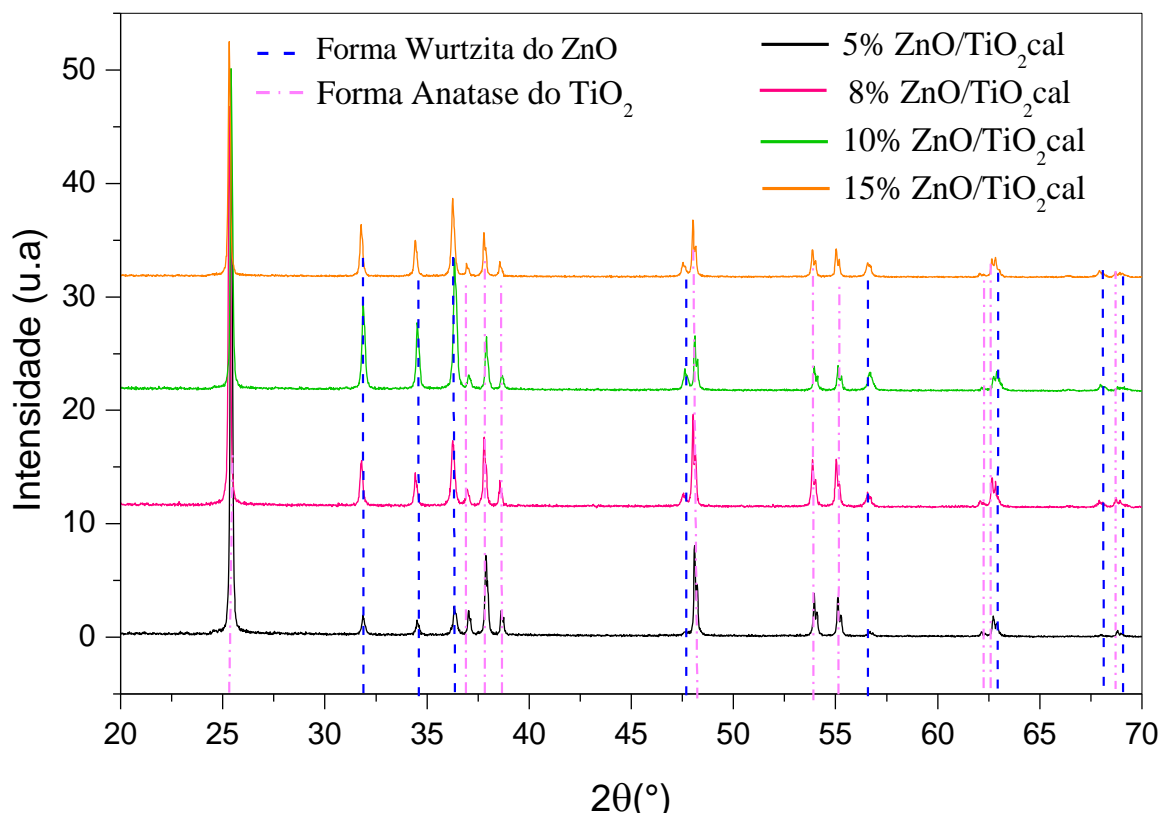


Figura 24: Difratoformas de raios X dos catalisadores suportados calcinados a 400°C.

Além disso, os picos de difração obtidos para os catalisadores ZnO/TiO₂, calcinados e não calcinados (Figuras 23 e 24), apresentaram os mesmos perfis de cristalinidade que os observados para os óxidos comerciais puros; a forma wurtzita para o ZnO e a forma anatase para o TiO₂ (Figura 22), respectivamente. Desta forma, os dados de difração correspondentes, tais como posição dos picos, plano cristalográfico e forma cristalina são os mesmos apresentados na Tabela 12.

As delimitações em tracejado mostradas na Figura 23 representam regiões onde há picos referentes à formação de cristais de ZnTi resultantes do processo de síntese. Esses picos são mais perceptíveis nas amostras contendo 8, 10 e 15%, em massa de zinco, não calcinadas. Mediante os dados do programa X'Pert HighScore e com os padrões publicados pela JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (1995) foi possível identificar alguns dos cristais, listados na Tabela 13. Resultados similares foram obtidos por Andrade (2016) e Costa (2016).

Tabela 13: Dados de alguns cristais identificados no difratograma dos catalisadores sintetizados não calcinados.

Cristais identificados	Posição dos picos*	Arranjo Cristalográfico	Ficha Catalográfica
TiZn ₂ O ₄	62,1°	Cúbica	77-0014
Zn ₂ TiO ₄	22,8°; 29,6°; 46,7°; 62,7°;	Tetragonal	86-0158
Ti ₃ O ₅	27,2°	Ortorrômbico	72-2101
Ti ₃ Zn ₃ O _{0,5}	21,9°; 44,7°; 43,6°	Cúbica	45-0832
ZnTiO ₃	56,9°; 21,1°; 68,8°	Romboédrico	25-0671

*Picos identificados nas amostras não calcinadas da figura 23

Nos difratogramas obtidos para os catalisadores suportados (ZnO/TiO₂) calcinados, apresentados na Figura 24 foi possível observar que os picos na posição 31.88°, 34.55° e 36.34° referentes ao zinco se tornam mais intensos e com maior cristalinidade à medida que se aumenta o teor de zinco na superfície da titânia. Enquanto que os picos referentes à titânia permanecem praticamente inalterados.

Na Tabela 14 encontram-se os dados referentes aos principais picos obtidos com a difração de raios X dos catalisadores sintetizados e calcinados a 400 °C. A coluna I/I₀ indica a intensidade relativa dos picos em comparação com o maior pico de difração fornecido pelo programa X'Pert HighScore durante as interpretações dos resultados. Por essa tabela pode-se verificar que os valores de I/I₀ nas posições referentes à forma wurtzita aumentam à medida que se aumenta a porcentagem de zinco na superfície da titânia. Este fato comprova uma alta eficiência no processo de síntese por impregnação úmida com excesso de solvente.

Tabela 14: Dados de intensidade relativa em percentagem para os principais picos dos catalisadores sintetizados calcinados

Posição dos picos (°)	I/I ₀ (%)				Formas cristalinas
	5% ZnO/TiO ₂	8% ZnO/TiO ₂	10% ZnO/TiO ₂	15% ZnO/TiO ₂	
25.4125	100	100	100	100	Anatase
31.8842	3.45	11.14	16.28	22.79	Wurtzita
34.5517	2.14	8.09	12.21	15.67	Wurtzita
36.3419	4.66	16.79	23.88	33.82	Wurtzita
37.0488	2.73	3.95	4.36	5.56	Anatase
37.8962	18.51	18	18.08	18.55	Anatase
38.6561	4.38	6.34	2.73	5.95	Anatase

5.1.3 Medidas de adsorção/dessorção de Nitrogênio (N₂)

Os valores de área superficial específica, volume específico e diâmetro médio de poros obtidos com as medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N₂) para os catalisadores à base de TiO₂ contendo diferentes cargas de zinco (5%ZnO/TiO₂, 8%ZnO/TiO₂, 10%ZnO/TiO₂ e 15%ZnO/TiO₂), bem como para o TiO₂ e o ZnO, calcinados e não calcinados, encontram-se na Tabela 15. Os catalisadores comerciais (TiO₂ e ZnO) não apresentaram diferença significativa nos valores de área superficial específica entre os calcinados e os não calcinados. Enquanto que o volume específico de poros apresentou um pequeno aumento com o tratamento térmico tanto para o óxido de zinco quanto para o dióxido de titânio.

Para os catalisadores suportados à base de óxidos mistos observou-se um aumento na área e volume de poros após tratamento térmico a 400 °C, devido à provável eliminação da água e impurezas adsorvidos nos poros dos catalisadores durante o processo de síntese. Segundo Hussein e colaboradores (2013), o material de maior área superficial geralmente apresenta uma atividade fotocatalítica superior. Além disso, estes valores da área específica e do volume específico de poros aumentaram com o aumento do teor de zinco. Resultados semelhantes podem ser encontrados na literatura em que se obteve uma melhora nas propriedades texturais de catalisadores à base de TiO₂ após a adição de zinco (HUSSEIN *et al.*, 2013; AL-JOHANI, AL-ZAGHAYER e AL-MAYMAN, 2015; AL-MAYMAN *et al.*, 2017).

Contudo, o tratamento térmico de calcinação teve pouco ou nenhum efeito sobre os valores obtidos para o diâmetro médio de poros, conduzindo a materiais com diâmetro médio de poros da ordem de 2,5 nm, em média. A pequena redução no diâmetro médio de poros, observada com a calcinação, pode ser atribuída à sinterização dos poros, ou ainda, pode-se relacionar tal fato à migração de partículas ou cristais menores para

partículas maiores, bem como a uma maior interação entre o zinco e a superfície da titânia (SCHMAL, 2011).

Tabela 15: Área específica (S_0), Diâmetro médio (D_p) e Volume Específico (V_p) de Poros

Tipo de catalisador	S_0 (m ² /g)		$V_p \cdot 10^3$ (cm ³ /g)		D_p (nm)	
	<i>Não calcinado</i>	<i>Calcinado</i>	<i>Não calcinado</i>	<i>Calcinado</i>	<i>Não calcinado</i>	<i>Calcinado</i>
TiO₂ comercial	11	11	12,97	16,49	2,44	2,34
ZnO comercial	6	8	8,75	10,53	2,87	2,79
5% ZnO/TiO₂	15	18	5,82	11,01	2,58	2,40
8% ZnO/TiO₂	15	23	6,83	13,29	2,47	2,38
10% ZnO/TiO₂	16	26	6,87	13,48	2,44	2,35
15% ZnO/TiO₂	16	30	7,45	14,43	2,40	2,32

Comparando os catalisadores suportados ZnO/TiO₂ com os óxidos comerciais puros, foi possível observar que a mistura dos dois óxidos, com formação de óxidos mistos, ocasionou um aumento nos valores da área específica. Ao contrário dos valores obtidos para o volume específico de poros, que diminuíram quando comparados com os catalisadores comerciais.

Ainda por meio da Tabela 15, nota-se que a adição de zinco na superfície da titânia praticamente não resultou em uma alteração nos valores obtidos para o diâmetro médio de poros quanto comparados aos óxidos puros. Além disso, tanto os catalisadores sintetizados quanto os comerciais podem ser classificados como materiais mesoporosos, por apresentarem diâmetros médios de poros entre 2 nm e 50 nm, de acordo com a classificação adotada pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (ALOTHMAN, 2012).

A Figura 25, por sua vez, mostra as isotermas obtidas para os óxidos comerciais puros (TiO₂ e ZnO), calcinados e não calcinados, bem como para os catalisadores suportados à base de TiO₂ contendo diferentes teores de zinco, calcinados e não calcinados. Tanto os catalisadores à base de óxidos mistos (ZnO/TiO₂) quanto os óxidos puros apresentaram um perfil muito próximo ao da isoterma do tipo II, que são características de sólidos não porosos ou macroporos, com alta energia de adsorção. Essa isoterma indica o processo de adsorção em multicamadas (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

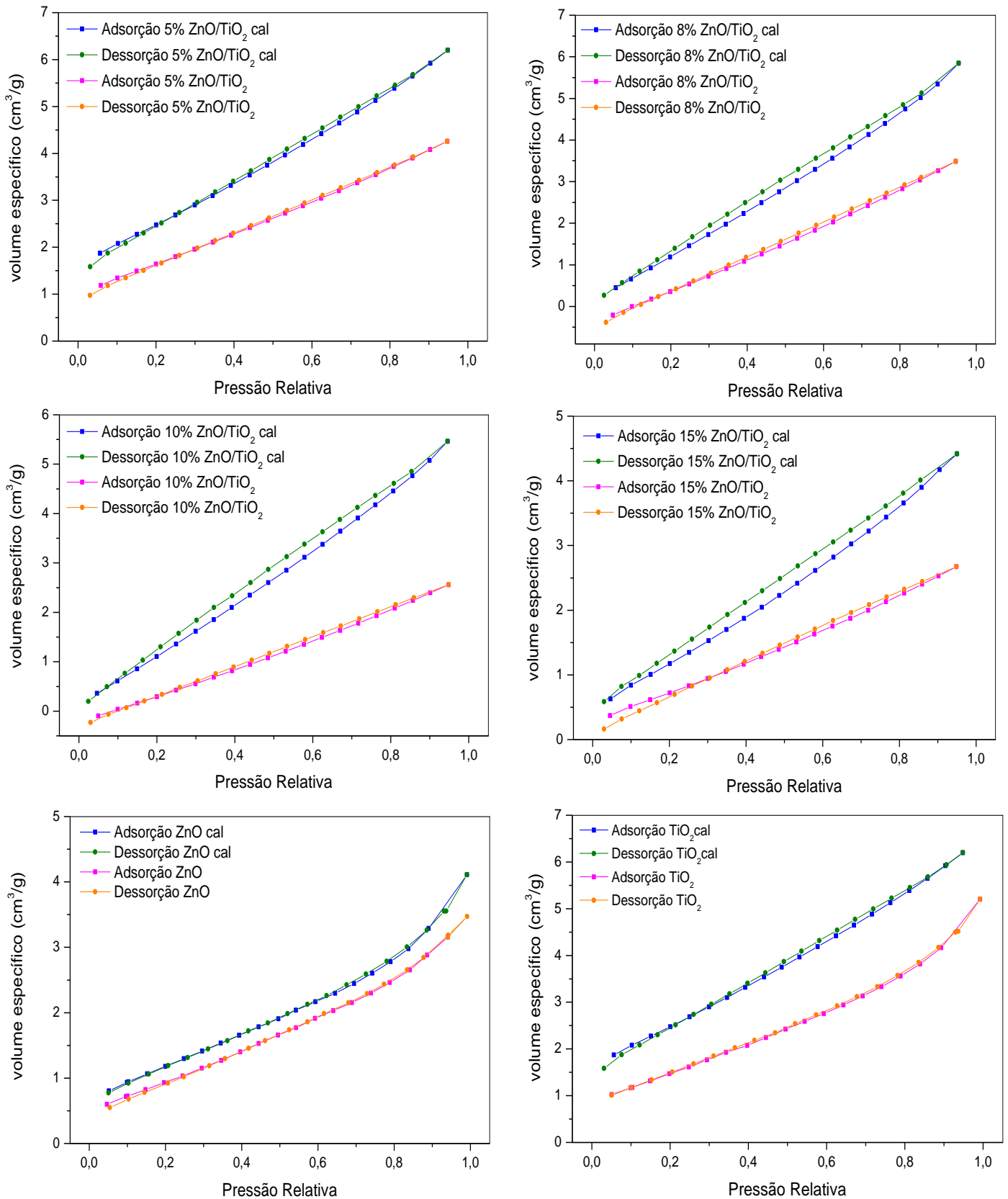


Figura 25: Isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores sintetizados e comerciais, calcinados a 400 °C e não calcinados.

No entanto, em todas as isotermas há presença de histereses do tipo H3, indicando assim a existência de mesoporos devido a condensação capilar entre as partículas na faixa de adsorção em multicamadas (WEBB e ORR, 1997; ROUQUEROL *et al.*, 2014). Pode-se observar ainda uma linearidade nas isotermas dos catalisadores sintetizados, isso indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do adsorvato (N_2), não indicando uma capacidade máxima para adsorção (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 1993).

Mediante as isotermas apresentadas, pode se observar que a histerese indicando a presença da mesoporosidade encontra-se praticamente ausente nos catalisadores comerciais, enquanto que para os catalisadores suportados calcinados, essa característica é bastante evidente e torna-se mais acentuada à medida que o teor de zinco aumenta. Desta forma, o tratamento térmico dos catalisadores acentuou a presença de histereses, e conseqüentemente pode ter ocasionado um aumento da área de mesoporos.

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia com energia dispersiva de raios X (EDX)

As Figuras 26 e 27 apresentam as micrografias obtidas com as análises de microscopia eletrônica de varredura para os óxidos comerciais puros TiO_2 e ZnO , respectivamente, calcinados e não calcinados, obtidas com aumento de 20000 vezes. Observou-se por meio destas imagens tanto as partículas do TiO_2 quanto as do ZnO possuem estrutura superficial porosa, altamente particulada com distribuição não uniforme e formatos arredondados. As partículas de titânia com formato arredondado, semelhantes ao apresentado na Figura 26, também são relatados na literatura (AL-JOHANI, AL-ZAGHAYER e AL-MAYMAN, 2015; AL-MAYMAN *et al.*, 2017; CAMPOS *et al.*, 2017).

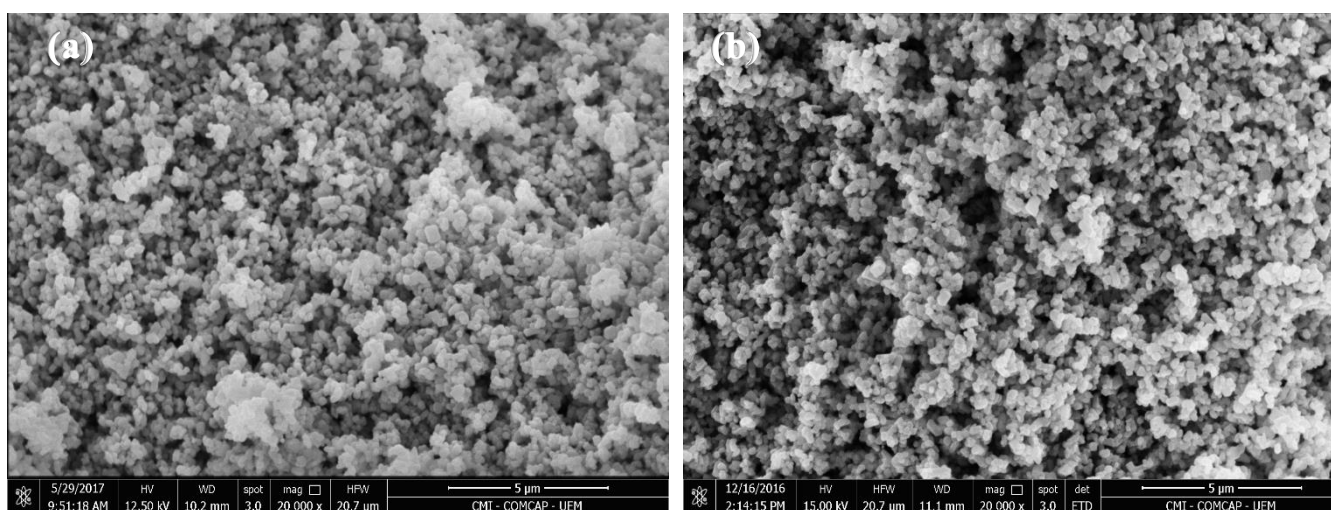


Figura 26: Micrografia do catalisador TiO_2 , (a) não calcinado e (b) calcinado, ampliado em 20000 vezes.

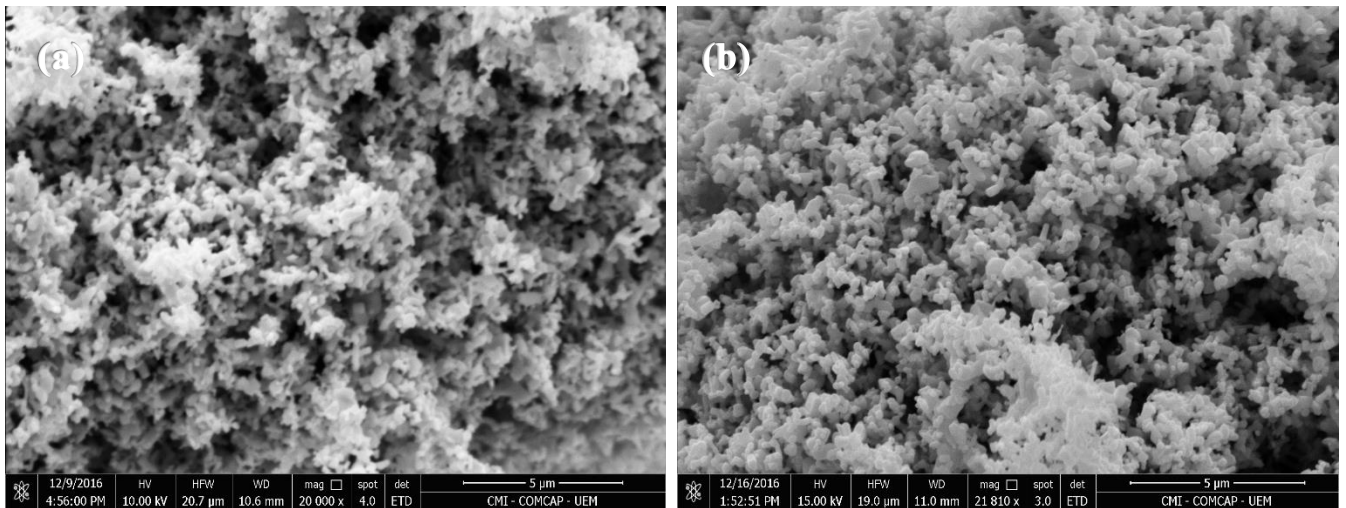


Figura 27: Micrografia do catalisador ZnO, (a) não calcinado e (b) calcinado ampliado em 20000 vezes.

As Figuras 28 – 31 apresentam as micrografias obtidas para amostras de titânia contendo 5, 8, 10 e 15%, em massa de zinco respectivamente, sem e com tratamento térmico, com ampliação de 20000 vezes. Por meio das micrografias dos catalisadores suportados não calcinados é possível observar que as partículas se mostraram mais próximas uma da outra, provavelmente, devido à presença de umidade entre as partículas e também em sua superfície, acarretando assim uma baixa porosidade e um formato mais compacto.

Além disso, para estes catalisadores, verifica-se uma intensa presença de cristais aglomerados. Possivelmente, essa aglomeração é causada também pela umidade contida nos catalisadores devido ao processo de síntese. Grande parte da formação destes cristais presente no meio das partículas deve-se à mistura dos óxidos, comprovando que a impregnação do zinco ocasionou uma mudança na estrutura da titânia.

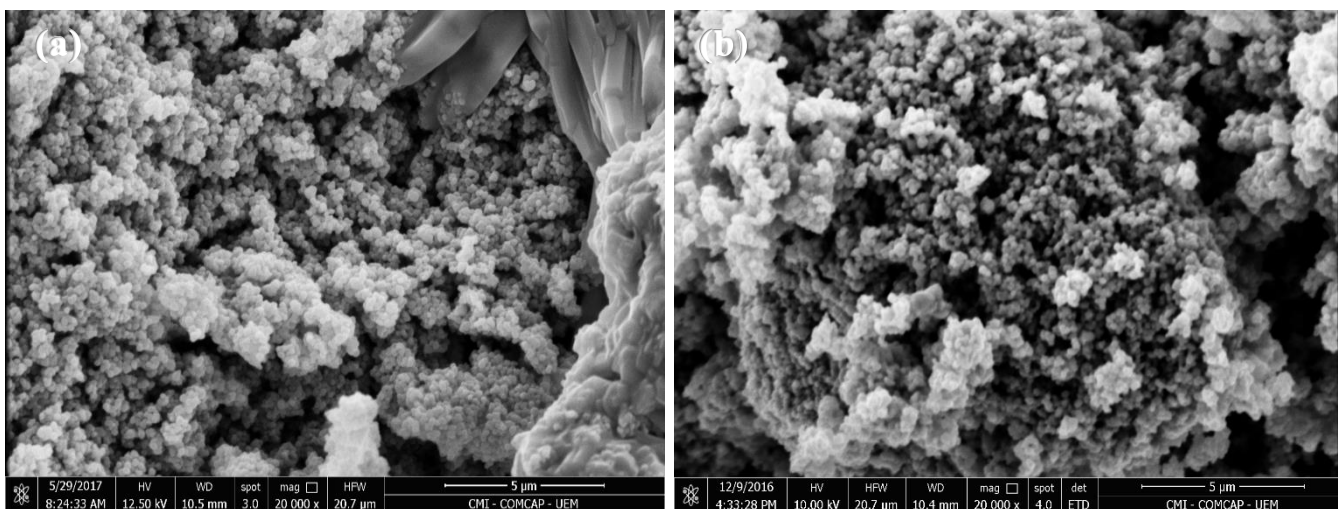


Figura 28: Micrografia do catalisador 5% ZnO/TiO₂, (a) não calcinado e (b) calcinado ampliado em 20000 vezes.

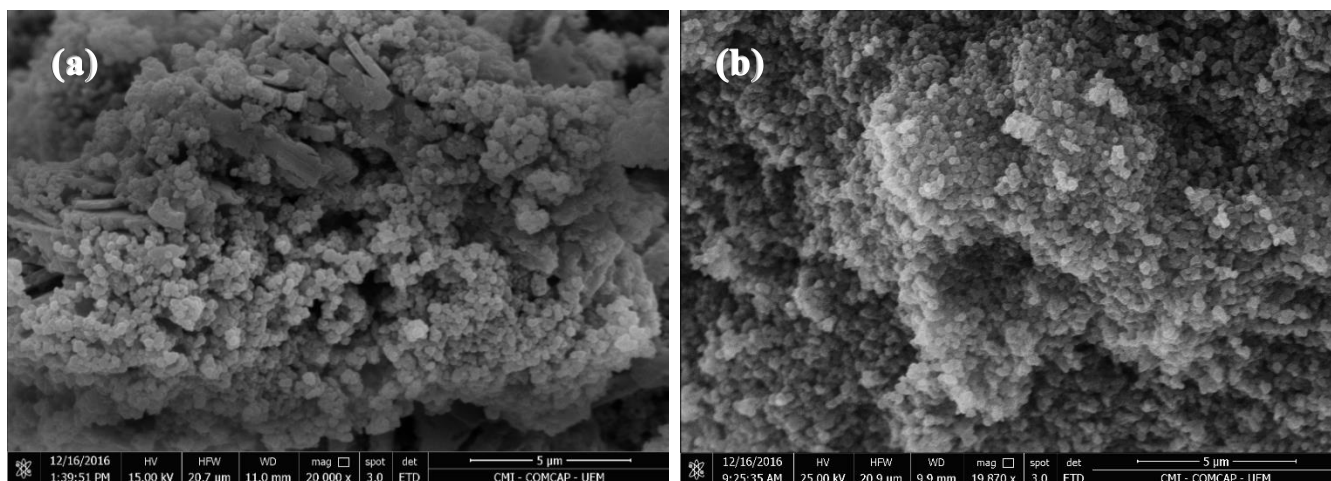


Figura 29: Micrografia do catalisador 8% ZnO/TiO₂, (a) não calcinado e (b) calcinado, ampliado em 20000 vezes.

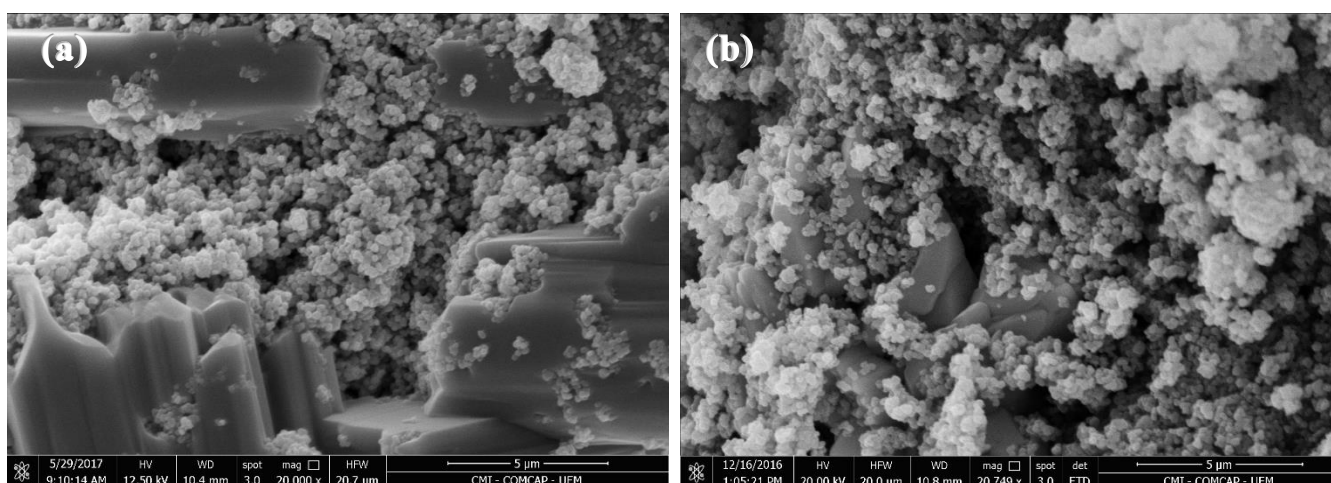


Figura 30: Micrografia do catalisador 10% ZnO/TiO₂, (a) não calcinado e (b) calcinado, ampliado em 20000 vezes.

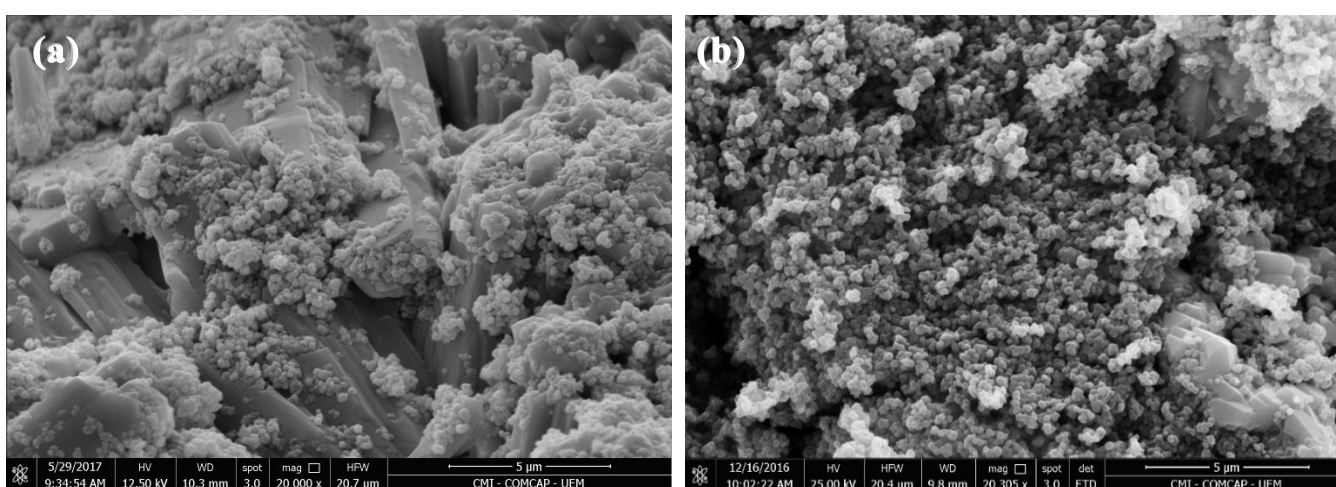


Figura 31: Micrografia do catalisador 15% ZnO/TiO₂, (a) não calcinado e (b) calcinado, ampliado em 20000 vezes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ainda, de acordo com os resultados obtidos foi possível observar que o tratamento térmico proporcionou uma melhor distribuição dos cristais de ZnO/TiO₂ formados nos catalisadores suportados, preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, além de proporcionar um aumento na esfericidade das partículas, tornando evidente o aumento da porosidade das partículas. Por essa razão, o processo de calcinação favoreceu a formação de partículas com maiores áreas superficiais e volumes específicos, conforme observados nas análises de adsorção-dessorção de N₂.

A Figura 32, por sua vez, apresenta os resultados obtidos com as análises de EDX realizadas nos catalisadores suportados 5%ZnO/TiO₂, 8%ZnO/TiO₂, 10%ZnO/TiO₂ e 15%ZnO/TiO₂, bem como nos óxidos comerciais puros ZnO e TiO₂, calcinados a 400 °C. De acordo com os espectros obtidos foi possível identificar na superfície dos catalisadores a presença de Zn, Ti e O, além de Au (ouro) oriundo da metodologia de preparação da amostra para análise.

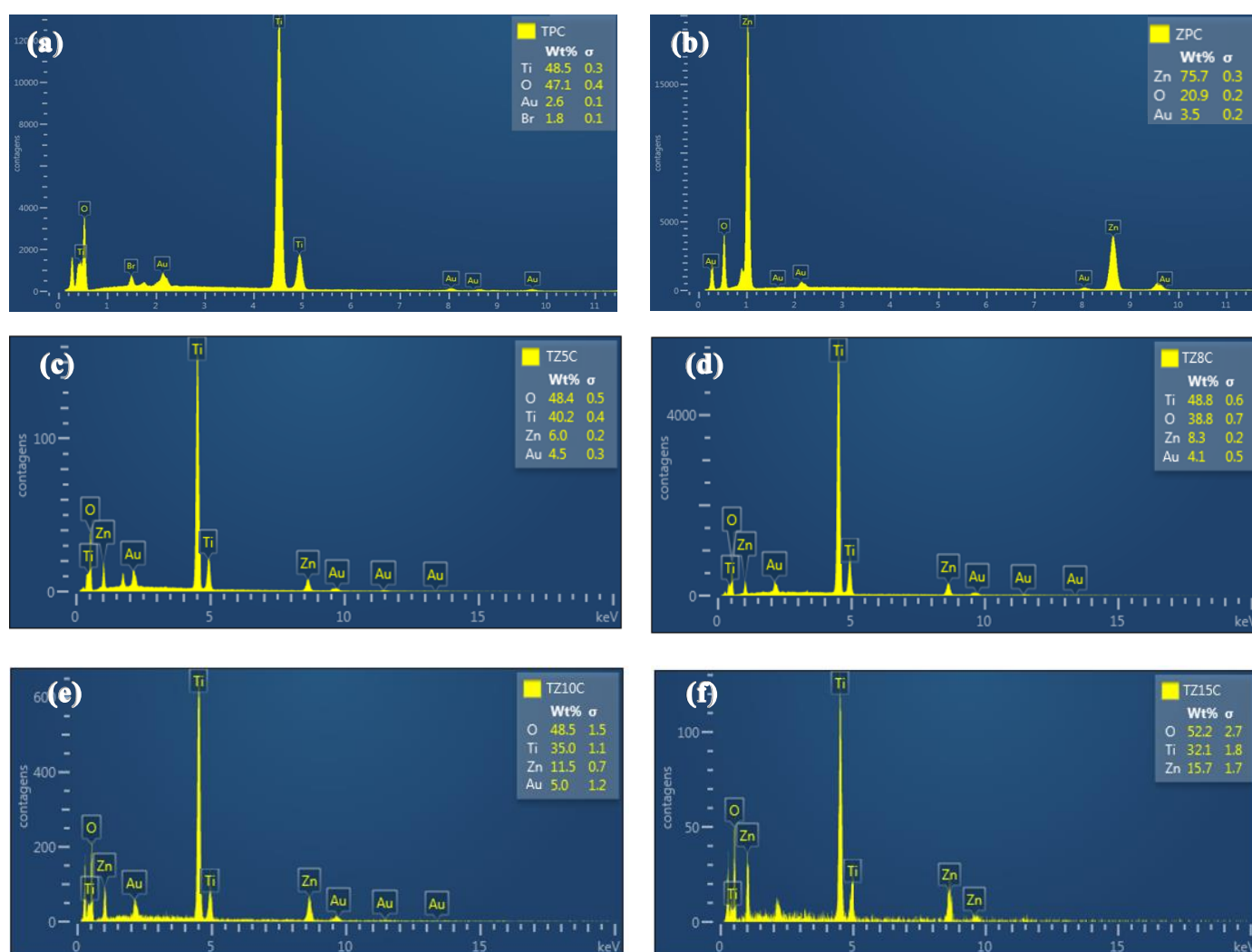


Figura 32: Espectros EDX para as amostras calcinadas dos catalisadores comerciais, (a) TiO₂ e (b) ZnO, bem como as sintetizadas, (c) 5% ZnO/TiO₂, (d) 8% ZnO/TiO₂, (e) 10% ZnO/TiO₂, (f) 15% ZnO/TiO₂.

Em particular, foi detectada a presença do elemento bromo na superfície das amostras de TiO₂ calcinado. Este fato deve-se, provavelmente, a uma pequena contaminação externa ocorrida durante o preparo da amostra para posterior análise. Além do mais, observa-se que as quantidades em porcentagem mássica do elemento Zn encontrado nas amostras sintetizadas foram próximas às quantidades adicionadas na síntese dos catalisadores, comprovando assim uma boa impregnação do zinco em TiO₂, e consequentemente, uma boa eficiência do método de preparação dos catalisadores.

5.1.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

As Figuras 33 e 34 mostram os resultados da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) obtidos para os óxidos puros, TiO₂ e ZnO, bem como para os catalisadores suportados 5% ZnO/TiO₂, 8% ZnO/TiO₂, 10% ZnO/TiO₂, 15% ZnO/TiO₂ não calcinados e calcinados, respectivamente. De acordo com os resultados apresentados na Figura 33 pode-se observar que o processo de síntese sem o tratamento térmico exerceu uma influência considerável nos espectros de FT-IR, uma vez que os picos entre 1300 a 1400 cm⁻¹ aparecem bastante intensos.

Estudos apontam que a ampla banda de absorção observada em aproximadamente 1387 cm⁻¹, presente na região pontilhada (II) da Figura 33 e também na Figura 34, está associada aos modos de vibração de estiramento da ligação Ti-O (MOFOKENG *et al.*, 2017; MORADI *et al.*, 2012a; SONI *et al.*, 2013). No entanto, consta no trabalho de Raja e colaboradores (2014) esta mesma banda de adsorção, que foi associada aos modos de vibração H-O-H presentes na estrutura dos cristais ZnO, as quais podem ser oriundas da água utilizada durante a síntese do catalisador (RAJA, RAMESH e GEETHA, 2014).

Ainda na região (II) pontilhada da Figura 33 também é observada uma banda de absorção em aproximadamente 1350 cm⁻¹, que segundo a literatura podem ser atribuídas a ligações de CH₂-O- e/ou de C-H proveniente de possíveis impurezas durante a síntese dos catalisadores (FILHO, 2012; GERAKINES *et al.*, 1994). Outra banda também oriunda de possíveis contaminações durante a preparação dos catalisadores encontrada entre 1700 e 1800 cm⁻¹ refere-se à vibração de estiramento assimétrico de C=O (ZHAO e QI, 2012).

As bandas observadas na região de 2430 cm⁻¹ (Figura 33) se devem a estiramentos característicos das ligações da molécula de CO₂, uma vez que todas as análises de FTIR foram realizadas sob atmosfera controlada (FILHO, 2012; GERAKINES *et al.*, 1994). Já a banda de absorção observada ao redor de 1650 cm⁻¹, presentes nas Figuras 33 e 34, pode ser atribuída às moléculas de H₂O, adsorvidas nas amostras durante o processo de síntese (MORADI *et al.*, 2012b).

Com relação ao ZnO puro, as bandas presentes na faixa de 400-600 cm⁻¹, mostradas nas Figuras 33 e 34, podem ser atribuídas às vibrações de Zn-O (MOFOKENG *et al.*, 2017; AL-JOHANI, AL-ZAGHAYER e AL-MAYMAN, 2015; AL-MAYMAN *et al.*, 2017; MORADI *et al.*, 2012a). Além disso, de acordo com a literatura, bandas

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

observadas em torno de 650 e 800 cm^{-1} , presentes nos catalisadores suportados calcinados não calcinados, podem também estar relacionadas com a vibração de Zn-Ti-O (MORADI *et al.*, 2012b).

Por sua vez, as bandas relativas ao TiO_2 puro são observadas na região abaixo de 1000 cm^{-1} , apresentadas na zona (I) tracejada nas Figuras 33 e 34. As bandas observadas entre 650 e 550 cm^{-1} são características das ligações Ti-O e as observadas entre 495 e 455 cm^{-1} estão relacionadas a grupos Ti-O-Ti (GHARAGOZLOU e BAYATI, 2015). Estas bandas características do TiO_2 predominam também nos catalisadores suportados.

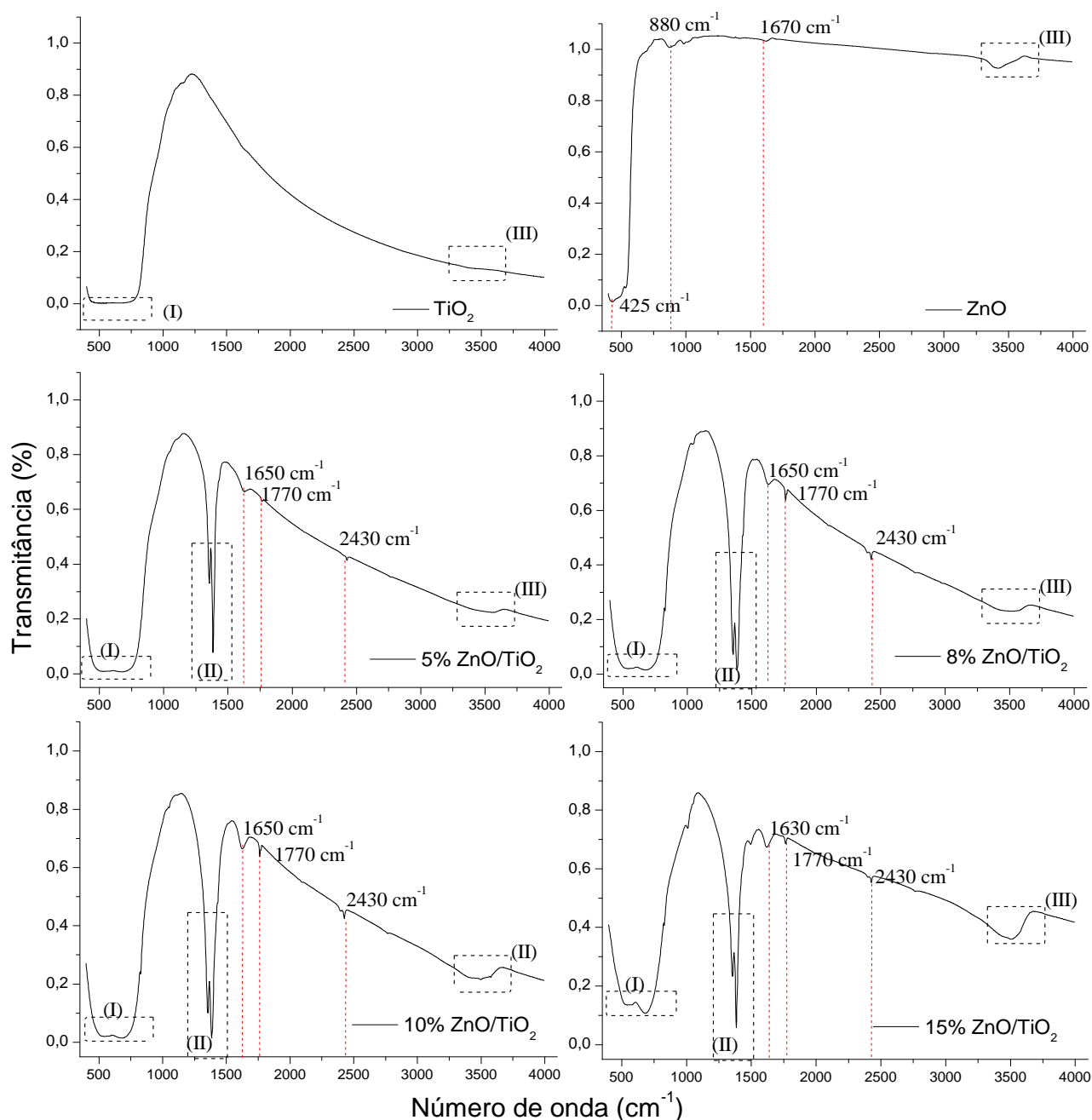


Figura 33: Espectros FT-IR dos catalisadores sintetizados e comerciais não calcinados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

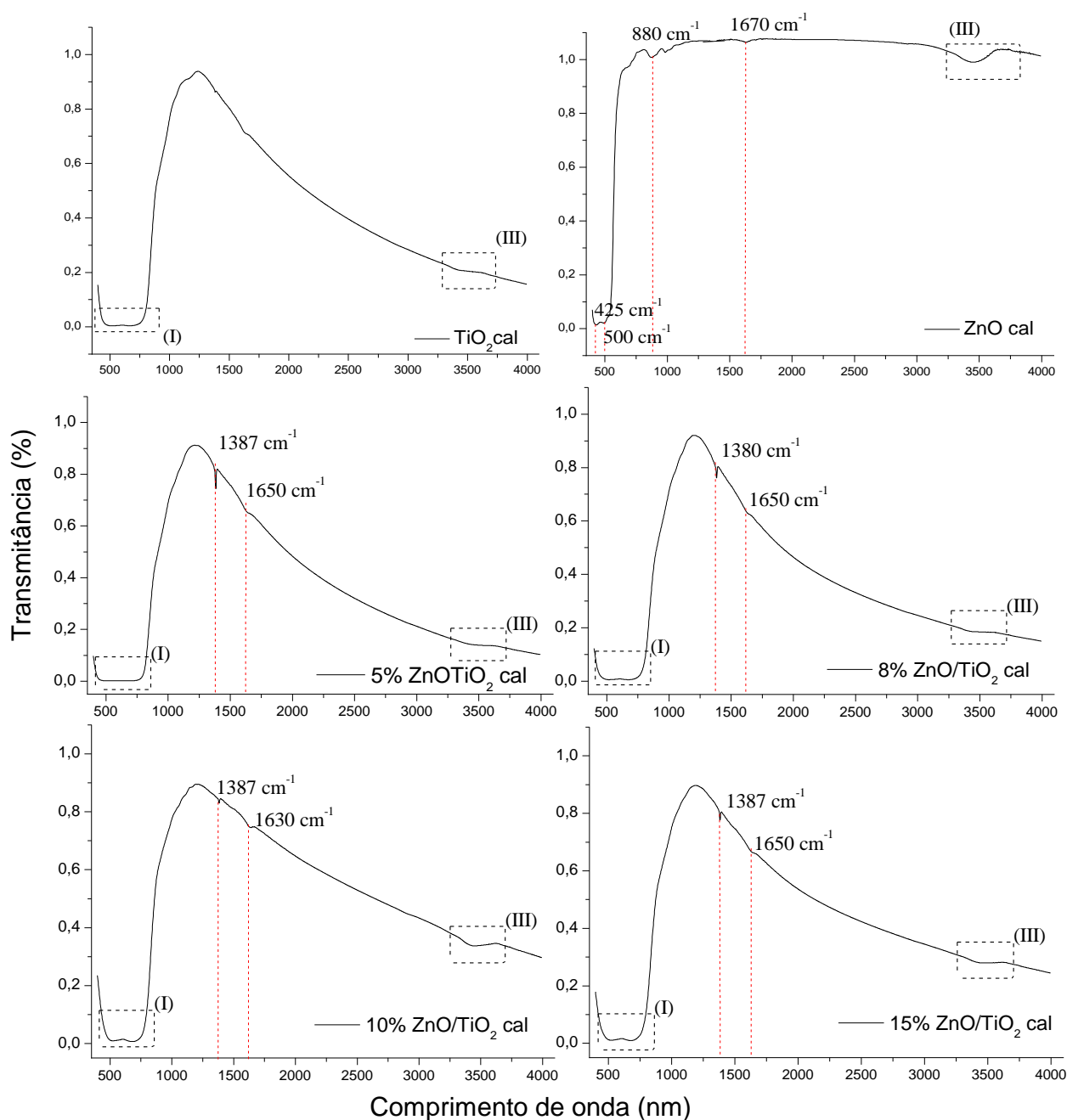


Figura 34: Espectros FT-IR dos catalisadores sintetizados e comerciais calcinados a 400 °C.

As vibrações entre 3450 e 3500 cm^{-1} , evidente na região (III) das Figuras 33 e 34, indicam a presença de grupos hidroxilas OH (FILHO, 2012; AL-JOHANI, AL-ZAGHAYER e AL-MAYMAN, 2015; KHAN e KHALID, 2010; BECHERI *et al.*, 2008; GERAKINES *et al.*, 1994). De acordo com a figura 34 foi possível observar que as bandas em 1350, 1770 e 2430 cm^{-1} , referentes às impurezas, desapareceram com a calcinação dos catalisadores.

5.1.6 Ponto de carga zero (PCZ)

Os resultados obtidos das análises de Ponto de Carga Zero (PCZ) para os catalisadores calcinados estão apresentados nas Figuras 35 – 40. É importante ressaltar que os valores encontrados para os catalisadores suportados e os óxidos comerciais puros sem calcinar foram muito próximos dos valores encontrados para os calcinados. Portanto o tratamento térmico não teve influência nos valores do PCZ. Por essa razão serão apresentados somente os gráficos para os catalisadores calcinados. Deve-se destacar que o PCZ corresponde à faixa onde o pH_{final} se mantém constante independentemente do $\text{pH}_{\text{inicial}}$, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão (GUILARDUCI *et al.*, 2006). Por essa razão, os valores de ponto de carga zero são apontados como a média aritmética dos pontos em que os valores do pH_{final} se apresentaram constantes.

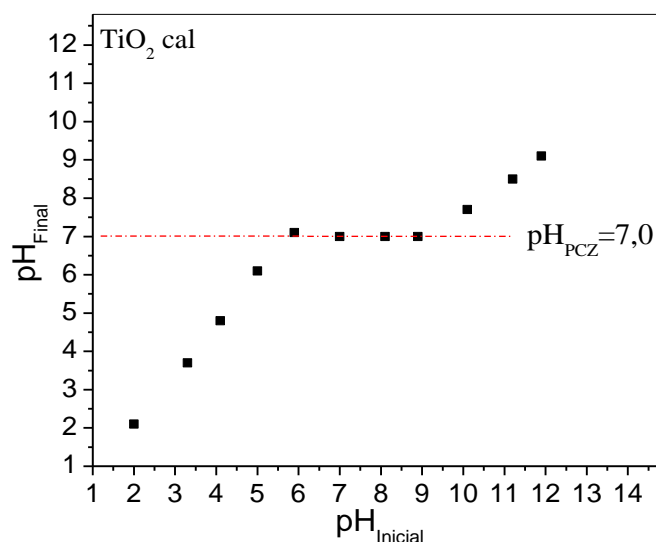


Figura 35: Ponto de carga zero para o TiO_2 calcinado.

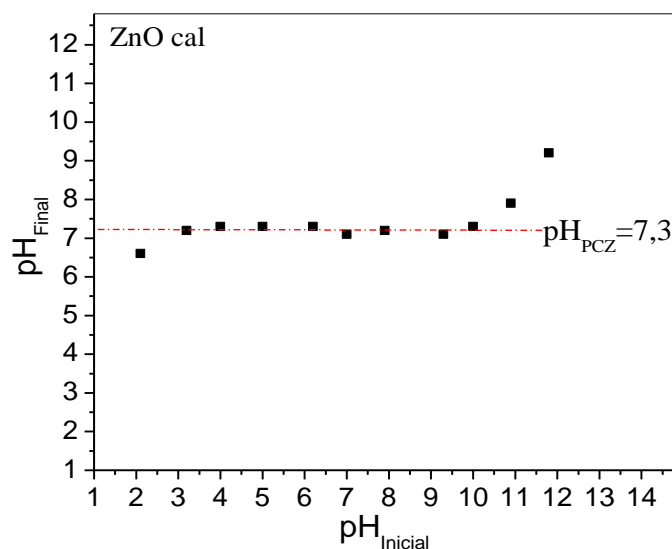


Figura 36: Ponto de carga zero para o ZnO calcinado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pontos de carga zero encontrados para os catalisadores comerciais, TiO_2 e ZnO foram 7,0 e 7,3 respectivamente, conforme Figuras 35 e 36. De fato, os valores obtidos para o TiO_2 puro estão de acordo com os apresentados na literatura, uma vez que o valor obtido para a fase cristalina anatase é próximo aos encontrados por Hadjltaief *et al.* (2016), que obtiveram pH_{PCZ} 7,4, por Cherif *et al.* (2014), que apresentaram pH_{PCZ} entre 6-7, e por Alaton *et al.* (2002), que observaram um pH_{PCZ} próximo de 7.

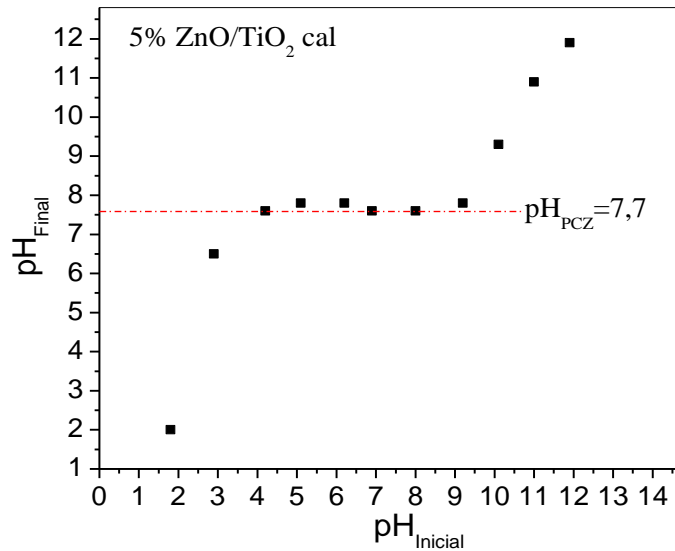


Figura 37: Ponto de carga zero para 5%ZnO/TiO₂ calcinado.

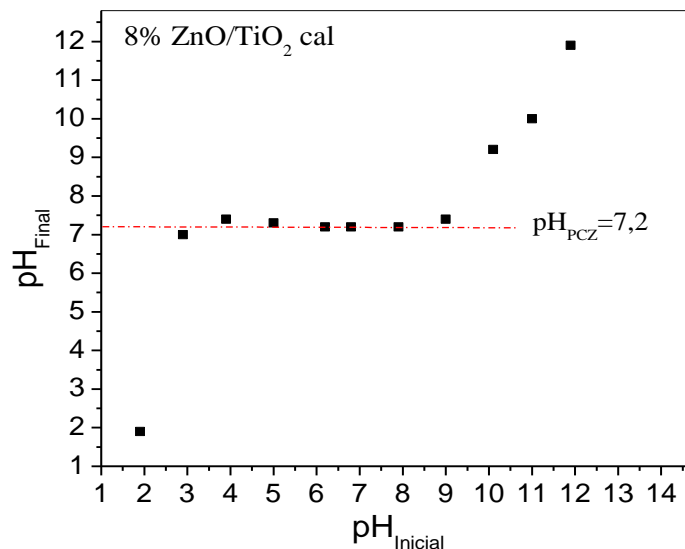


Figura 38: Ponto de carga zero para 8%ZnO/TiO₂ calcinado.

No que diz respeito ao ZnO , o valor obtido está de acordo com o que foi observado por Gaya *et al.* (2009), um pH_{PCZ} na faixa de 6 – 7, bem como com o obtido por Cruz *et al.* (2010), que encontraram um pH_{PCZ} entre 7 e 8. Por meio dos gráficos apresentados nas Figuras 35 – 40 pode-se observar que todos os pH_{PCZ} dos catalisadores se encontram

na faixa entre 7 e 8. Em virtude disso, foi possível afirmar que a adição de zinco na superfície da titânia não afetou significativamente as cargas na superfície. Os resultados obtidos encontram-se em consonância com os valores de PCZ observados pelos pesquisadores Hadjitaief *et al.* (2016) e Jafari *et al.* (2015), que encontraram valores de pH_{PCZ} entre 6-7 para catalisadores ZnO/TiO₂.

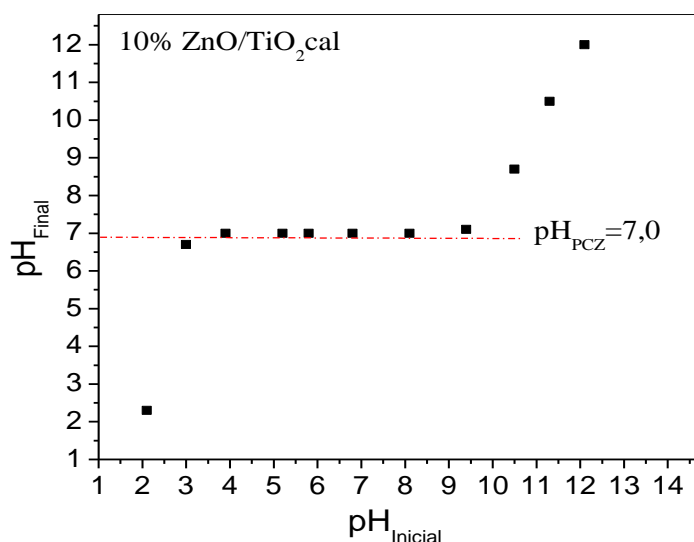


Figura 39: Ponto de carga zero para 10%ZnO/TiO₂, calcinado.

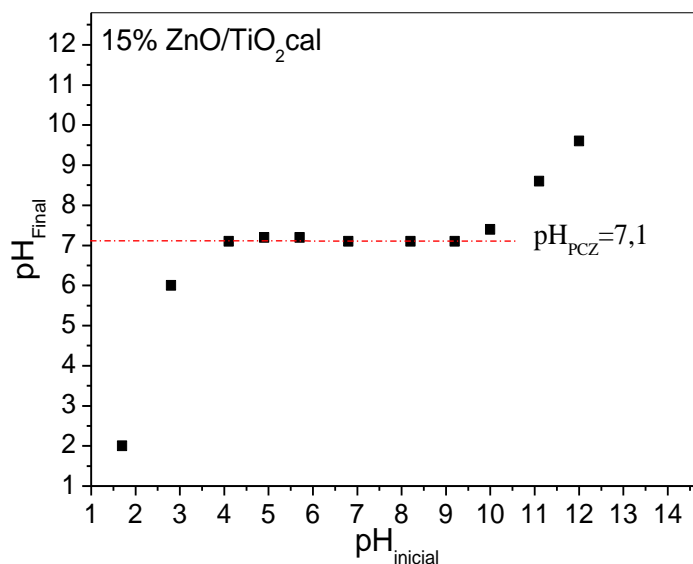


Figura 40: Ponto de carga zero para 15%ZnO/TiO₂, calcinado.

Analisando ainda os gráficos apresentados nas Figuras 35 a 40 pode-se verificar, de forma geral, que para uma faixa de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ entre 3 e 9, aproximadamente, a superfície dos catalisadores não se encontra carregada devido ao pH_{final} manter-se constante. Isso quer dizer que dentro desta faixa estes catalisadores se comportaram de maneira igual durante os processos fotocatalíticos. Por essa razão, nos estudos da influência do pH nos

processos fotocatalíticos do presente trabalho foram adotados um valor inferior a 3, em que a partícula semicondutora está carregada positivamente, para se estudar a influência do meio ácido na reação, e um valor superior a 9, em que a superfície do catalisador está carregada negativamente, a fim de se analisar a influência do meio básico na reação.

5.1.7 *Espectroscopia fotoacústica*

Para se estudar a resposta óptica dos catalisadores comerciais TiO₂ e ZnO puros, bem como dos catalisadores suportados à base de TiO₂ contendo diferentes porcentagens em massa de zinco (5, 8, 10, 15%), calcinados e não calcinados, foram realizadas análises de espectroscopia fotoacústica apresentadas na Tabela 16. Para os óxidos puros TiO₂ e ZnO foram obtidos valores experimentais de *band gap* próximos daqueles encontrados na literatura (LENZI *et al.*, 2011; COLMENARES *et al.*, 2006). Os valores de *band gap* encontrados para o TiO₂ calcinado e não calcinado, foram de 3,21 e 3,22, respectivamente, enquanto que para o ZnO calcinado e não calcinado, foram de 3,23 e 3,25, respectivamente.

De fato, segundo Lenzi *et al.* (2011) e Colmenares *et al.* (2006) a fase cristalina anatase apresenta *band gap* de 3,22 eV. Para o óxido de zinco Mohamed e Salam (2014) e Ba-abbad *et al.* (2013), encontraram valor de *band gap* de 3,37 eV, enquanto Aydin *et al.* (2013) e Sakthivel *et al.* (2003) relatam valores de *band gap* para este semicondutor da ordem de 3,19 eV e 3,17 eV, respectivamente. Desta forma, os valores encontrados para o *band gap* dos óxidos puros comerciais estão de acordo com os obtidos na literatura. A margem de erro obtida pode estar relacionada aos parâmetros utilizados no tratamento dos dados.

Tabela 16: Energia de *band gap* dos catalisadores à base de TiO₂ contendo diferentes cargas de zinco, não calcinados e calcinados a 400 °C.

Tipo de catalisador	Energia de <i>band gap</i> (eV)		Comprimento de onda (nm)	
	<i>Não calcinado</i>	<i>Calcinado</i>	<i>Não calcinado</i>	<i>Calcinado</i>
TiO₂ comercial	3,22	3,21	386	386
ZnO comercial	3,25	3,23	382	384
5% ZnO/TiO₂	3,14	3,14	395	395
8% ZnO/TiO₂	3,13	3,13	396	396
10% ZnO/TiO₂	3,13	3,12	396	397
15% ZnO/TiO₂	3,13	3,10	396	400

Os catalisadores suportados à base de TiO₂ contendo diferentes cargas de ZnO (5, 8, 10, 15%) apresentaram valores da energia de *band gap* inferiores, porém próximos, aos

obtidos para os óxidos comerciais puros, valores observados entre 3,10 e 3,14. Al-Johani *et al.* (2015) avaliaram o efeito de diferentes cargas de zinco (1,5; 10; 12 e 20% em massa) na superfície da titânia nos valores de *band gap*. Os autores observaram que a adição de zinco resultou em valores de *band gap* abaixo dos obtidos para os óxidos puros. Para catalisadores contendo 5 e 10% de zinco os valores obtidos foram de 3,12 e 3,09 eV respectivamente (AL-JOHANI, AL-ZAGHAYER e AL-MAYMAN, 2015).

Desta forma, observa-se que os valores obtidos para a energia de *band gap* para os catalisadores suportados contendo 5%Zn/TiO₂ (3,14 eV, não calcinado e calcinado) e 10%ZnO/TiO₂ (3,13 e 3,12 eV, não calcinado e calcinado, respectivamente) foram inferiores, porém próximos, aos obtidos por Al-Johani e colaboradores (2015). Além disso, valores de 3,22 eV foram encontrados para catalisadores contendo 12% de ZnO em TiO₂ (MOHAMMADI, SHARIFNIA e SHAVISI, 2016). Enquanto que valores de 3,25 e 3,2 eV foram encontrados para energia de *band gap* em catalisadores contendo 5 e 10% de ZnO na superfície do TiO₂, respectivamente (AL-MAYMAN *et al.*, 2017). Contudo, Sansiviero e Faria (2014) encontraram valor de *band gap* para catalisadores contendo 10% de zinco em titânia, calcinado a 350 °C, da ordem de 3,55 eV, valor este bem superior aos encontrados para os óxidos puros.

5.2 Testes Reacionais

Antes dos ensaios experimentais foram realizadas as varreduras espectrais dos diferentes compostos, por meio da espectrometria de absorção molecular (UV-Vis) para determinação do comprimento de onda máximo da atrazina e de seus produtos de degradação; por meio da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para quantificação da atrazina, aplicação do método em gradiente para identificação dos possíveis produtos e testes de adsorção na ausência de luz. Após, foram realizados os ensaios experimentais sob radiação MW e MW-UV, na unidade experimental I; testes reacionais sob radiação UV, na unidade experimental II e identificação dos produtos da degradação da atrazina gerados sob radiação UV, MW, MW-UV, descritos a seguir.

5.2.1 Medidas espectrais dos padrões

As avaliações dos testes reacionais foram realizadas por meio da espectrometria de absorção molecular (UV-Vis), a fim de acompanhar a variação na absorbância no comprimento de onda da atrazina, bem como verificar se houve a formação de produtos por meio das mudanças de comportamento do comprimento de onda. Por essa razão, executou-se a varredura espectral na concentração de 1 mg/L, de atrazina (ATZ) e dos possíveis produtos de degradação, tais como: desetilatraxina (DEAT), desisopropilatraxina (DIAT), hidroxiatraxina (HAT), desetil-hidroxiatraxina (DEHAT), desetil-desisopropil-hidroxiatraxina (DEDIHAT) (Figura 41), para determinação dos seus comprimentos de onda máxima absorção. Após a varredura, realizada no intervalo de 190 a 300 nm, e obtenção do perfil espectral foi determinado o comprimento de onda com máxima absorção molecular para cada uma das espécies a serem monitoradas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

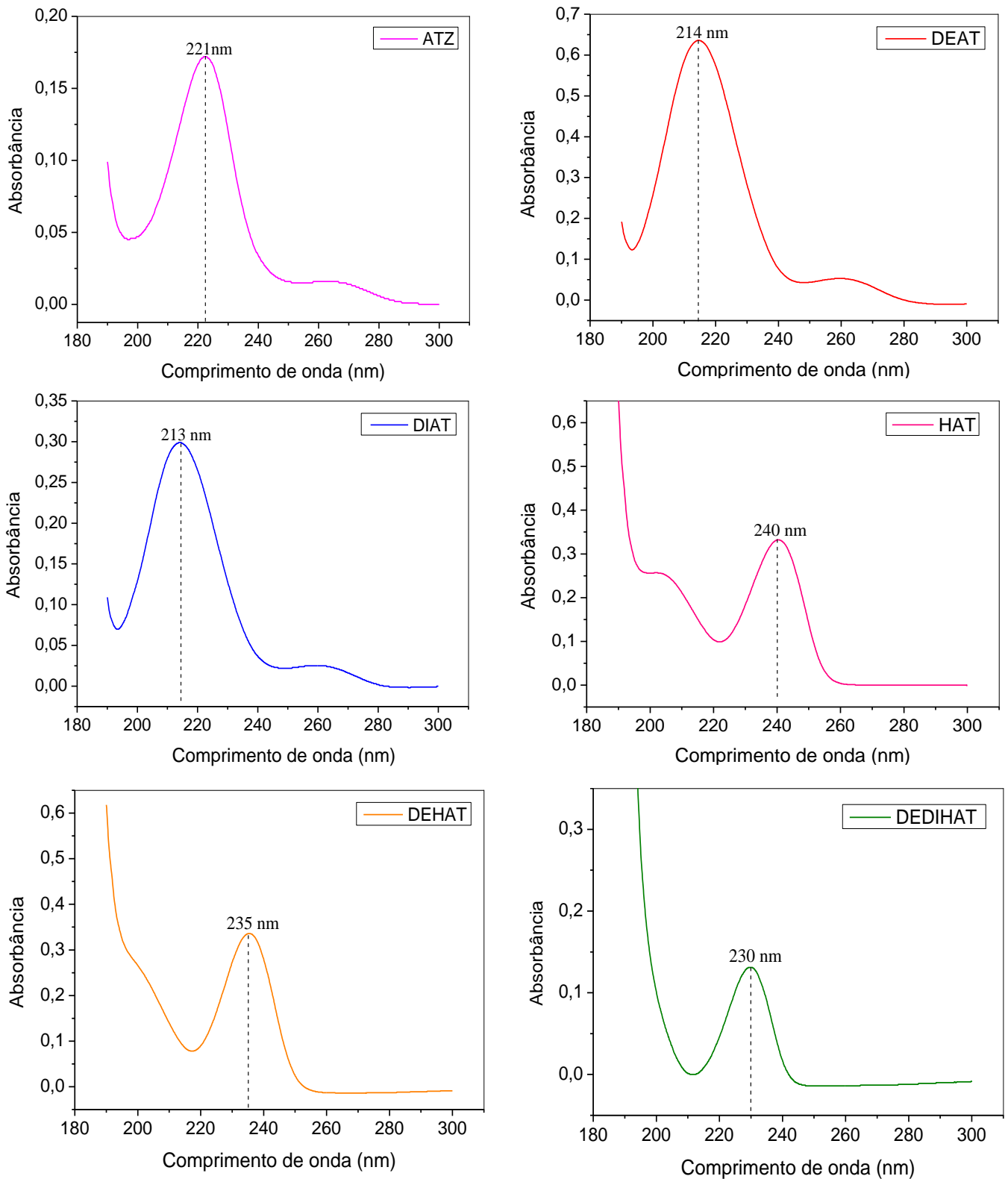


Figura 41: Identificação de comprimento de onda analítico das soluções aquosas dos padrões de Atrazina e de seus produtos de degradação a 1 mg/L.

As identificações dos comprimentos de onda analíticos, por espectrofotometria UV-Vis, se fazem necessárias, uma vez que durante o monitoramento da absorbância

molecular da atrazina com o desenvolvimento da reação, principal composto a ser analisado, é possível que ocorra a formação de produtos intermediários resultantes do processo de degradação. Estes valores encontrados de comprimento de onda também foram encontrados por outros pesquisadores (MOREIRA, 2015; HÉQUET, GONZALEZ e LE CLLOIREC, 2001; MCMURRAY, DUNLOP e E BYRNE, 2006; ARFINTEGUI *et al.*, 1995; LOPES, 2013).

Deste modo, como apresentado na Figura 41, o comprimento de onda selecionado para análise da atrazina no sistema de detecção do HPLC foi de 221 nm. Haja vista que esta escolha pode afetar a sensibilidade de alguns dos produtos de degradação resultantes do processo de degradação. Entretanto, a identificação dos produtos de degradação foi possível.

5.2.2 Curva de calibração cromatográfica

A cromatografia líquida é um método de grande sensibilidade e confiabilidade para quantificação de micropoluentes em amostras ambientais. Muitas metodologias já foram pesquisadas e testadas na identificação de pesticidas já que em grande parte dos países um controle é realizado, pois a concentração limite em suas águas é restrita e sujeita às legislações impostas por cada país. Em virtude disso, a metodologia em modo isocrático, empregada neste estudo, para quantificação do herbicida durante o monitoramento das reações de degradação foi adaptado do trabalho de Pereira (2011). A descrição detalhada desta metodologia está na seção 4.4.3.

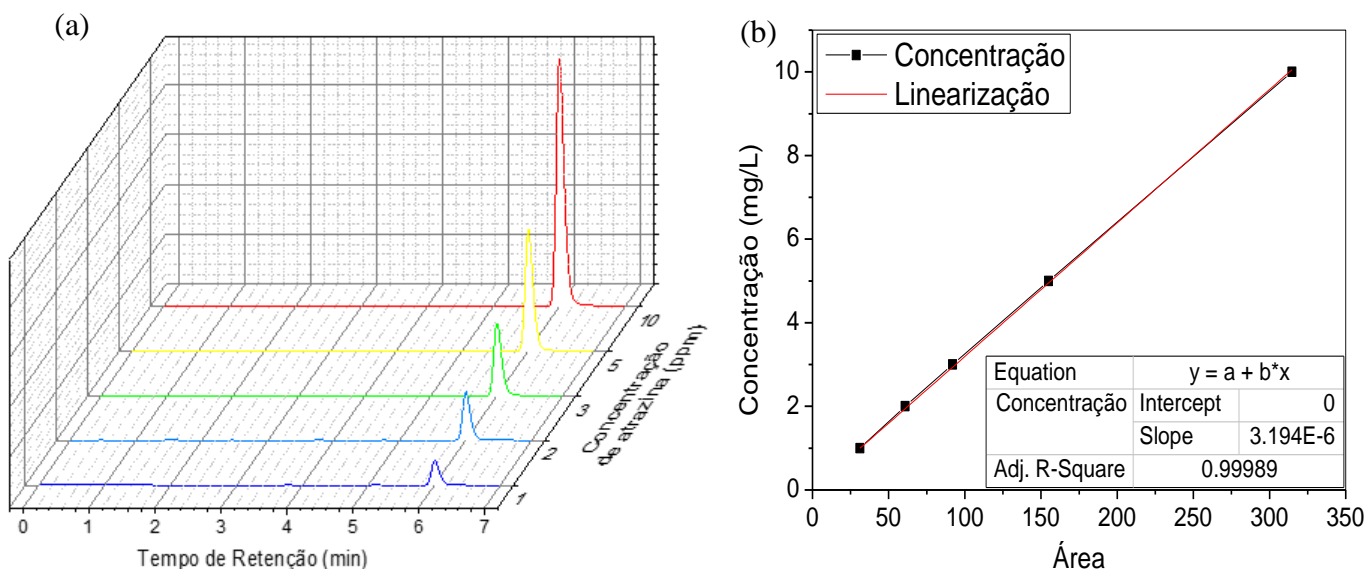


Figura 42: (a) Curva de calibração e, (b) Equação padrão de calibração, para a atrazina.

Portanto, para identificação e quantificação da atrazina durante o processo de degradação foi construída uma curva padrão de calibração, apresentada na Figura 42, usando esta metodologia. O tempo de retenção determinado para a atrazina durante a calibração foi de 6 min (Figura 42a), o mesmo encontrado por Pereira (2011). Além disso, a curva apresentou uma correlação de 99.98%, dando bastante confiabilidade nos resultados (Figura 42b). Vale a pena ressaltar que a equação obtida desta curva foi usada para monitorar a concentração da atrazina das amostras obtidas tanto na unidade experimental I, utilizada na Unifal, quanto na unidade II, utilizada na UEM.

5.2.3 *Testes de Adsorção*

Os resultados obtidos com os testes de adsorção realizados na presença dos óxidos comerciais puros, calcinados e não calcinados, bem como na presença dos catalisadores à base de TiO_2 , preparados pelo método da impregnação úmida com excesso de solvente, contendo 5, 8, 10 e 15% em massa de zinco, não calcinados e calcinados a 400 °C, estão apresentados na Figura 43.

Com base nos resultados mostrados na figura, nota-se que ocorreu a adsorção do contaminante na superfície dos catalisadores em todas as amostras analisadas. Além disso, é perceptível uma adsorção maior na superfície dos catalisadores calcinados em relação aos não calcinados, provavelmente devido ao aumento da área específica e do volume específico de poros com o tratamento térmico realizado nos catalisadores.

A porcentagem de adsorção na superfície dos catalisadores TiO_2 puro, 5% ZnO/TiO_2 , 8% ZnO/TiO_2 e 15% ZnO/TiO_2 , foi de aproximadamente 12% para os calcinados a 400 °C e em torno de 9% para os não calcinados, enquanto que para o ZnO puro e para 10% ZnO/TiO_2 foi de aproximadamente 9% para os calcinados e cerca de 7% para os não calcinados.

Além do mais foi possível observar que o processo de adsorção ocorre dentro da primeira hora do processo, mantendo-se praticamente constante nas duas horas restantes. Este fato indica que o processo atingiu o equilíbrio após 60 minutos de ensaio. Segundo Fox e Dulay (1993), uma vez que o contaminante adsorvido na superfície do semiconductor pode atuar como um doador de elétrons, injetando elétrons do estado excitado para a banda de condução do semiconductor sob irradiação UV, auxiliando assim na reação.

Como os resultados apresentaram valores pequenos de adsorção pode-se dizer que apenas com a presença dos catalisadores não foi possível remover a atrazina presente na solução aquosa. Desta forma, provavelmente o processo de adsorção exerce pouca ou nenhuma influência na remoção do contaminante, nas condições estudadas. Contudo, como já mencionado anteriormente, a adsorção é um pré-requisito para se obter alta eficiência nas reações fotocatalíticas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

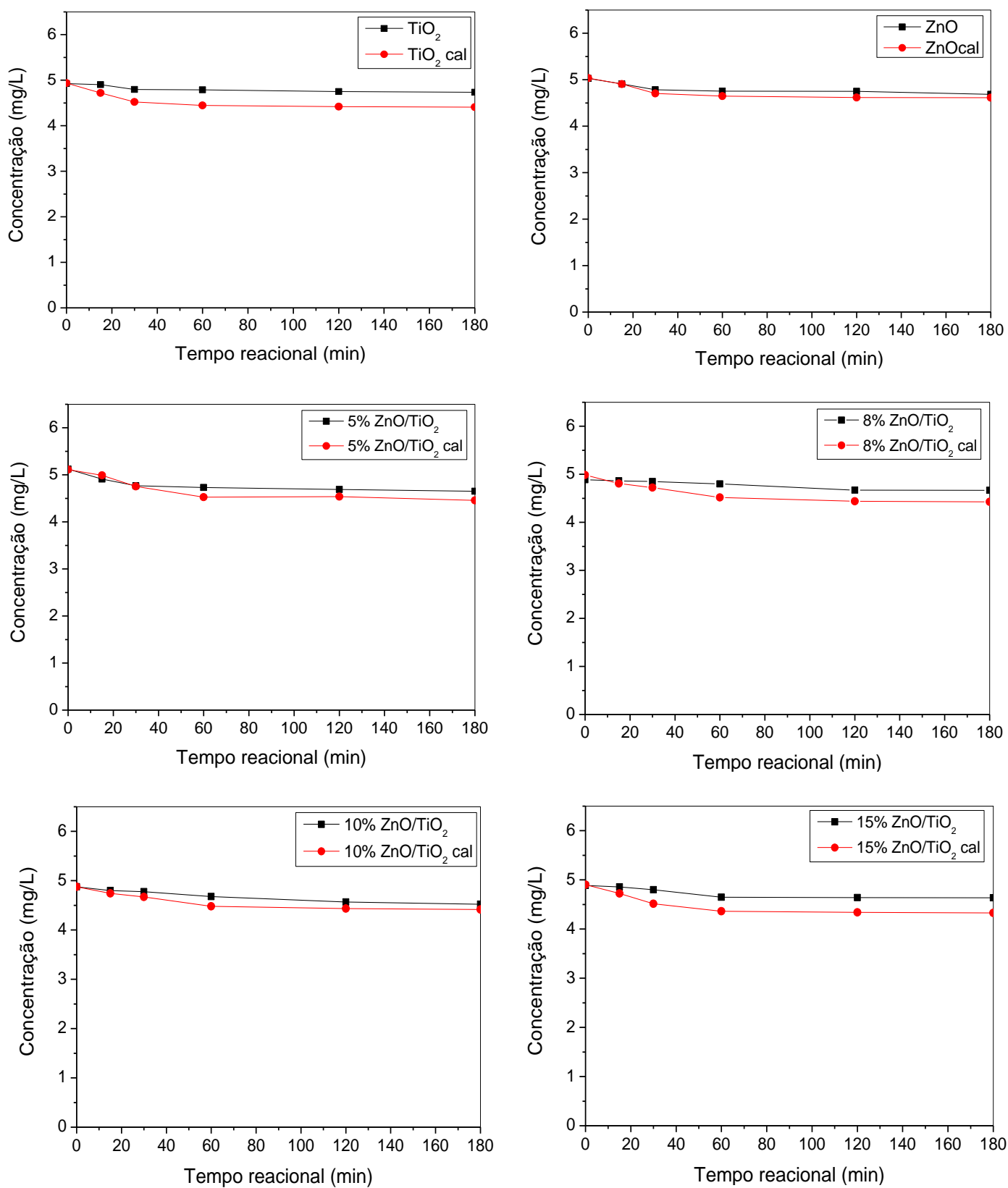


Figura 43: Adsorção da atrazina na superfície dos catalisadores comerciais e suportados, calcinados e não calcinados.

5.2.4 *Unidade experimental I – Testes reacionais sob radiação MW e MW-UV*

Na unidade experimental I foram realizados ensaios experimentais visando determinar a influência de alguns parâmetros na degradação da atrazina. Os parâmetros avaliados foram: a potência do equipamento de micro-ondas, o tipo de radiação (MW e MW-UV), a concentração de catalisador, o pH da solução inicial contendo atrazina, o efeito das radiações MW e MW-UV (fotólise), e as reações fotocatalíticas propriamente ditas. A avaliação e o monitoramento das amostras reagidas foram feitas por meio das varreduras espectrais e cromatogramas, obtidos através da espectrofotometria UV-Vis e da cromatografia líquida de alta eficiência em modo isocrático, respectivamente.

5.2.4.1. *Influência da potência do equipamento de micro-ondas e do tipo de radiação na degradação da atrazina*

Com o propósito de determinar qual a melhor potência do equipamento de micro-ondas na degradação da atrazina sob radiação MW-UV e MW, foram feitos estudos variando a potência em 50, 150, 300 e 500 W, a fim de encontrar o melhor ponto entre esses valores, conforme descrito na seção 4.3.3.1. A Figura 44 apresenta os resultados obtidos com este estudo mantendo fixas as condições mostradas na Tabela 8 (volume reacional: 10 mL; pH do meio: natural; temperatura do reator: 30 °C e pressão do reator: atmosférica) para tempo reacional de 30 segundos, utilizando somente o efeito da radiação.

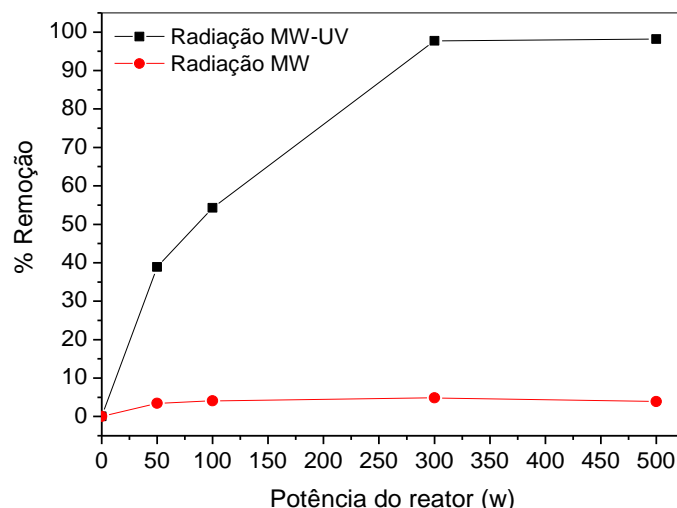


Figura 44: Estudo de potência realizado sob a radiação MW e MW-UV em 30 segundos de reação.

Observa-se que o percentual de remoção aumenta com o aumento da potência atingindo o máximo em 300 W e, a partir deste valor a quantidade removida permanece constante. Contudo, escolheu-se a potência do equipamento de 150 W, um valor

intermediário e inferior a 300 W, para realizar as demais reações em micro-ondas. Haja vista que se trabalharmos a 300W somente a radiação MW-UV alcança 97,5% de degradação em apenas 30 segundos, dificultando assim o estudo fotocatalítico.

Além disso, é possível observar que associação das radiações MW e UV (MW-UV) aumenta significativamente a eficiência da degradação da atrazina quando se compara com a utilização somente da radiação MW, uma vez que a porcentagem de remoção da atrazina na presença da radiação MW foi de aproximadamente 4,2% enquanto que na presença da radiação MW-UV foi de aproximadamente 97,5% em 300W de potência.

5.2.4.2. *Influência da concentração de catalisador na degradação da atrazina*

Para determinar a influência da quantidade de catalisador na degradação da atrazina, os ensaios foram realizados na presença do óxido de titânio puro não calcinado, por ser o precursor base de todos os catalisadores sintetizados. A concentração do catalisador variou em 100, 300, 500 e 700 ppm. A potência do equipamento micro-ondas foi mantida em 150 W e a reação foi conduzida sob radiação MW-UV, por apresentar melhores resultados do que os obtidos na presença da radiação MW.

As demais condições se mantiveram como descritas anteriormente na Tabela 8 (volume reacional: 10 mL; pH do meio: natural; temperatura do reator: 30°C e pressão do reator: atmosférica) para 60 segundos de reação. A Figura 45 apresenta a porcentagem de remoção da atrazina em função da variação da concentração do catalisador. De acordo com os resultados obtidos foi possível observar que a porcentagem de remoção diminui com o aumento da massa de catalisador.

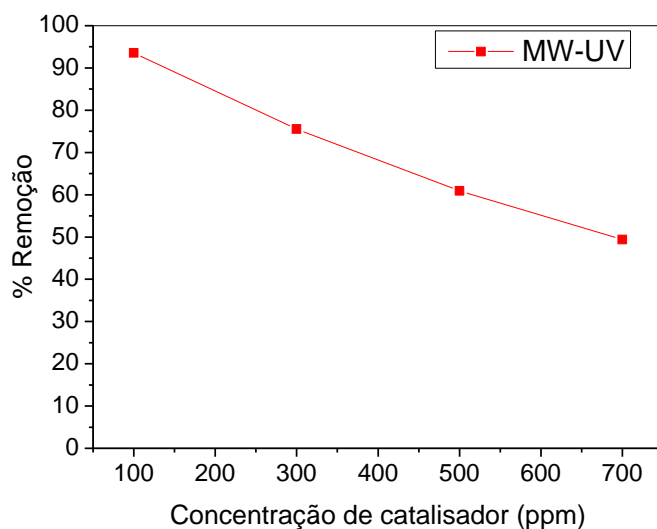


Figura 45: Influência da concentração de TiO_2 na degradação da atrazina, na presença de radiação MW-UV.

Desta forma, determinou-se que a melhor concentração de catalisador foi a de 100 ppm, em que a massa correspondente foi de 0,001g para os 10 mL do volume reacional. Resultado semelhante foi encontrado por Moreira (2015). O autor relata ter encontrado como concentração ótima de catalisador o valor de 100 ppm, para reações realizadas sob radiação MW-UV, tanto na presença de TiO₂ quanto na presença de ZnO.

Assim, após determinar os melhores valores de potência (150 W) e de concentração de catalisador (100 ppm), foi possível avaliar o efeito da fotólise, bem como as atividades fotocatalíticas dos catalisadores comerciais e suportados, preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente.

5.2.4.3. Fotólise sob radiação MW e radiação associada MW-UV

As reações fotocatalíticas foram realizadas na ausência dos catalisadores e na presença das radiações MW e MW-UV, para avaliar somente os efeitos destas radiações sobre a degradação do herbicida. As reações fotocatalíticas foram realizadas na potência de 150 W para tempos de reação nos intervalos de 120 e 240 segundos, e nas condições apresentadas na Tabela 8.

Os resultados obtidos com os testes de fotólise na presença da radiação micro-ondas (MW), bem como na presença da associação da radiação micro-ondas e ultravioleta (MW-UV) estão apresentados na Figura 46. De acordo com os resultados apresentados, a degradação da atrazina somente na presença da radiação MW foi praticamente desprezível evidenciando a necessidade da presença do fotocatalisador ou da associação das radiações micro-ondas e ultravioleta para um processo mais eficiente.

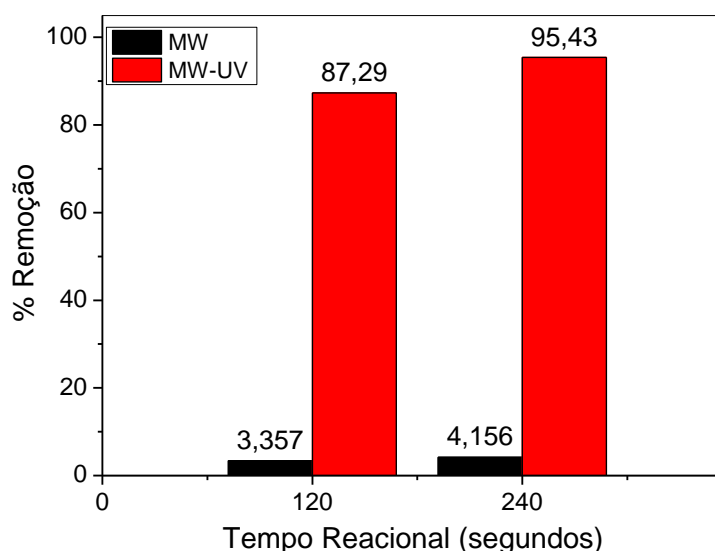


Figura 46: Fotólise na degradação da atrazina sob as radiações MW e MW-UV.

A porcentagem de remoção por fotólise ao final dos 120 e dos 240 segundos de reação foi de apenas 3,4 % e 4,2%, respectivamente, mantendo-se praticamente constante

para os dois tempos analisados. Estudos encontrados na literatura apontam que a fotólise de contaminantes orgânicos apenas na presença da radiação MW não se mostrou eficiente (CHEN *et al.*, 2011; TA *et al.*, 2006; HONG *et al.*, 2006). Chen *et al.* (2011) afirmam que a radiação MW é insuficiente para romper ligações das moléculas orgânicas.

De fato, foi possível observar uma excelente melhora com a associação das duas radiações, micro-ondas e ultravioleta (MW-UV), uma vez que a porcentagem de remoção por fotólise ao final dos 120 e dos 240 segundos de reação, sob radiação MW-UV, foi de aproximadamente 87 % e 95%, respectivamente.

Resultados similares foram obtidos por Zhanqi e colaboradores (2007) ao estudarem a degradação da atrazina na presença de radiações associadas (MW-UV). Para uma concentração inicial de atrazina de 5 ppm, os autores obtiveram 70% de remoção fotolítica para 5 minutos de reação. Da mesma forma, Moreira e colaboradores (2016) ao estudarem a fotólise da atrazina sob radiação MW-UV obtiveram mais de 80% de remoção para 2 minutos de reação.

5.2.4.4. *Reações fotocatalíticas sob radiação MW e radiação associada MW-UV*

Os testes fotocatalíticos na presença das radiações MW e MW-UV foram realizados com os catalisadores suportados à base de TiO₂ contendo diferentes cargas de ZnO (5, 8, 10 e 15%, em massa), calcinados a 400 °C. As reações fotocatalíticas foram realizadas na potência de 150 W para tempos de reação nos intervalos de 0, 120 e 240 segundos e com concentração de catalisador de 100 ppm. As demais condições foram mantidas de acordo com o apresentado na Tabela 8.

As Tabelas 17 e 18 apresentam em ordem decrescente a classificação do desempenho dos fotocatalisadores calcinados, na reação de degradação da atrazina na presença das radiações MW-UV e MW, respectivamente, após 240 segundos. A partir dos resultados obtidos, para as reações realizadas na presença da radiação MW-UV, foi possível observar um elevado percentual de remoção para todos os catalisadores analisados, já no segundo minuto de reação, alcançando valores superiores a 95%. Embora este fato se deva à ação conjunta das duas radiações MW e UV, como já visto anteriormente nos ensaios fotolíticos.

Além disso, foi perceptível que o catalisador a base de titânia contendo 10% de zinco apresentou o melhor resultado fotocatalítico sob as radiações associadas (MW-UV), sendo o único a alcançar degradação total da atrazina em 240 segundos de reação (Tabela 17). Valores similares foram obtidos por Zhanqi *et al.* (2007) e por Chen *et al.* (2011), que obtiveram a degradação total da atrazina em 5 minutos de reação, sob radiação MW-UV, utilizando nanotubos de TiO₂ e nanotubos de carbono revestido com titânia, respectivamente.

Tabela 17: Classificação do desempenho em radiação MW-UV dos fotocatalisadores sintetizados calcinados.

Fotocatalisadores	% Degradação (120 seg)	% Degradação (240 seg)
10%ZnO/TiO ₂	98,9	100,0
8%ZnO/TiO ₂	98,2	98,9
15%ZnO/TiO ₂	97,9	98,2
5%ZnO/TiO ₂	96,9	97,8
ZnO puro	97,7	97,9
TiO ₂ puro	96,3	97,6

Com relação aos resultados fotocatalíticos na presença da radiação MW pode-se afirmar que o catalisador contendo 15% de zinco calcinado se destacou frente aos demais catalisadores, apresentando mais de 70% de degradação após 240 segundos de reação (Tabela 18). Este resultado foi superior aos obtidos por Chen *et al.* (2011), que não detectaram degradação da atrazina mesmo após 20 min de reação sob radiação MW usando nanotubos de carbono. No entanto a degradação do herbicida na presença da radiação micro-ondas (MW) não foi tão eficiente quando na presença das radiações associadas (MW-UV), uma vez que não apresentou potencial suficiente para degradar totalmente o herbicida.

Tabela 18: Classificação do desempenho em radiação MW dos fotocatalisadores sintetizados calcinados.

Fotocatalisadores	% Degradação (120 seg)	% Degradação (240 seg)
15%ZnO/TiO ₂	43,3	74,1
8%ZnO/TiO ₂	41,9	71,2
10%ZnO/TiO ₂	41,1	70,9
5%ZnO/TiO ₂	40,9	69,9
ZnO puro	43,8	69,3
TiO ₂ puro	41,5	69,1

Ainda por meio das Tabelas 17 e 18 é possível comparar entre os desempenhos dos óxidos comerciais puros, TiO₂ e ZnO, e os demais catalisadores suportados sob as

radiações MW e MW-UV. Através destes resultados observamos apesar de todos os catalisadores, comerciais e sintetizados, tenham apresentado excelentes desempenhos, pode-se dizer que os catalisadores a base de óxidos mistos apresentaram melhores resultados na degradação da atrazina do que os óxidos puros, tanto na presença da radiação micro-ondas quanto da radiação associada MW-UV. Comprovando, desta forma, a eficiência do método de preparação utilizado na síntese dos catalisadores ZnO/TiO₂. que todos os catalisadores a base de óxidos mistos apresentaram resultados superiores aos obtidos pelos óxidos puros sob as radiações MW e MW-UV. Comprovando, desta forma, a eficiência do método de preparação utilizado na síntese dos catalisadores ZnO/TiO₂.

5.2.4.5. *Influência do pH na degradação da atrazina*

Para verificar a influência do pH na degradação da atrazina, os ensaios fotocatalíticos foram realizados na presença dos catalisadores que apresentaram os melhores desempenhos tanto na presença de radiação micro-ondas (MW) quanto na presença da radiação associada (MW-UV). Os pH de reação utilizados nestes ensaios foram baseados nos resultados da análise de PCZ, em que para valores inferiores a 3, em que a partícula semicondutora está carregada positivamente, para se estudar a influência do meio ácido na reação, bem como um valor superior a 9, em que a superfície do catalisador está carregada negativamente. Por essa razão utilizou-se pH 2,5 para avaliar a influência do meio ácido e pH 10,1 para avaliar a influência do meio básico na degradação da atrazina.

Este estudo foi realizado em 120 segundos de reação sob a radiação MW, e em 30 segundos de reação sob a radiação MW-UV. Foi escolhido o tempo reacional de 30 segundos para se obter um resultado melhor da influência do pH no processo sob MW-UV, uma vez que as reações sob as duas radiações associadas se mostraram altamente eficientes já no primeiro minuto de reação. As demais condições se mantiveram como descritas anteriormente. A Figura 47 apresenta a porcentagem de degradação da atrazina nos diferentes pHs avaliados.

Para o catalisador 15%ZnO/TiO₂, sob radiação MW, observa-se que em pH ácido a porcentagem de remoção da atrazina foi maior (aproximadamente 57%) do que a obtida em pH natural (aproximadamente 43%). Contudo, para o mesmo catalisador, a porcentagem de remoção da atrazina em pH básico foi muito menor (cerca de 16%) do que a obtida em pH natural, em 120 segundos de reação.

Para o catalisador 10%ZnO/TiO₂, sob radiação MW-UV, entretanto, observou-se que em pH ácido a porcentagem de remoção da atrazina foi 15% maior do que a obtida em pH natural (cerca de 85%), ambos após 30 segundos de reação, atingindo assim uma degradação total do contaminante. Enquanto que o pH básico exerceu pouca influência na reação, alcançando um valor muito próximo ao obtido em pH natural no mesmo tempo reacional.

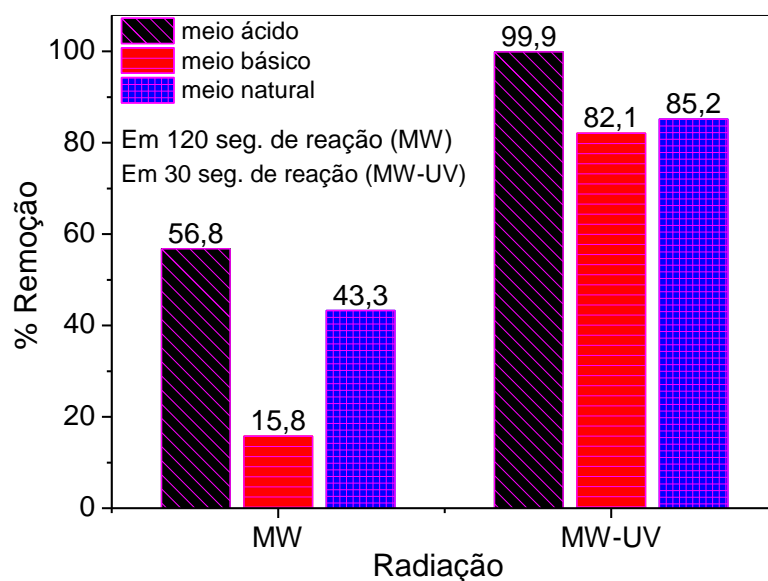


Figura 47: Influência do pH na degradação da atrazina na presença de 15%ZnO/TiO₂ para a radiação MW e de 10%ZnO/TiO₂ para a radiação MW-UV.

Como a atrazina apresenta partículas aniônicas, por ser um composto orgânico que contém grupos funcionais básicos, como as aminas, então esta melhora no desempenho pode estar relacionada ao aumento na taxa de adsorção devido à atração eletrostática entre este composto na superfície da titânia, que em pH 2,5 encontrou-se carregada positivamente (DANESHVAR, SALARI e KHATAEE, 2004; GARZA-CAMPOS *et al.*, 2014; OLIVEIRA e SILVA, 2011). A identificação e o levantamento dos produtos ou subprodutos formados durante o estudo de pH, bem como durante a realização das reações fotocatalíticas realizadas em pH natural serão descritos detalhadamente na seção 5.3.

5.2.4.6. Varreduras espectrais e cromatogramas obtidos em modo isocrático

As Figuras 48 e 49 apresentam as varreduras espectrais, bem como os cromatogramas em modo isocrático, obtidos a partir do desenvolvimento da reação de degradação da atrazina realizada na presença do catalisador 15%ZnO/TiO₂, sob radiação MW, bem como na presença do catalisador 10%ZnO/TiO₂, sob radiação MW-UV, respectivamente. É importante ressaltar que todos os resultados para a concentração da atrazina foram obtidos por meio da cromatografia líquida de alta eficiência. O tempo de retenção da atrazina na coluna cromatográfica para a metodologia em modo isocrático foi de 6 minutos (Figuras 48a e 49a). Este mesmo tempo de retenção também foi encontrado por Pereira (2011).

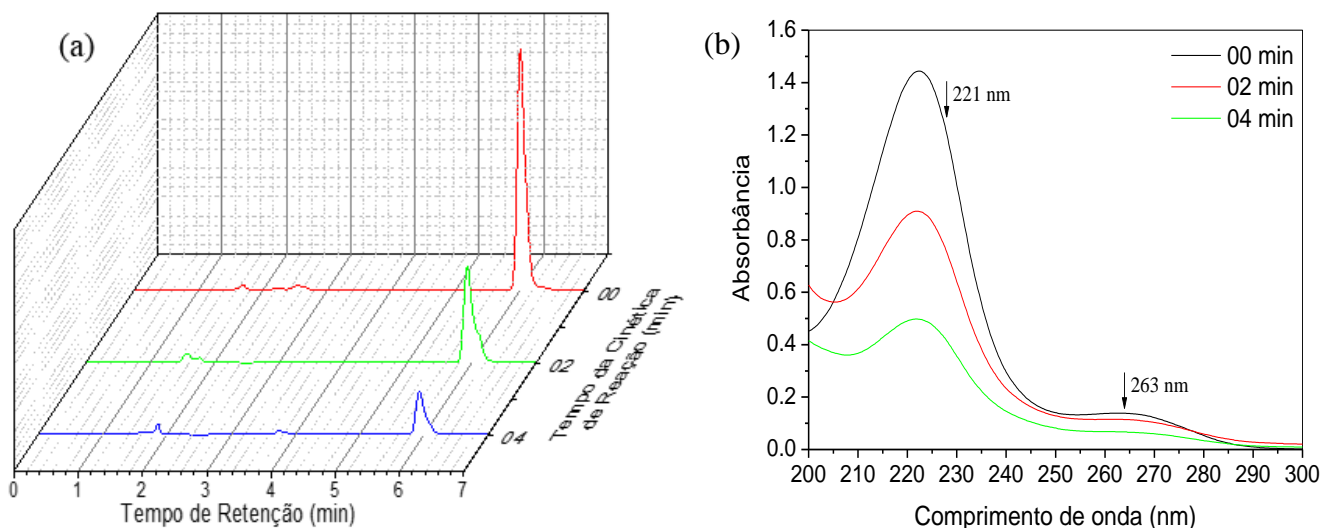


Figura 48: Cromatograma em modo isocrático (a) e varredura espectral (b) obtidos com a degradação da atrazina na presença de 15% ZnO/TiO₂ sob radiação MW.

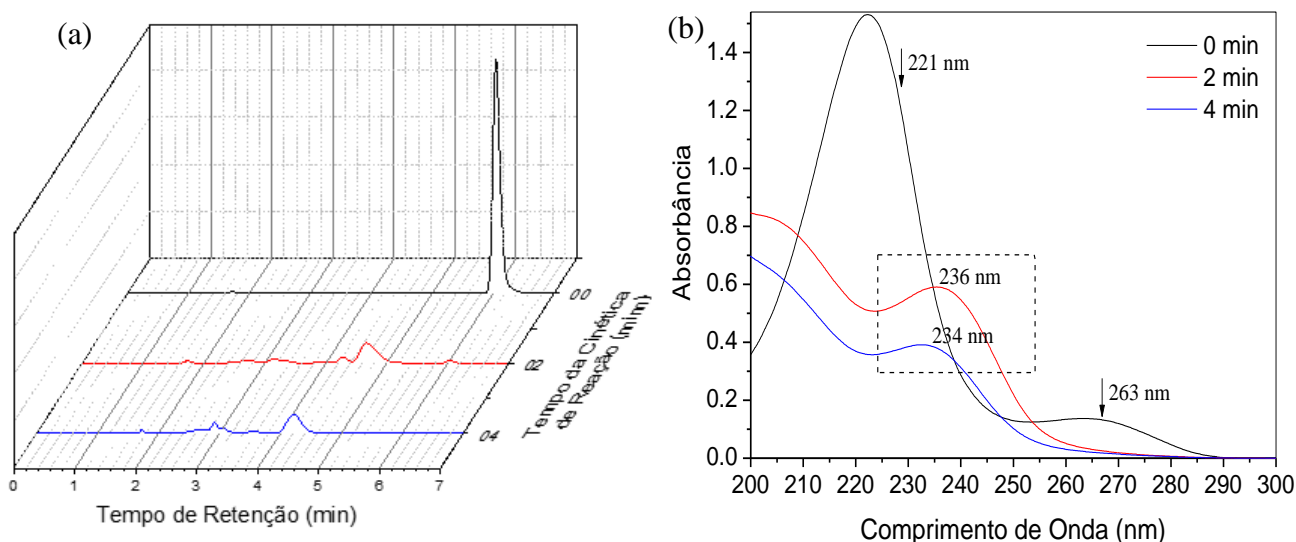


Figura 49: Cromatograma em modo isocrático (a) e varredura espectral (b) obtidos com a degradação da atrazina na presença de 10% ZnO/TiO₂ sob radiação MW-UV.

Além disso, percebe-se nos cromatogramas obtidos que o pico correspondente ao herbicida vai diminuindo ao longo da reação, indicando a contínua degradação do mesmo. Esta redução do pico é muito mais acentuada quando a reação é realizada na presença de 10% ZnO/TiO₂ sob radiação MW-UV (Figura 49a) do que quando a reação é realizada na presença de 15% ZnO/TiO₂ sob radiação MW (Figura 48a), evidenciando assim, um melhor desempenho em reações realizadas na presença de radiações associadas (MW-UV) do que em reações realizadas somente na presença de radiação MW.

Ainda de acordo com os cromatogramas obtidos foi possível observar a presença de novos picos formados com o desenvolvimento da reação. Estes picos correspondem

aos subprodutos, intermediários da reação de degradação da atrazina. Contudo, a identificação destes produtos intermediários será mostrada detalhadamente na seção 5.3, por meio da utilização da metodologia em modo gradiente no HPLC. Os picos relativos aos intermediários da reação são mais acentuados quando a reação é realizada sob radiação MW-UV do que quando a reação é realizada sob radiação MW.

Por meio da varredura espectral, obtida do espectrofotômetro UV-Vis, foi possível fazer o acompanhamento da degradação da atrazina, avaliando seu comportamento dentro de uma faixa de comprimentos de onda de 200 a 300nm. Assim, a varredura espectral permite identificar a redução ou o surgimento de novos picos, o que pode representar a formação de intermediários da reação, comprovando os resultados obtidos por HPLC.

Desta forma, de acordo com os resultados apresentados nas Figuras 48b e 49b foi possível perceber a diminuição dos picos característicos da atrazina obtidos nos comprimentos de onda 221nm e 263nm. No entanto somente na Figura 49b foi visível uma mudança no formato e na intensidade das curvas obtidas, indicando o desaparecimento total do herbicida e o surgimento de novos picos em 236 nm e 234 nm, na região delimitada do gráfico, indicando a formação de subprodutos intermediários da reação de degradação, após 2 e 4 minutos de reação, respectivamente.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 41 da seção 5.2.1, referentes aos comprimentos de onda dos padrões analisados, o produto de degradação correspondente ao pico observado no comprimento de onda 234 nm está relacionado à desetil-hidroxiatrazina, já o observado no comprimento de onda 236 nm pode estar associado à mistura de dois produtos de degradação, uma vez que este valor se encontra entre o valor correspondente da hidroxiatrazina e da desetil-hidroxiatrazina. Além disso, pequenos desvios se encontram inseridos em análises qualitativas (MOREIRA *et al.*, 2016). Contudo, esse fato somente foi confirmado com a leitura em HPLC das amostras reagidas em modo gradiente, cujos resultados serão expostos na seção 5.3.

5.2.5 Unidade experimental II – Testes reacionais sob radiação UV

Na unidade experimental II foram realizados ensaios experimentais visando determinar a influência de alguns parâmetros na degradação da atrazina. Os parâmetros avaliados foram: concentração de catalisador, pH da solução inicial contendo a atrazina, além do estudo da fotólise e das reações fotocatalíticas propriamente ditas. A avaliação e monitoramento das amostras reagidas foram feitos por meio das varreduras espectrais e cromatogramas, obtidos através da espectrofotometria UV-Vis e da cromatografia líquida de alta eficiência em modo isocrático.

5.2.5.1. *Influência da concentração de catalisador na degradação da atrazina*

Para determinar a influência da quantidade de catalisador na degradação da atrazina foram realizados ensaios reacionais na presença do óxido de titânio puro não

calcinado, por ser o precursor base de todos os catalisadores sintetizados e assim, estar em maior quantidade, como já mencionado anteriormente. A concentração do catalisador variou em 50, 100, 300 e 500 ppm, assim como foi feito para os ensaios realizados na presença das radiações associadas MW-UV.

As reações foram realizadas na presença de uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão 250 W para um tempo de reação de 180 min. As demais condições se mantiveram como descritas anteriormente na Tabela 9, a saber: concentração inicial de atrazina: 5 mg/L; volume reacional: 200 mL; pH do meio: natural; temperatura do banho termostático: aproximadamente 25 °C e pressão do reator: atmosférica.

A Figura 50 apresenta a porcentagem de remoção da atrazina em função da variação da concentração do catalisador. De acordo com os resultados obtidos foi possível observar que a porcentagem de remoção aumenta com o aumento da quantidade de catalisador, passando por um máximo na concentração de 100 ppm e, depois diminui com o aumento da massa de catalisador. Desta forma, determinou-se que a melhor concentração de catalisador foi a de 100 ppm. Assim, as demais reações foram realizadas nesta concentração de catalisador.

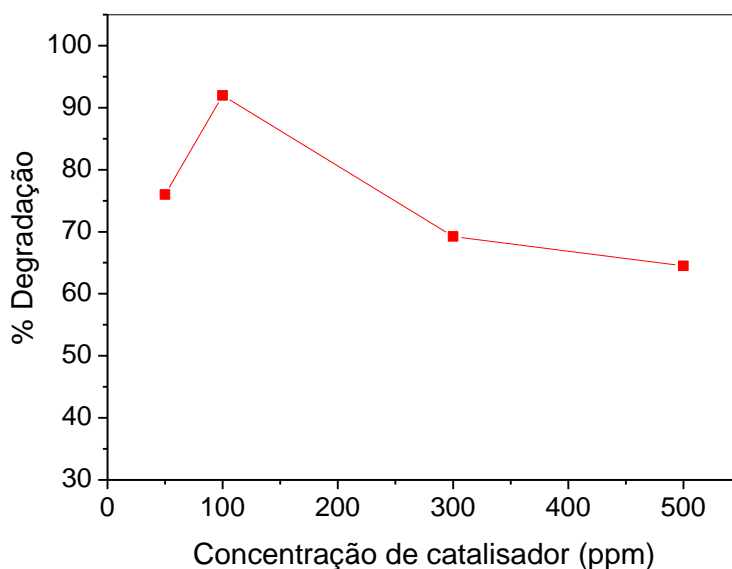


Figura 50: Influência da concentração de TiO_2 na degradação da atrazina, na presença de radiação UV com um tempo reacional de 180 minutos.

5.2.5.2. Fotólise e reações fotocatalíticas sob radiação UV

Para avaliar somente os efeitos desta radiação sobre a degradação do herbicida, as reações fotolíticas foram realizadas para uma concentração inicial de atrazina de 5 ppm e para um tempo de reação de 180 min. As demais condições foram mantidas de acordo com o apresentado na Tabela 9. Os resultados obtidos com os ensaios de fotólise na presença da radiação ultravioleta (UV) estão apresentados na Figura 51.

De acordo com os resultados a degradação da atrazina somente na presença da radiação UV foi de apenas 74%, após os 180 minutos de reação, evidenciando a necessidade da presença do fotocatalisador para um processo mais eficiente. Além disso, o nível residual do poluente após o tratamento fotolítico (1,3mg/L) resultou em um valor acima do limiar humano de 0,1 mg/L permitido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) (WHO, 2011).

Ainda por intermédio da Figura 51 têm-se também os resultados obtidos com as reações fotocatalíticas realizadas sob luz UV na presença dos catalisadores suportados (5% ZnO/TiO₂, 8% ZnO/TiO₂, 10% ZnO/TiO₂ e 15% ZnO/TiO₂), calcinados a 400 °C, com uma concentração de catalisador de 100 ppm em meio a uma solução de 5ppm de atrazina. As demais condições foram mantidas de acordo com as utilizadas nos ensaios fotolíticos, descritos anteriormente. Por meio destes dados fica evidente uma maior eficiência na degradação da atrazina ocasionada pelo uso dos fotocatalisadores. Haja vista que com o uso dos catalisadores suportados na degradação da atrazina foi superior a 90%, para todos os catalisadores avaliados, enquanto que somente com o uso da lâmpada atingiu-se apenas 74% na degradação após os 180 minutos de reação.

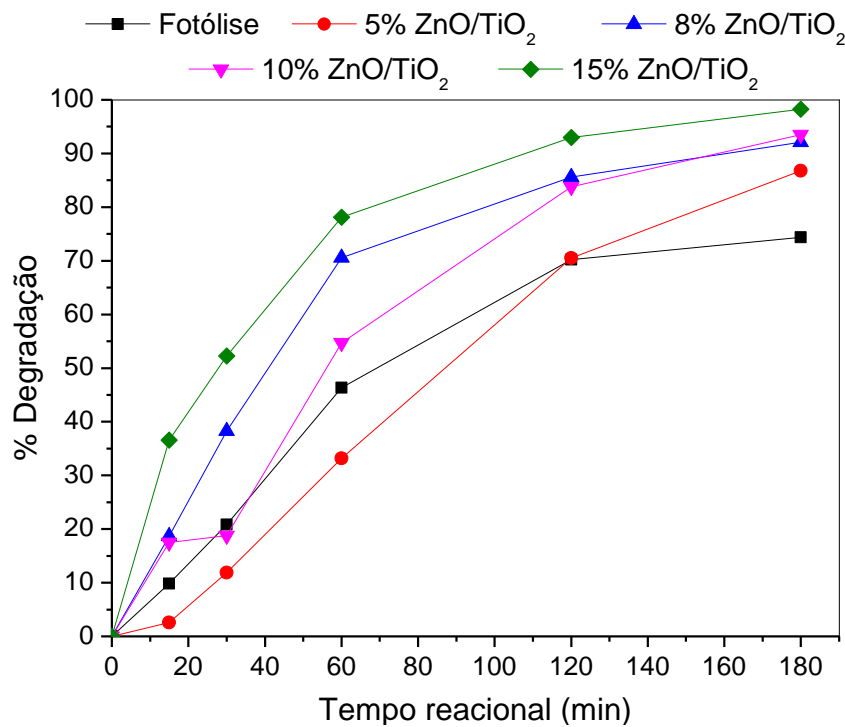


Figura 51: Cinética da reação fotolítica e da reação fotocatalítica na presença da radiação UV e dos catalisadores suportados.

A Tabela 19 apresenta em ordem decrescente a classificação do desempenho dos fotocatalisadores, comerciais e suportados, calcinados, na reação de degradação da atrazina na presença da radiação UV, para diferentes tempos de reação. Analisando esta tabela, é perceptível que o uso dos catalisadores suportados ocasionou uma melhora na

percentagem de degradação quando comparado aos catalisadores comerciais puros, com exceção do catalisador suportado contendo 5% de zinco em TiO₂ que apresentou os valores do percentual de degradação inferiores aos valores apresentados com o uso dos óxidos comerciais e dos demais catalisadores suportados durante todo processo. No entanto todos os catalisadores apresentaram resultados finais de degradação superiores a 85%.

Tabela 19: Classificação do desempenho sob radiação UV dos fotocatalisadores sintetizados

Fotocatalisadores	% Degradação (30 min)	% Degradação (60 min)	% Degradação (180 min)
15%ZnO/TiO₂	54,1	79,0	98,3
8%ZnO/TiO₂	39,9	71,4	92,3
10%ZnO/TiO₂	18,8	54,7	93,5
5%ZnO/TiO₂	11,9	33,2	86,8
TiO₂ comercial	31,3	53,4	89,4
ZnO comercial	28,8	50,2	86,4

Embora todos os valores de degradação apresentados na Tabela 19 tenham mostrado um bom desempenho, somente o catalisador contendo 15%, em massa, de ZnO apresentou 98,3% de degradação, correspondente a um valor residual do contaminante de 0,08 mg/L, após 180 min de reação, sendo este um valor inferior ao permitido pela Organização Mundial da Saúde (0,1 mg/L). Além disso, este mesmo catalisador suportado (15%ZnO/ TiO₂) foi o único que obteve uma degradação da atrazina superior a 50% nos primeiros 30 min de tratamento. Por essa razão este catalisador foi selecionado como o melhor catalisador para degradação da atrazina, dentre os estudados neste trabalho, por apresentar a maior atividade fotocatalítica.

Os resultados obtidos com o catalisador 15%ZnO/TiO₂ foram superiores aos encontrados por Campos *et al.* (2017) ao estudarem a degradação da atrazina em reator de batelada, na presença de radiação UV proveniente de uma lâmpada de vapor de mercúrio. Os autores obtiveram apenas 62% de degradação da atrazina ao utilizarem um catalisador contendo 30% de zinco na estrutura da titânia, para 60 minutos de reação (CAMPOS *et al.*, 2017), enquanto na presença do catalisador contendo 15% de zinco na estrutura da titânia, utilizado neste trabalho, a degradação da atrazina atingiu 78%, para o mesmo tempo de reação (Tabela 19).

Desta forma, em função dos resultados obtidos pode-se dizer que ocorreu um efeito sinérgico ao se misturar os óxidos comerciais puros conduzindo a catalisadores mais eficientes quando aplicados na degradação da atrazina, uma vez que a atividade

fotocatalítica obtida com o catalisador 15% ZnO/TiO₂ foi maior do que as obtidas com os óxidos puros, evidenciando, desta forma, que a adição de na estrutura do TiO₂ contribuiu para o aumento do desempenho do fotocatalisador.

5.2.5.3. Influência do pH na degradação da atrazina

Para verificar a influência do pH na degradação da atrazina, os ensaios fotocatalíticos foram realizados na presença do catalisador que apresentou o melhor desempenho sob radiação UV, o 15%ZnO/TiO₂ calcinado a 400 °C. Os valores de pH utilizados nestes ensaios foram baseados nos resultados da análise de PCZ, apresentado na seção 5.1.6, e realizados de maneira similar aos testes de influência de pH na unidade I, mostrados na seção 5.2.4.5. Esses testes reacionais foram conduzidos por 180 minutos. As demais condições se mantiveram como descritas anteriormente.

A Figura 52 apresenta a porcentagem de degradação da atrazina com o tempo de reação, nos diferentes pHs avaliados. Observa-se que o pH do meio reacional tem influência no processo de degradação da atrazina, uma vez que tanto em pH ácido quanto em pH básico se observou um aumento na quantidade removida. Desta forma, em pH ácido a porcentagem de remoção da atrazina foi de, aproximadamente, 53% e em pH básico foi de, aproximadamente, 31%, enquanto em pH natural a porcentagem removida ficou em torno de 16%, para os primeiros 15 minutos de reação. Contudo, após 180 minutos, todas as reações realizadas nos diferentes pHs (ácido, básico e natural) alcançaram a mesma porcentagem de remoção, aproximadamente 100%.

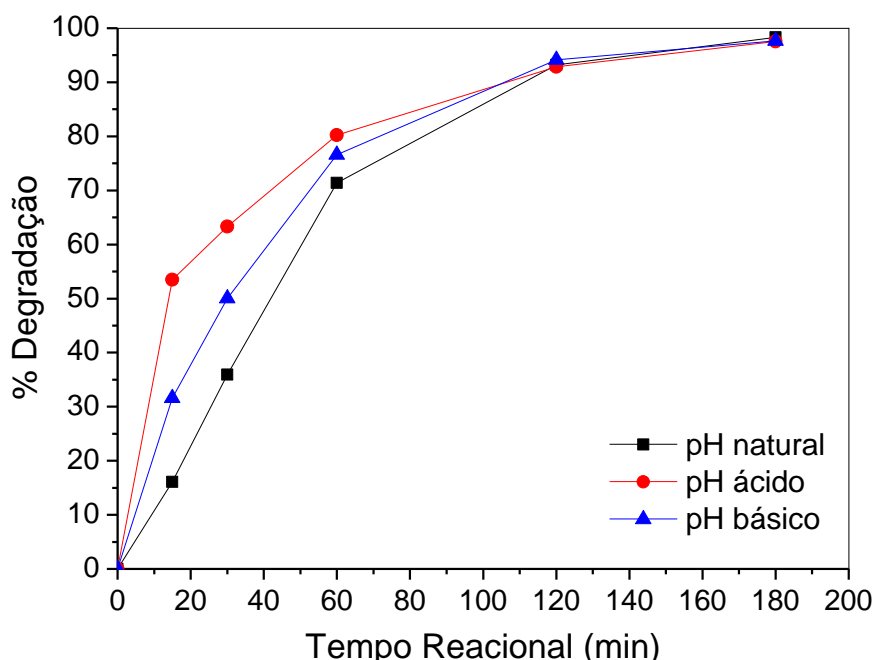


Figura 52: Influência do pH na degradação da atrazina na presença de 15%ZnO/TiO₂, calcinado, para a radiação UV.

A significativa melhora na eficiência do processo de degradação em meio ácido, nos primeiros minutos de reação, deve-se, provavelmente, ao aumento da atração eletrostática entre o fotocatalisador e os grupos aniônicos da atrazina, beneficiando a reação (DANESHVAR, SALARI e KHATAEE, 2004; GARZA-CAMPOS *et al.*, 2014; OLIVEIRA e SILVA, 2011). Contudo, com o desenvolvimento da reação o equilíbrio é atingido e o pH do meio passa a não ter mais efeito, conduzindo à mesma porcentagem de remoção independente do pH do meio. A identificação e o levantamento dos produtos ou subprodutos formados durante o estudo de pH, bem como durante a realização das reações fotocatalíticas realizadas em pH natural serão descritos detalhadamente na seção 5.3.

5.2.5.4. Varreduras espectrais e cromatogramas obtidos em modo isocrático

A Figura 53 apresenta as varreduras espectrais, bem como os cromatogramas em modo isocrático, obtidos a partir do desenvolvimento da reação de degradação da atrazina realizada na presença do catalisador 15%ZnO/TiO₂, calcinado, sob radiação UV. A partir do cronograma obtido (Figura 53a) nota-se que o pico correspondente à atrazina diminui ao longo da reação, indicando a contínua degradação da mesma. Simultaneamente à redução dos picos da atrazina observa-se o surgimento de novos picos formados com o desenvolvimento da reação. Estes picos correspondem aos subprodutos, intermediários formados a partir da degradação do herbicida. Contudo, a identificação destes produtos intermediários será mostrada detalhadamente na seção 5.3, por meio da utilização da metodologia em modo gradiente no HPLC.

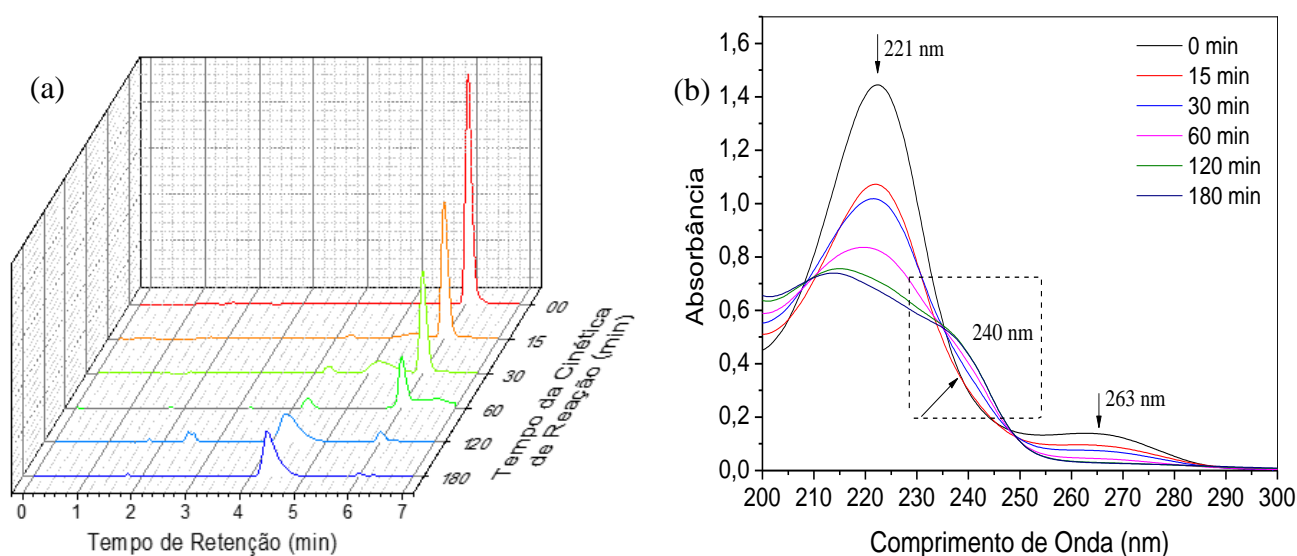


Figura 53: Cinética de degradação da atrazina na presença de 15%ZnO/TiO₂ mostrada por meio de (a) cromatograma obtido em modo isocrático e de (b) Varredura espectral.

Por meio da varredura espectral, obtida do espectrofotômetro UV-Vis, foi possível fazer o acompanhamento da degradação da atrazina, avaliando seu comportamento dentro de uma faixa de comprimentos de onda de 200 a 300 nm, permitindo identificar a redução ou o surgimento de novos picos, o que pode representar a formação de intermediários da reação, comprovando os resultados obtidos por HPLC.

Desta forma, com os resultados apresentados na Figura 53b, pode-se perceber a diminuição dos picos característicos da atrazina obtidos nos comprimentos de onda 221 e 263 nm apontados na figura, bem como observar uma mudança no formato e na intensidade das curvas obtidas, indicando o desaparecimento total do herbicida e o surgimento de novos picos em 240 nm, na região delimitada no gráfico, indicando a formação de subprodutos intermediários da reação de degradação, após 120 minutos de reação.

De acordo com a varredura espectral obtida para os padrões analíticos, prováveis produtos de degradação, apresentados na Figura 41 na seção 5.2.1, o pico que aparece no comprimento de onda 240 nm deve-se, provavelmente, à formação do intermediário hidroxiatrazina, um dos produtos mais comuns e menos tóxico do que a atrazina, por não possuir a molécula de cloro em sua estrutura (MOREIRA, 2015; MOREIRA *et al.*, 2016; PELIZZETTI *et al.*, 1992). No entanto, esse fato somente foi confirmado com a leitura em HPLC das amostras reagidas em modo gradiente, cujos resultados serão apresentados, a seguir, na seção 5.3.

5.3 Identificação dos produtos de degradação da atrazina

Após a avaliação da atividade catalítica dos catalisadores na reação de degradação da atrazina, um outro estudo se torna necessário. Tal estudo baseia-se na identificação dos produtos formados com a degradação da atrazina, intermediários da reação, após o meio ser irradiado com diferentes formas de energia (MW, MW-UV e UV) na presença dos catalisadores, comerciais e suportados, bem como no desenvolvimento de uma possível rota de degradação. A identificação dos intermediários da reação foi realizada por meio da cromatografia líquida de alta eficiência em modo gradiente aplicando a segunda metodologia descrita detalhadamente na seção 4.4.

Para tanto, foi realizada primeiramente a leitura dos padrões atrazina (ATZ), desetilatraxina (DEAT), desisopropilatraxina (DIAT), hidroxiatrazina (HAT), desetil-hidroxiatrazina (DEHAT) e desetil-desisopropil-hidroxiatrazina (DEDIHAT), para o reconhecimento dos seus tempos de retenção. A Figura 54 apresenta um cromatograma típico obtido com os padrões analíticos, possíveis produtos de degradação, indicando os seus respectivos tempos de retenção na coluna cromatográfica.

Os tempos de retenção encontrados, em modo gradiente, foram: 21,4 min para a atrazina; 16 min para a desetilatraxina; 15,09 min para a hidroxiatrazina; 12,27 min para a desisopropilatraxina; 3,52 min para a desetil-hidroxiatrazina e 2,61 min para a desetil-

desisopropil-hidroxiatrazina. Estes tempos de retenção foram semelhantes aos obtidos pelo pesquisador Moreira apresentados no seu trabalho publicado em 2015, de onde foi adaptada a metodologia em modo gradiente utilizada no presente estudo.

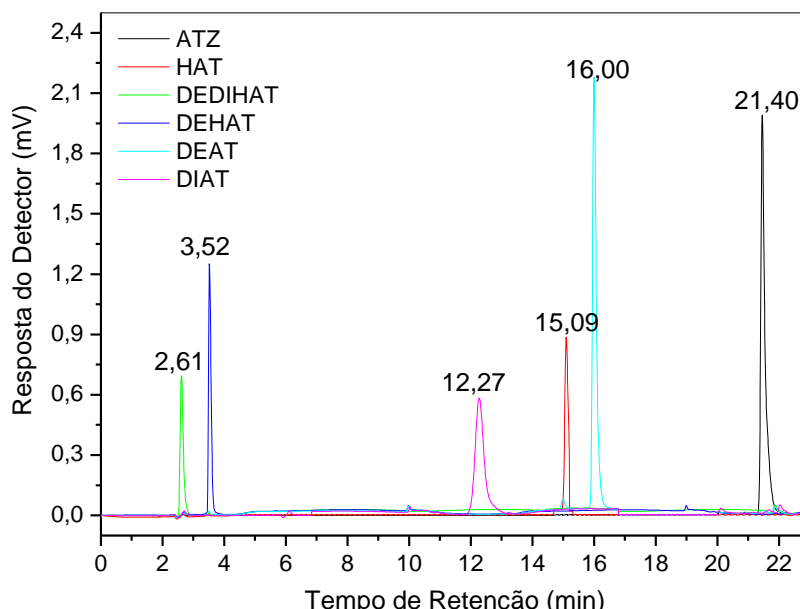


Figura 54: Cromatograma típico dos padrões analíticos e seus respectivos tempos de retenção.

A identificação dos produtos intermediários formados durante a reação de degradação da atrazina foi realizada com as amostras obtidas nos processos de tratamento que apresentaram os melhores resultados. Portanto, para as reações realizadas na presença das radiações MW e UV foram selecionadas as amostras reagidas na presença do catalisador 15%ZnO/TiO₂, calcinado, e para as reações realizadas na presença das radiações associadas MW-UV foram analisadas as amostras reagidas na presença do catalisador 10%ZnO/TiO₂, também calcinado, cujos resultados serão apresentados a seguir.

5.3.1 Identificação dos Produtos gerados sob radiação MW e MW-UV

5.3.1.1. Produtos gerados sob radiação MW

Os cromatogramas das amostras obtidas após a reação fotocatalítica realizada na presença do catalisador 15%ZnO/TiO₂ calcinado, e da radiação MW, para concentração inicial de atrazina de 5 ppm em pH natural, para 2 e 4 minutos de reação, estão apresentados na Figura 55a. De acordo com os cromatogramas obtidos foi possível observar a contínua degradação da atrazina com o tempo de reação. Como já mencionado anteriormente no item 5.2.4.4 (Tabela 17), para estas condições experimentais, a

degradação do herbicida foi superior a 70% após 240 segundos de reação, representada pela redução do pico da atrazina no tempo de retenção de 21.4 minutos.

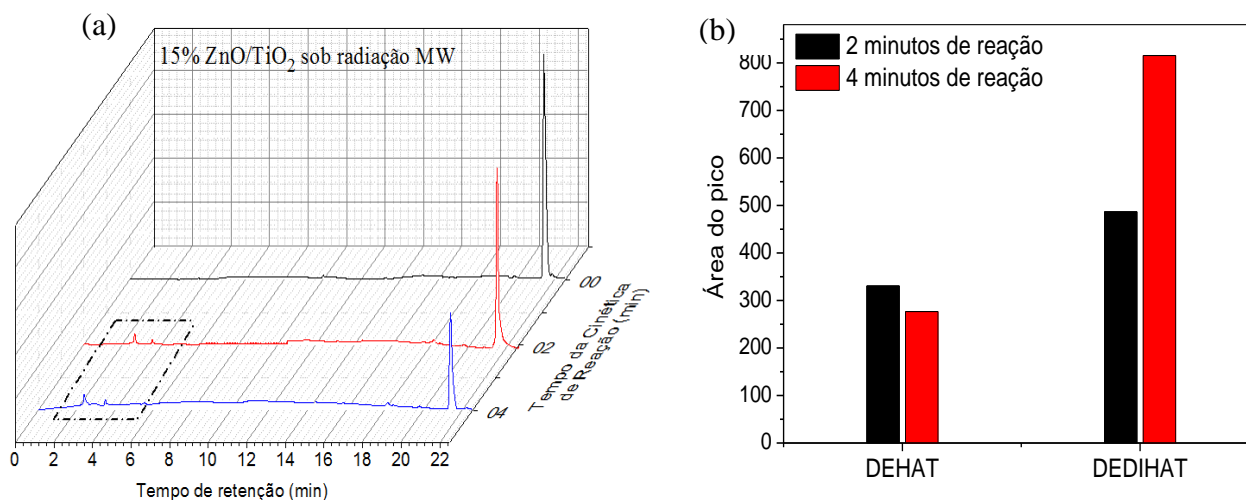


Figura 55: (a) Cromatogramas obtidos com 15% ZnO/TiO₂, sob a radiação MW; (b) Áreas dos picos representando a quantidade dos produtos formados.

Simultaneamente à redução do pico da atrazina ocorre a formação de dois picos de baixa intensidade no intervalo de tempos de retenção entre 2 e 4 minutos, destacados por linhas tracejadas na Figura 55a, indicando que com o desenvolvimento da reação ocorreu a formação de dois subprodutos. De fato, o pico observado no tempo de retenção de 2,61 minutos é relativo à formação do desetil-desisopropil-hidroxiatrazina (DEDIHAT) enquanto que o pico observado em 3,52 min é relativo à formação do desetil-hidroxiatrazina (DEHAT).

Desta forma, a Figura 55b apresenta as áreas dos picos obtidas para cada produto observado. Por meio da Figura foi possível visualizar um aumento na área do DEDIHAT no decorrer da reação, acompanhado da redução da área correspondente do DEHAT, porém ambos os produtos são formados em pequena quantidade. A partir desse resultado pode-se dizer que o DEDIHAT se originou da desalquilação do DEHAT. Além disso, subentende-se que a desetil-hidroxiatrazina tenha sido formada a partir da hidroxiatrazina (HAT), que, por sua vez, tenha sido gerada da atrazina e rapidamente degradada ao ponto de não ter sido detectada. A explicação deste possível caminho de reação será mostrada na Figura 59.

Para a reação realizada em meio ácido, para 2 minutos de reação (Figura 56), é possível observar um aumento considerável na formação do desetildesisopropil-hidroxiatrazina (DEDIHAT), tempo de retenção de 2,61 minutos, bem como a formação da hidroxiatrazina, no tempo de retenção de 15,09 minutos, (Figura 56a). De fato, como já mencionado anteriormente, a degradação da atrazina em meio ácido é mais intensa, alcançando remoção superior a 56% enquanto que em pH natural, para os 2 minutos de reação, a remoção foi de 43%.

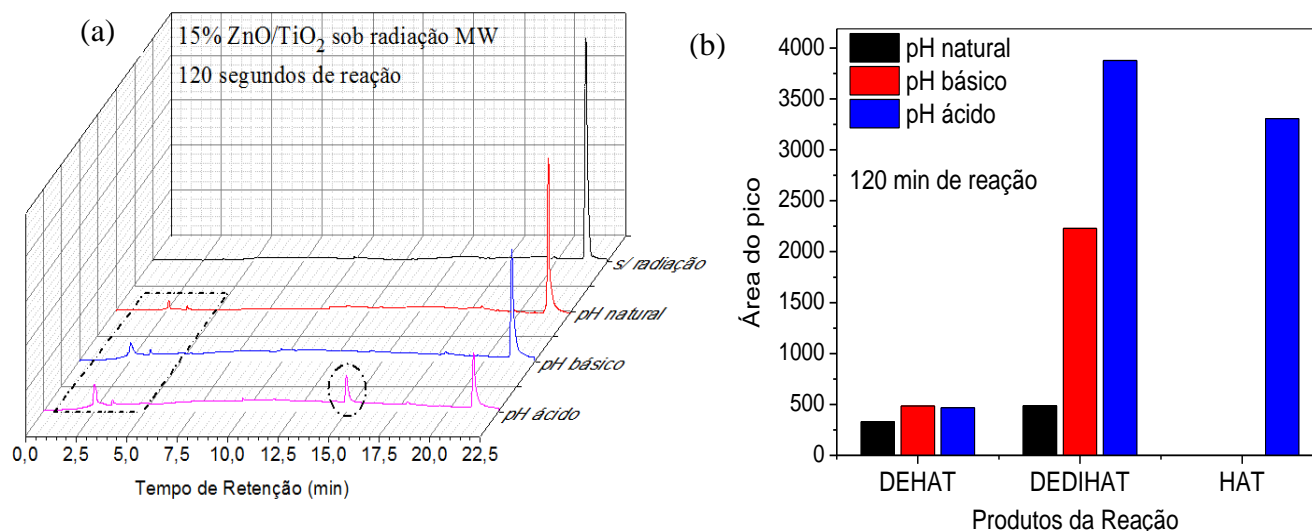


Figura 56: (a) Cromatogramas obtidos com 15% ZnO/TiO₂, sob a radiação MW em diferentes pHs; (b) Áreas dos picos representando a quantidade dos produtos formados.

Desta forma, o aumento observado na quantidade dos produtos formados se deve ao aumento da degradação da atrazina em meio ácido, o que permitiu detectar a formação da hidroxiatrazina (HAT), conforme Figura 56b. Em meio básico, por sua vez, a quantidade produzida do DEHAT foi levemente superior à quantidade produzida em meio ácido, enquanto que a quantidade produzida do DEDIHAT foi visivelmente menor.

Da mesma maneira que em pH natural, em meio básico não foi detectada a presença da hidroxiatrazina. Portanto, a reação realizada em meio ácido favorece a formação da hidroxiatrazina, da desetil-hidroxiatrazina e da desetil-desisopropil-hidroxiatrazina em maior proporção do que a reação realizada em meio básico, quando comparada com a reação realizada em pH natural, durante as reações realizadas na presença de radiação MW.

Assim, de acordo com os resultados obtidos, os produtos da degradação da atrazina, nestas condições experimentais para 120 segundos de reação, foram: 1) em pH ácido: hidroxiatrazina (HAT), desetil-hidroxiatrazina (DEHAT) e desetil-desisopropil-hidroxiatrazina (DEDIHAT); 2) em pH básico: desetil-hidroxiatrazina (DEHAT) e desetil-desisopropil-hidroxiatrazina (DEDIHAT); 3) em pH natural: desetil-hidroxiatrazina (DEHAT) e desetil-desisopropil-hidroxiatrazina (DEDIHAT).

5.3.1.2. Produtos gerados sob radiação MW-UV

Os cromatogramas das amostras obtidas após as reações fotocatalíticas realizada na presença do catalisador 10% ZnO/TiO₂ calcinado e da radiação MW-UV, para concentração inicial de atrazina de 5 ppm em pH natural, avaliada em diferentes tempos de reação, estão apresentados na Figura 57a. De acordo com os cromatogramas obtidos foi possível observar a rápida degradação da atrazina na presença da radiação MW-UV,

sendo que para 2 minutos de reação já havia sido totalmente consumida. Simultaneamente à redução do pico da atrazina ocorre a formação de dois novos picos referentes aos produtos de degradação, a hidroxiatrazina (HAT) e a desetil-hidroxiatrazina (DEHAT), destacados em linhas tracejadas e observados nos tempos de retenção em 15,09 e em 3,52 minutos, respectivamente.

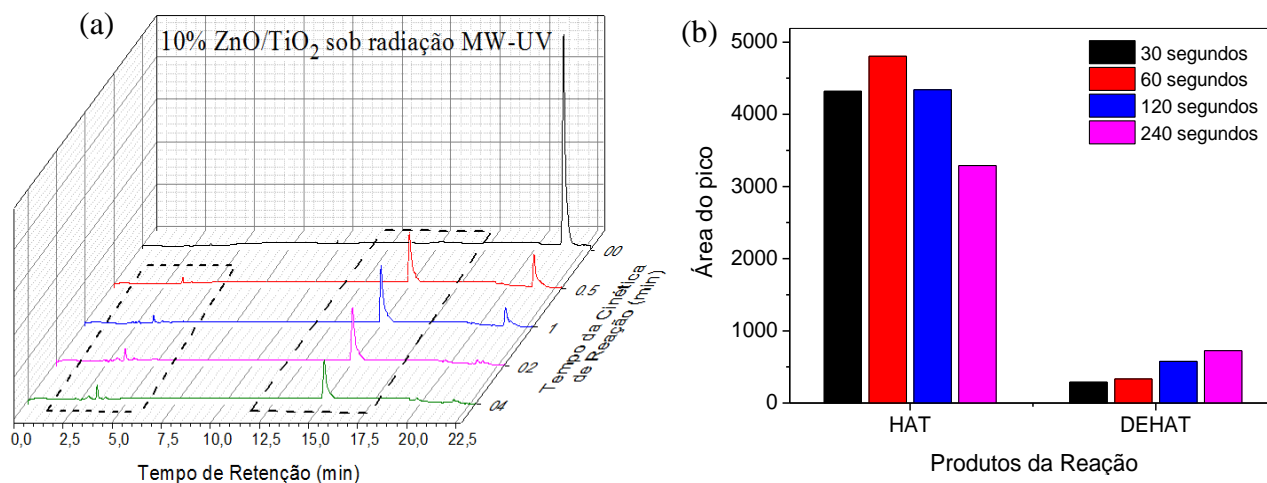


Figura 57: (a) Cromatogramas obtidos com 10% ZnO/TiO₂, sob radiação MW-UV; (b) Áreas dos picos representando a quantidade dos produtos formados.

A Figura 57b apresenta as áreas dos picos de cada produto formado. Observa-se que a concentração da hidroxiatrazina aumenta com o tempo de reação até 60 segundos e a partir deste tempo diminui. Paralelamente tem-se praticamente 100% de degradação da atrazina, indicando que grande parte do consumo da atrazina foi para a formação da hidroxiatrazina.

Por outro lado, foi possível observar, ainda neste processo, que ocorre um aumento na área do pico do produto DEHAT no decorrer da reação com a redução da área do pico correspondente ao produto HAT (Figura 57b). Este fato sugere que o DEHAT possa ter sido originado do consumo da hidroxiatrazina, por meio da desalquilação da molécula. Um suposto caminho de reação para explicar o mecanismo da degradação da atrazina, sob radiação MW e radiação associada MW-UV, com base na literatura, está apresentado na Figura 59.

A Figura 58 apresenta o estudo de pH realizado para a solução de 5 ppm de atrazina contendo o catalisador com 10% de zinco na titânia irradiado por MW-UV. Para a reação realizada em meio ácido é possível observar a rápida e total degradação (100%) da atrazina, com a simultânea formação da máxima quantidade de HAT e de pequenas quantidades de DEHAT e de DEDIHAT (Figura 58b).

Em meio básico, por sua vez, a quantidade produzida de hidroxiatrazina foi levemente superior à quantidade produzida em meio ácido enquanto que as quantidades produzidas de DEHAT e de DEDIHAT foram visivelmente menores, embora não se tenha

alcançado a degradação total da atrazina neste tempo reacional. Estes resultados estão de acordo com os obtidos para as reações realizadas na presença da radiação MW.

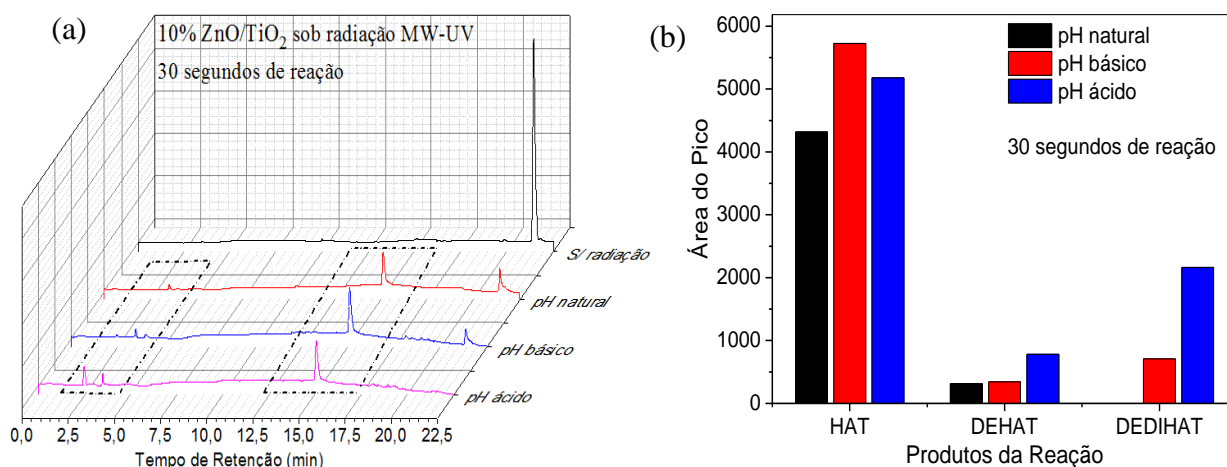


Figura 58: (a) Cromatogramas obtidos com 10% ZnO/TiO₂, sob a radiação MW-UV em diferentes pHs; (b) Áreas dos picos representando a quantidade dos produtos formados.

Para a reação realizada em pH natural foi possível observar a formação da hidroxiatrazina. Contudo, em quantidades menores do que as observadas em meio ácido e em meio básico (Figura 58b). Embora, também neste caso, não se tenha alcançado 100% de conversão da atrazina, nas condições estudadas (30 segundos de reação). Com relação aos subprodutos formados, observa-se a formação de traços de DEHAT e não se observa a formação de DEDIHAT, nas condições estudadas.

Desta forma, com o aumento da quantidade de íons H⁺ no meio reacional, em relação ao meio com pH natural, tem-se uma maior produção dos compostos HAT e DEHAT, além da formação do produto DEDIHAT, que não foi observado na reação realizada em pH natural, sob radiação MW-UV. Por essa razão é perceptível que o aumento destes íons tenha colaborado na reação de desalquilação da molécula de hidroxiatrazina para a formação dos demais produtos. Já em meio básico nota-se também a formação do DEDIHAT, porém em menor quantidade, pois essa condição não favoreceu a reação de desalquilação da molécula de hidroxiatrazina para formar os outros produtos da reação, neste tempo reacional, que permaneceu em maior quantidade do que a observada em meio ácido (Figura 58b).

Assim, de acordo com os resultados obtidos, os produtos da degradação da atrazina, nestas condições experimentais para 30 segundos de reação, foram: 1) em pH ácido: hidroxiatrazina (HAT), desetil-hidroxiatrazina (DEHAT) e desetil-desisopropil-hidroxiatrazina (DEDIHAT); 2) em pH básico: hidroxiatrazina (HAT), desetil-hidroxiatrazina (DEHAT) e desetil-desisopropil-hidroxiatrazina (DEDIHAT); 3) em pH natural: hidroxiatrazina (HAT) e desetil-hidroxiatrazina (DEHAT).

5.3.1.3. Mecanismo proposto para a degradação da atrazina

Com base nos resultados obtidos com as reações fotocatalíticas realizadas na presença dos catalisadores 15%ZnO/TiO₂ e 10%ZnO/TiO₂, sob as radiações MW e MW-UV, respectivamente, em diferentes pHs (ácido, básico e natural), apresentados anteriormente nos itens 5.3.1.1 e 5.3.1.2, e também com base na literatura foi possível desenvolver um suposto caminho de reação para a degradação da atrazina apresentado na Figura 59.

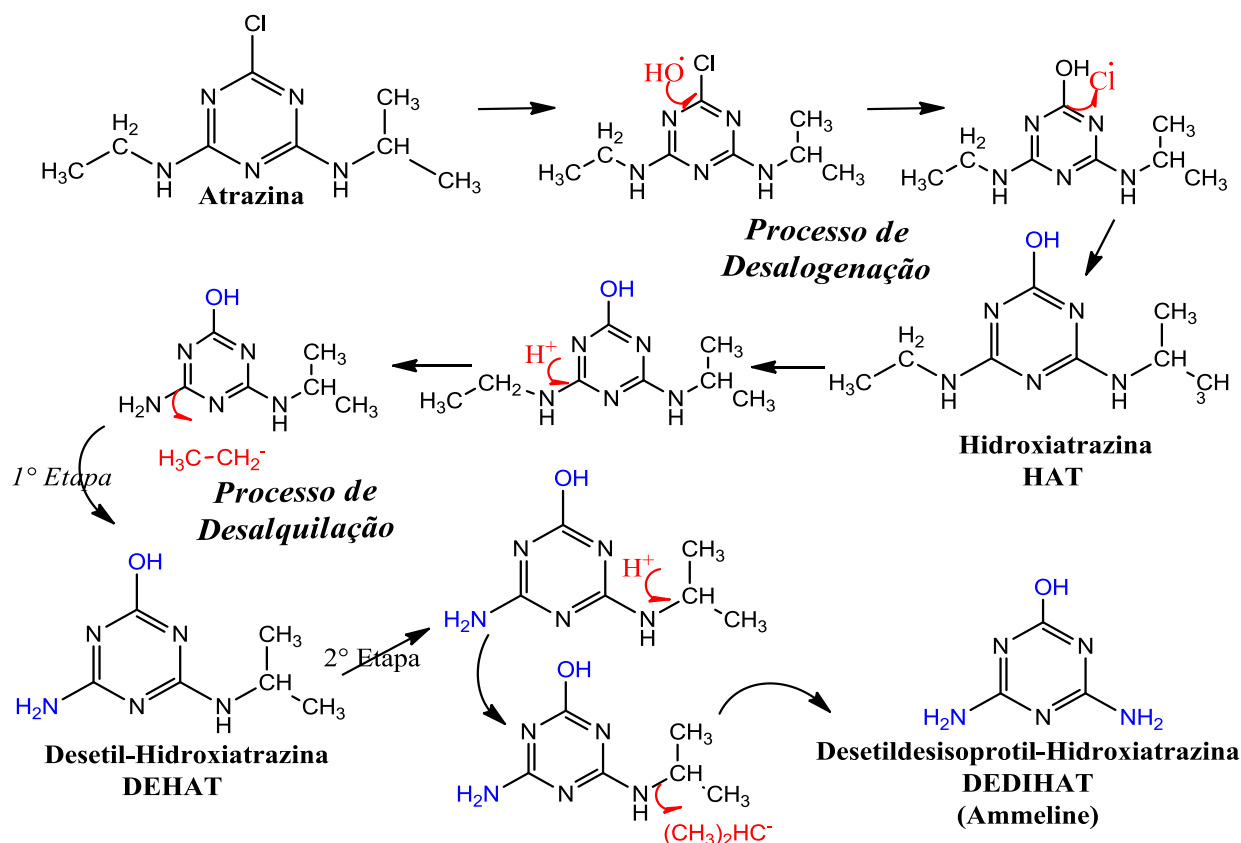


Figura 59: Possível via de degradação fotocatalítica da atrazina.

Por meio do mecanismo proposto a reação acontece de acordo com dois processos: o de desalogenação e o de desalquilação. O processo de desalogenação baseia-se no princípio do mecanismo de substituição radicalar, no qual o radical OH^\bullet substitui o halogênio (cloro) ligado ao carbono do anel triazínico da molécula da atrazina, dando origem à hidroxiatrazina (MOREIRA *et al.*, 2016).

O processo de desalquilação consiste na substituição de um radical alquila ligado ao nitrogênio localizado na extremidade da molécula por um íon H^+ , proveniente da oxidação da água adsorvida na superfície do catalisador. Este processo é dividido em duas etapas, a primeira é responsável pela geração do produto desetil-hidroxiatrazina a partir da desalquilação da hidroxiatrazina. E a segunda etapa consiste na formação do produto desetildesisopropil-hidroxiatrazina por meio da desalquilação da molécula de DEHAT.

Os produtos formados (hidroxiatrazina, desetil-hidroxiatrazina e desetildesisopropil-hidroxiatrazina) com a degradação da atrazina, nas diferentes condições experimentais estudadas, são considerados pela literatura como sendo menos tóxicos que a própria atrazina, devido à substituição do halogênio pela hidroxila, e também pela remoção dos radicais alquilas dos compostos hidroxilados (MOREIRA *et al.*, 2016; MARTIN-NETO, VIEIRA e SPOSITO, 1994; EISLER, 1989; MILLS e THURMAN, 1994).

5.3.2 *Identificação dos Produtos gerados sob radiação UV*

Os cromatogramas das amostras obtidas após as reações fotocatalíticas realizada na presença do catalisador 15% ZnO/TiO₂ calcinado e da radiação UV, para concentração inicial de atrazina de 5 ppm em pH natural, para 180 minutos de reação, estão apresentados na Figura 60a. De acordo com os cromatogramas obtidos foi possível observar a contínua degradação da atrazina com o tempo de reação atingindo 100% de degradação para 180 minutos de reação, representada pela redução do pico da atrazina no tempo de retenção de 21,4 minutos.

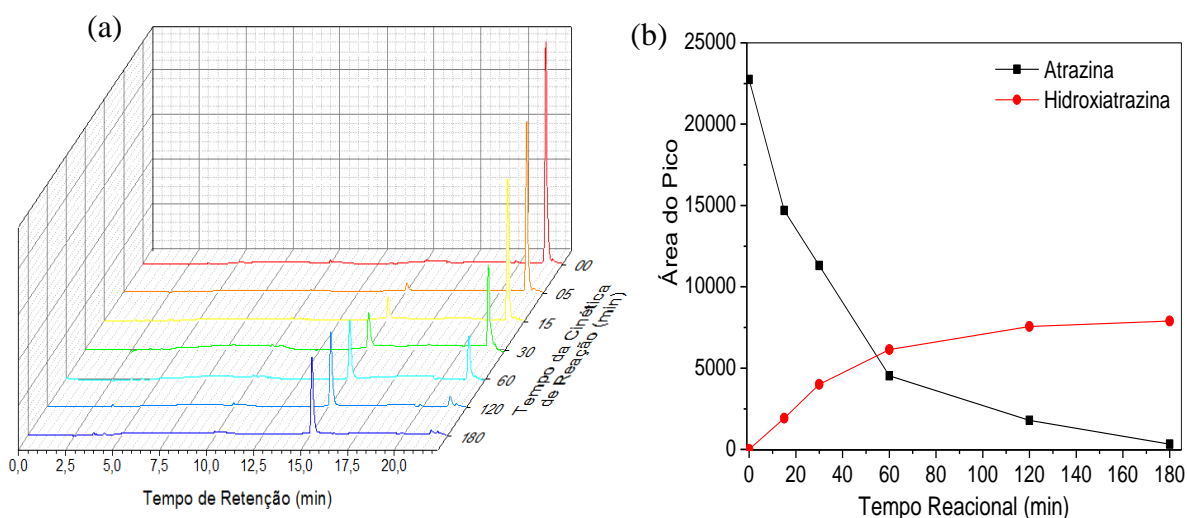


Figura 60: (a) Cromatogramas obtidos com 15% ZnO/TiO₂, sob radiação UV; (b) Áreas dos picos representando a quantidade dos produtos formados e a atrazina a ser degradada.

Simultaneamente à redução do pico da atrazina ocorre a formação, também contínua, de um pico em 15,09 min, indicando que com o desenvolvimento da reação, nas condições estudadas, ocorreu a formação de somente um subproduto. De fato, o pico observado no tempo de retenção de 15,09 minutos é relativo à formação da hidroxiatrazina (HAT). A Figura 60b, por sua vez, mostra que a formação da hidroxiatrazina aumenta gradativa e continuamente com a degradação da atrazina. Desta

forma, de acordo com o mecanismo proposto na Figura 59, subentende-se que ocorreu somente a reação de desalogenação da molécula da atrazina.

A Figura 61 apresenta os resultados obtidos com a reação de degradação da atrazina realizada em meio ácido, básico e em pH natural para 30 minutos de reação. As demais condições se mantiveram como descritas anteriormente. O tempo de reação de 30 minutos foi escolhido para se obter um resultado melhor com a análise da influência do pH na formação dos produtos de degradação. De acordo com os cromatogramas obtidos observa-se que não ocorreu a degradação total da atrazina, em nenhuma das condições estudadas, isto é, meio ácido, básico e natural, para 30 minutos de reação (Figura 61a). Contudo, ocorreu a formação da hidroxiatrazina para as três condições de pH avaliadas.

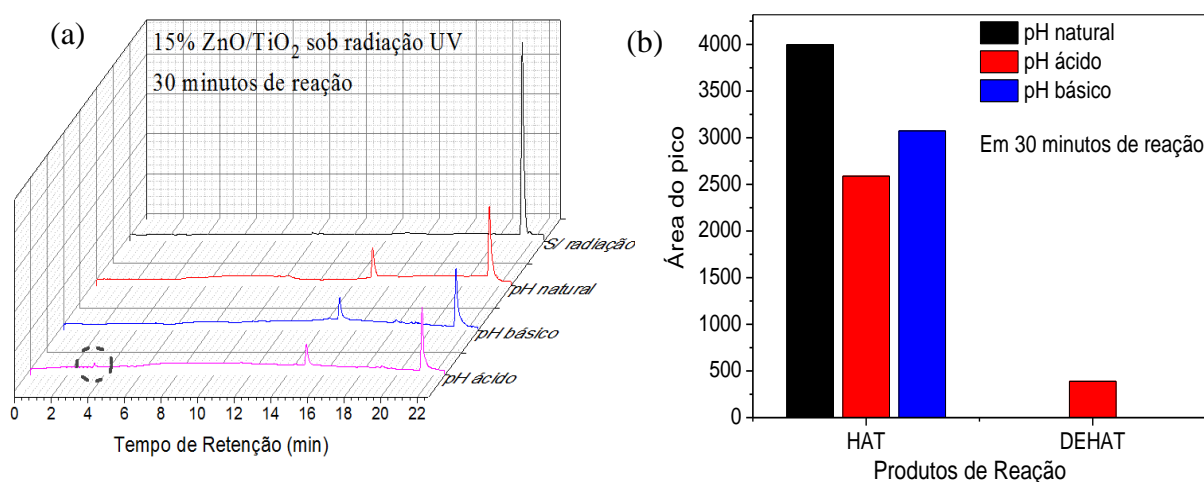


Figura 61: (a) Cromatogramas obtidos com 15% ZnO/TiO₂, sob radiação UV; (b) Áreas dos picos representando a quantidade dos produtos formados e a atrazina a ser degradada.

Para a reação realizada em meio ácido foi possível observar uma pequena melhora no processo de degradação da atrazina em relação aos processos realizados em meio básico e em pH natural e, que ainda em meio ácido ocorreu a formação de traços de desetil-hidroxiatrazina (DEHAT) por meio do processo de desalquilação da molécula de hidroxiatrazina o que não foi observado para os meios básico e natural (Figura 61b). De fato, o aumento de íons H⁺ no meio contribuiu para a formação do produto DEHAT, mesmo que em pequena quantidade. Juntamente com o surgimento deste produto tem-se a redução do produto HAT. A partir deste fato subentende-se que a desetil-hidroxiatrazina tenha sido originada da reação de desalquilação da molécula de hidroxiatrazina, conforme apresentado na Figura 59.

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÕES

O método de preparação dos catalisadores por impregnação com excesso de solvente utilizado na preparação dos catalisadores a base de titânia contendo diferentes cargas de ZnO (5, 8, 10 e 15% em massa), bem como os óxidos comerciais puros produziu, de modo geral, catalisadores com boa atividade catalítica quando aplicados no tratamento de águas contendo atrazina.

Os métodos utilizados na caracterização dos catalisadores permitiram avaliar as suas características texturais, estruturais e morfológicas e auxiliaram na compreensão dos resultados obtidos com os ensaios realizados em diferentes condições experimentais. A análise termogravimétrica (TGA) apontou perdas de massa relativas à água e gás oxigênio, adsorvidos nos poros, bem como a possíveis impurezas e materiais orgânicos presentes na superfície dos catalisadores suportados (ZnO/TiO₂).

A partir de 400°C as amostras demonstraram estabilidade térmica, e por essa razão adotou-se essa como a temperatura de calcinação. A análise técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos catalisadores suportados (ZnO/TiO₂) apresentou picos endotérmicos e exotérmicos relativos as perdas de massa por desidratação, e a possíveis alterações físicas de cristalização, respectivamente. Os catalisadores comerciais (TiO₂ e ZnO) não mostraram perdas de massa durante os tratamentos de TGA e DSC.

A partir da análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi possível identificar a presença de diferentes grupos funcionais na superfície dos catalisadores, dentre eles podem-se citar bandas de absorção associadas aos modos de vibração de estiramento das ligações Zn-O, Ti-O, Zn-Ti-O, H-O-H.

Nas análises da determinação do ponto de carga zero foram verificados que na faixa de pH entre 3 a 9, aproximadamente, o pH inicial demonstrou ser independente do pH final, o que sugere que nesta faixa a carga superficial dos catalisadores é neutra. Com base neste resultado, escolheram-se os pHs 2,5 e 10,1 para realizar os estudos da influência do pH na degradação da atrazina.

Os resultados de difração de raios X (DRX) dos catalisadores sintetizados, por sua vez, mostraram a fase anatase, de estrutura tetragonal, assim como observado na análise do TiO₂ comercial. A fase wurtzita, de estrutura hexagonal, também foi observada em todas as nanopartículas de óxidos mistos (ZnO/TiO₂), o mesmo encontrado no óxido de zinco utilizado na síntese dos catalisadores mistos. Os picos cristalográficos referentes à fase wurtzita aumentaram com o aumento do teor de zinco na estrutura da titânia, comprovando a eficiência da síntese. A análise de espectroscopia de raios X (EDX) também evidenciou uma síntese bem-sucedida por apresentar as percentagens de zinco na superfície da titânia similares à nominal estimada de 5, 8 10 e 15%.

Por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível notar que as partículas de TiO₂ e de ZnO comerciais possuem uma estrutura superficial porosa e altamente particulada com distribuição não uniforme. Nas partículas dos catalisadores suportados (ZnO-TiO₂) verificou-se a presença de cristais aglomerados, em grande quantidade, indicando que a impregnação da titânia com zinco ocasionou uma mudança em sua estrutura. Os resultados de MEV mostraram ainda que o tratamento térmico a 400°C ocasionou um aumento na esfericidade das partículas, tornando evidente uma melhora na porosidade das mesmas.

Este aumento de porosidade foi constatado também com a análise textural, uma vez que catalisadores suportados calcinados apresentaram valores de área específica e volume específico de poros maiores do que os obtidos para os seus similares não calcinados. Este aumento relativo à área foi coincidente também ao aumento de teor de zinco na superfície da titânia, apresentando uma melhora de 20, 32, 40 e 46% para os catalisadores com 5, 8, 10 e 15%, em massa, de zinco devido à calcinação. Além disso, os catalisadores comerciais exibiram valores de área e volume específico inferiores aos sintetizados. Todos os materiais, calcinados e não calcinados, apresentaram valores de diâmetro de poros em torno de 3 nm, sendo classificados então como mesoporosos.

Os valores de *band gap* encontrados para o TiO₂, calcinado e não calcinado, foram de 3,21 e 3,22 eV, respectivamente, enquanto que para o ZnO, calcinado e não calcinado, foram de 3,23 e 3,25 eV, respectivamente. Os catalisadores suportados, por sua vez, apresentaram valores da energia de *band gap* inferiores, porém próximos, aos obtidos para os óxidos comerciais puros, valores estes observados entre 3,10 e 3,14 eV. Em relação ao comprimento de onda (λ), os catalisadores comerciais e sintetizados apresentaram valores que se encontra na região do ultravioleta do espectro eletromagnético, isto é, $\lambda < 400$ nm. Com exceção do catalisador 15% ZnO/TiO₂ que apresentou valor $\lambda = 400$ nm.

Em relação aos ensaios experimentais de adsorção é possível concluir que somente a presença do catalisador não foi capaz de remover de forma satisfatória a atrazina presente na solução aquosa. Os resultados obtidos com estes ensaios mostraram que em todas as amostras ocorreu uma adsorção de aproximadamente 10% do contaminante na superfície dos catalisadores. No que se refere aos testes de fotólise realizados na presença da radiação MW pode-se concluir que a degradação da atrazina somente na presença da radiação MW foi praticamente desprezível (aproximadamente 4%) evidenciando a necessidade da presença do fotocatalisador ou da associação das radiações micro-ondas e ultravioleta para um processo mais eficiente.

De fato, é possível observar o efeito sinérgico obtido com a associação das duas radiações, micro-ondas e ultravioleta (MW-UV), uma vez que a porcentagem de remoção por fotólise ao final dos 120 e dos 240 segundos de reação, sob radiação MW-UV, foi de aproximadamente 87 % e 95 %, respectivamente. Para os ensaios experimentais de fotólise realizados na presença da radiação ultravioleta (UV), a degradação da atrazina foi de apenas 74 %, após os 180 minutos de reação, evidenciando a necessidade da presença do fotocatalisador para um processo mais eficiente. Além disso, para todos os

tipos de radiações impostas no processo de degradação da atrazina, o nível residual do poluente após o tratamento fotocatalítico resultou em um valor acima do limiar humano de 0,1 mg/L permitido pela Organização Mundial da Saúde (OMS).

O catalisador 15%ZnO/TiO₂, calcinado, foi o que apresentou o melhor resultado fotocatalítico sob a radiação MW, nas condições experimentais avaliadas, alcançando aproximadamente 74% de degradação após 240 segundos de reação. Os resultados das reações fotocatalíticas sob radiação MW-UV, por sua vez, apresentaram um elevado percentual de remoção para todos os catalisadores. Este fato se deve a ação conjunta das duas radiações associadas com a ação catalítica, alcançando valores de degradação acima de 95%, após 2 minutos de reação, enquanto que com a fotólise foi obtido 87% para o mesmo tempo reacional.

O catalisador a base de titânia contendo 10% de zinco, calcinado, apresentou o melhor resultado fotocatalítico sob as radiações associadas (MW-UV), nas condições experimentais avaliadas, sendo o único a alcançar degradação total da atrazina em 240 segundos de reação, evidenciando assim o efeito sinérgico ocasionado com a junção das radiações micro-ondas e ultravioleta, associado ao uso dos catalisadores. Os óxidos comerciais puros apresentaram o mesmo desempenho tanto na presença da radiação MW quanto na presença da radiação MW-UV. Desta forma, na presença da radiação MW a porcentagem de degradação da atrazina foi de aproximadamente 69% enquanto na presença da radiação associada foi de aproximadamente 98%.

Embora todos os catalisadores, comerciais e sintetizados, tenham apresentado excelentes desempenhos, pode-se dizer que os catalisadores suportados, preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, apresentaram melhores resultados na degradação da atrazina do que os óxidos puros, tanto na presença da radiação micro-ondas quanto da radiação associada MW-UV. Comprovando, desta forma, a eficiência do método de preparação utilizado na síntese dos catalisadores ZnO/TiO₂.

Para o catalisador 15%ZnO/TiO₂, sob radiação MW, observa-se que em pH ácido a porcentagem de remoção da atrazina foi maior (aproximadamente 57%) do que a obtida em pH natural (aproximadamente 43%), apresentando desta forma, uma melhora na sua atividade fotocatalítica de 14%, para 120 segundos de reação. Portanto, as partículas do catalisador carregadas positivamente favoreceram bastante o processo neste sistema reacional, uma vez que a atrazina por ser levemente básica aumentou sua taxa de adsorção devido à atração eletrostática deste composto com a superfície do catalisador, promovendo assim uma maior atividade fotocatalítica. Contudo, para o mesmo catalisador, a porcentagem de remoção da atrazina em pH básico foi muito menor (cerca de 16%) do que a obtida em pH natural, em 120 segundos de reação.

Para o catalisador 10%ZnO/TiO₂, sob radiação MW-UV, entretanto, observou-se que em pH ácido a porcentagem de remoção da atrazina foi 15% maior do que a obtida em pH natural (cerca de 85%), ambos após 30 segundo de reação, atingindo assim uma degradação total do contaminante. Enquanto que o pH básico exerceu pouca influência na reação, alcançando um valor muito próximo ao obtido em pH natural no mesmo tempo reacional (0,5 minutos).

As reações realizadas na presença de radiação ultravioleta (UV) demonstraram, de maneira evidente, uma maior eficiência na degradação da atrazina ocasionada pelo uso de catalisadores, uma vez que com as reações fotocatalíticas a porcentagem de degradação foi superior a 90%, enquanto que com o uso apenas da lâmpada atingiu-se apenas 74% na degradação após os 180 minutos de reação. Além disso, os resultados de degradação utilizando os óxidos mistos se mostraram muito eficiente quando comparados aos óxidos puros, que degradou 87% do herbicida.

Apesar de todos os catalisadores terem apresentado bom desempenho na degradação da atrazina, sob radiação UV, somente o catalisador contendo 15% em massa de ZnO degradou o herbicida em 98,3% após 180 minutos de reação, correspondendo a um valor residual do contaminante de 0,08 mg/L, sendo este um valor inferior ao permitido pela Organização Mundial da Saúde (0,1 mg/L). Além disso, este catalisador suportado (15%ZnO/TiO₂) foi o único que obteve uma degradação da atrazina superior a 50% nos primeiros 30 min de tratamento. Por essa razão 15%ZnO/TiO₂ foi selecionado como o melhor catalisador para degradação da atrazina, dentre os estudados neste trabalho, por apresentar a maior atividade fotocatalítica.

No que tange ao estudo de pH executado no sistema reacional sob radiação ultravioleta com o catalisador 15%ZnO/TiO₂, foi observado uma melhora de 20% na degradação do herbicida em meio ácido quando comparado com a reação em pH natural nos 15 primeiros minutos, chegando a degradar 70% neste tempo reacional. No entanto, para 180 minutos de reação, a degradação da atrazina foi de aproximadamente 100% em todos os pHs avaliados, evidenciando que nestas condições o pH do meio exerce pouca ou nenhuma influência na reação de degradação.

A metodologia cromatográfica utilizada para identificação e quantificação da atrazina, bem como para a identificação dos seus produtos de degradação, em modo gradiente, se mostrou adequada às necessidades do trabalho. Tal metodologia de separação se mostra uma alternativa de baixo custo para o monitoramento ambiental de produtos da degradação da atrazina por utilizar constituintes de fácil aquisição (acetoneitrila e tampão fosfato pH=7).

Para as reações fotocatalíticas realizadas na presença da radiação MW e 120 segundos de reação, nas condições estudadas, os produtos da degradação da atrazina foram: 1) em pH ácido: hidroxiatrazina (HAT), desetil-hidroxiatrazina (DEHAT) e desetil-desisopropil-hidroxiatrazina (DEDIHAT); 2) em pH básico: desetil-hidroxiatrazina (DEHAT) e desetil-desisopropil-hidroxiatrazina (DEDIHAT); 3) em pH natural: desetil-hidroxiatrazina (DEHAT) e desetil-desisopropil-hidroxiatrazina (DEDIHAT).

Para as reações fotocatalíticas realizadas na presença da radiação MW-UV e 30 segundos de reação, nas condições estudadas, os produtos da degradação da atrazina foram: 1) em pH ácido: hidroxiatrazina (HAT), desetil-hidroxiatrazina (DEHAT) e desetil-desisopropil-hidroxiatrazina (DEDIHAT); 2) em pH básico: hidroxiatrazina (HAT), desetil-hidroxiatrazina (DEHAT) e desetil-desisopropil-hidroxiatrazina

(DEDIHAT); 3) em pH natural: hidroxiatrazina (HAT) e desetil-hidroxiatrazina (DEHAT).

Para as reações fotocatalíticas realizadas na presença da radiação UV e 30 minutos de reação, nas condições estudadas, os produtos da degradação da atrazina foram: 1) em pH ácido: hidroxiatrazina (HAT) e desetil-hidroxiatrazina (DEHAT); 2) em pH básico: hidroxiatrazina (HAT); 3) em pH natural: hidroxiatrazina (HAT).

Os produtos formados (hidroxiatrazina, desetil-hidroxiatrazina e desetildesisopropil-hidroxiatrazina) com a degradação da atrazina, nas diferentes condições experimentais estudadas, são considerados pela literatura como sendo menos tóxicos que a própria atrazina, por serem desalogenados.

CAPÍTULO 7

7. REFERÊNCIAS

- ABATE, G.; MASINI, J. C. Sorption of atrazine, propazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine and hydroxyatrazine onto organovermiculite. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 5, p. 936-943, 2005.
- AHMED, B.; MOHAMED, H.; LIMEM, E.; NARS, B. Degradation and mineralization of organic pollutants contained in actual pulp and paper mill wastewaters by a uv/H₂O₂ process. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 7, p. 3370-3379, 2009.
- AHMED, S; RASUL, M.; BROWN, R.; HASHIB, M. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 311-330, 2011.
- AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2-3, p. 550-529, 2009.
- ALATON; I. A., BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. **Journal Water Research**, v. 36, n. 5, p. 1143-1154, 2002.
- ALBERS, A. P. F; MELCHIADES, F. G; MACHADO, R; BALDO, J. B; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.
- AL-EKABI, H.; SERPONE, N. TiO₂ advanced photo-oxidation technology: Effect of electron acceptors. In: OLLIS, D.; AL-EKABI, H. **Photocatalytic purification and treatment of water and air**. New York: Elsevier, 1993. p. 321-335.
- AL-JOHANI, M. S.; AL-ZAGHAYER, Y. S.; AL-MAYMAN, S. I. TiO₂/ ZnO Photocatalytic Activity for Hydrogen Production. **International Scientific Journal Environmental Science**, v. 4, n. 1, 2015. Disponível em: <<http://environment.scientific-journal.com/articles/4/6.pdf>>.
- AL-MAYMAN, S. I.; AL-JOHANI, M.; MOHAMED, M. M.; RAMAY, S. M.; AL-AWADI, A. S.; AL-ZEGHAYER, Y. S.; SOLIMAN, M. TiO₂-ZnO photocatalysts synthesized by sol-gel auto-ignition technique for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 5016 - 5025, 2017.
- ALOTHMAN, Z. A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874-2902, 2012.
- ANDERSON, J. R.; BOUDART, M. **Catalysis, Science and Technology**. New York: Springer-Verlag, v. 6, 1984.

- ANDERSON, J. R.; PRATT, K. C. **Introduction to Characterization and Testing of Catalysts**. Sidney: Academic Press, 1985.
- ANDRADE, A. D. **Produção e caracterização de TiO₂-ZnO nanoestruturado para estudo da termoluminescência**. Universidade Federal do Vale do São Francisco. Juazeiro. 2016.
- ANPO, M.; CHIBA, K.; TOMONARI, M.; COLUCCIA, S.; CHE, M.; FOX, M. A. Photocatalysis on native and platinum-loaded TiO₂ and ZnO catalysts. Origin of different reactivities on wet and dry metal oxides. **Bulletin of The Chemical Society of Japan**, v. 64, n. 2, p. 543-551, 1991.
- ARFINTEGUI, J.; PRADO, J; CHAMARRO, E; ESPLUGAS, S. Kinetics of the UV degradation of atrazine in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 88, n. 1, p. 65-74, 1995.
- ARIAS-ESTÉVEZ, M.; PERIAGO, E L; CARBALLO, E M; GÁNDARA, J S; MEJUTO, J C; RÍO, L G. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agriculture Ecosystems & Environment**, v. 123, n. 4, p. 247-260, 2008.
- AYDIN, C.; ABD EL-SAKED, M. S; ZHENG, K; YAHIA, I. S. YAKUPHANOGLU, F. Synthesis, diffuse reflectance and electrical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO via sol-gel calcination technique. **Optics & Laser Technology**, v. 48, p. 447-452, 2013.
- BA-ABBAD, M. M.; KADHUM, A. A. H; MOHAMAD, A. B; TAKRIFF, M. S; SOPIAN, K. Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique. **Chemosphere**, v. 91, n. 11, p. 1604-1611, 2013.
- BAHNEMANN, W.; MUNEEER, M.; HAQUE, M. Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. **Catalysis Today**, v. 124, n. 3-4, p. 133-148, 2007.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2°. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.
- BALESTEROS, M. R. **Desenvolvimento e otimização de metodologia para análise de atrazina e seus produtos de degradação por cromatografia líquida de alta eficiência e eletroforese capilar**. Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora. 2009.
- BECHERI, A.; DURR, M; LO NOSTRO, P; BAGLIONI, P. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 10, n. 4, p. 679-689, 2008.
- BELTRÁN, F. J.; GONZÁLEZ, M.; RIVAS, F. J.; ALVAREZ, P. Aqueous UV radiation and UV/H₂O₂ oxidation of atrazine first degradation products: deethylatrazine and deisopropylatrazine. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 15, n. 6, p. 868-872, 1996.
- BERGMAN, L.; PUGH, D. M. Environmental toxicology, economics and institutions: the atrazine case study. **Springer Science & Business Media**, 8, 2012.

- BOHNER, T. O. L.; ARAÚJO, L. E. B.; NISHIJIMA, T. O impacto ambiental do uso de agrotóxicos no meio ambiente e na saúde dos trabalhadores rurais. **Revista Eletrônica do curso de Direito**, v. 8, p. 329-341, 2013.
- BONANCÊA, C. E. **Estudo dos mecanismos de fotodegradação de corantes sobre dióxido de titânio através de técnicas de espectroscopia Raman intensificadas**. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 94. 2005.
- BÖTTCHER, H. **Technical applications of photochemistry**. [S.l.]: Deutscher Verlag Für Grundstoffindustrie, 1991.
- BOUCHER, J.; STEINER, L.; MARISON, I. W. Bio-sorption of atrazine in the press-cake from oilseeds. **Water Research**, v. 41, n. 15, p. 3209-3216, 2007.
- BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de Julho de 1989, 1989. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L7802.htm>. Acesso em: Dezembro 2016.
- BRASIL. Decreto Nº 4.074, de 4 de Janeiro de 2002. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, 2002. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm>. Acesso em: Dezembro 2016.
- BRASIL. Portaria nº 2914 de 12 de Dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigiância. **Brasil**, 2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>.
- BRASIL. Panorama da Qualidade das Águas Superficiais no Brasil. **Agência Nacional de Águas (ANA) - Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos**, 2012. Disponível em: <<http://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2012/PanoramaAguasSuperficiaisPortugues.pdf>>.
- BRASIL. Monitoramento de agrotóxicos na água para consumo humano no Brasil. **Ministério da Saúde**, 2013. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/periodicos/boletim_epidemiologico_numero_10_2013.pdf>. Acesso em: Janeiro 2017.
- BRITO, N. N.; SILVA, V. B. Processo Oxidativo Avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012.
- BROWN, L. S.; HOLME, T. A. **Chemistry for Engineering Students**. 2º. ed. [S.l.]: Cengage Learning, 2010.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- CABEZA, Y.; CANDELA, L.; RONEN, D.; TEIJON, G. Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. **Journal of hazardous materials**, Barcelona, v. 240, p. 32-39, 2012.
- CAMPOS, F. A.; AGUIARA, A. C. R.; MEDEIROS, V. S.; BRANQUINHO, A. C.; SILVA, F. C. B.; ANDRADE, R. D. A.; CHAVES, A. R. Degradação fotocatalítica

- de atrazina na presença de catalisadores nanoparticulados. **Química Nova**, v. 40, n. 1, p. 36-41, 2017.
- CARABINA, A.; DROGUI, P.; ROBERT, D. Photo-degradation of carbamazepine using TiO₂ suspended photocatalysts. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 54, p. 1-9, 2015.
- CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in solid state chemistry**, v. 32, n. 1, p. 33-177, 2004.
- CHEN, H.; YANG, S.; YU, K.; CHENG, S. Effective Photocatalytic Degradation of Atrazine over Titania-Coated Carbon Nanotubes (CNTs) Coupled with Microwave Energy. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 14, p. 3034-3041, 2011.
- CHEN, Y.; ZHANG, C.; HUANG, W.; YANG, C.; HUANG, T.; SITU, Y.; HUANG, H. Synthesis of porous ZnO/TiO₂ thin films with superhydrophilicity and photocatalytic activity via a template-free sol-gel method. **Surface & Coatings Technology**, v. 258, p. 531-538, 2014.
- CHERIF, L. Y.; YAHIAOUI, I.; BENISSAD, F. A.; , MADI, K., BENMEHDI, N., FOURCADE, F., AMRANE, A. Heat attachment method for the immobilization of TiO₂ on glass plates: application to photodegradation of basic yellow dye and optimization of operating parameters, using response surface methodology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 53, n. 10, p. 3813–3819, 2014.
- CHIANG, K.; AMAL, R.; TRAN, T. Photocatalytic Degradation of cyanide using titanium dioxide modified with copper oxide. **Advances in Environmental Research**, v. 6, n. 4, p. 471–485, 2002.
- CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010.
- CÌRKVA, V. Microwaves in Photochemistry and Photocatalysis. In: DE LA HOZ, A.; A., L. **Microwaves in Organic Synthesis**. 3^o. ed. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, v. 1, 2012. Cap. 14, p. 563-605.
- CÌRKVA, V.; RELICH, S. Microwave Photochemistry and Photocatalysis. Part 1: Principles and Overview. **Current Organic Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 248-264, 2011.
- COBB, A. H.; READE, J. P. **herbicides and plant physiology**. 2^o. ed. [S.l.]: Wily Online Library., 2010.
- COLMENARES, J. C.; ARAMENDÍA, M. A; MARINAS, A; MARINAS, J. M; URBANO, F. J. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. **Applied Catalysis A: General**, v. 306, n. 7, p. 120–127, 2006.
- CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente - Resolução n^o 357, de 17/03/2005**. Brasília. 2005.

- CORREIA, F. V.; LANGENBACH, T.; CAMPOS, T. M. Avaliação do transporte de Atrazina em solos sob diferentes condições de manejo agrícola. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 2, p. 525-534, 2010.
- COSTA, B. P. **Síntese e caracterização de nanoheteroestruturas hierárquicas: aplicações em fotocatalise**. Universidade Federal do Vale do São Francisco. Juazeiro. 2016.
- CRAGIN, L. A.; KESNER, J. S.; BACHAND, A. M.; BARR, D. B.; MEADOWS, J. W.; KRIEG, E. F.; REIF, J. S. Menstrual cycle characteristics and reproductive hormone levels in women exposed to atrazine in drinking water. **Environmental Research**, v. 111, n. 8, p. 1293-1301, 2011.
- CRUZ, H.; GONZALEZ, C.; JUÁREZ, A.; HERRERA, M.; JUAREZ, J. Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis method. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 178, n. 1-3, p. 128-134, 2006.
- CRUZ, L. H.; HENNING, F. G.; SANTOS, A. B.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco em solução aquosa. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 6, p. 1270-1274, 2010.
- DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, n. 2-3, p. 317-322, 2004.
- DAR, A. A.; UMAR, K.; MIR, N. A.; HAQUE, M. M.; MUNEER, M.; BOXALL, C. Photocatalysed degradation of a herbicide derivative, dinoterb, in aqueous suspension. **Research on chemical intermediates**, v. 37, n. 6, p. 567-578, 2011.
- DE LASA, H.; SERRANO, B.; SALAICES, M. **Photocatalytic Reaction Engineering**. New York: Springer Science-hBusiness Media, 2005.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: ediPUCRS, 2007.
- DI PAULA, A.; BELLARDITA, M.; PALMISANO, L. Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 36-73, 2013.
- EC. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the council. **Official Journal of the European Union**, 2008.
- EGERTON, T. A.; PURNAMA, H.; MATTINSON, J. A. The influence of platinum (II) on TiO₂ photocatalyzed dye decolourization by rutile, P25 and PC500. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 224, n. 1, p. 31-37, 2011.
- EISLER, R. Atrazine hazards to fish, wildlife and invertebrates: a synoptic review, v. 85, p. 1-18, 1989.
- ELANGO VAN, S. V.; CHANDRAMOHAN, V.; SIVAKUMAR, N.; SENTHIL, T. S. Synthesis and characterization of sodium doped ZnO nanocrystals and its

- application to photocatalysis. **Superlattices and Microstructures**, v. 85, p. 901-907, 2015.
- ESPITIA, P. J. P.; SOARES, N. F. F.; COIMBRA, J. S. R.; ANDRADE, N. J.; CRUZ, R. S.; MEDEIROS, E. A. A. Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 5, p. 1447-146, 2012.
- FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JR, A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. **Cerâmica**, v. 59, n. 352, p. 620-632, 2013.
- FERNANDES NETO, M. L.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 1, p. 69-78, 2009.
- FERRARI-LIMA, A. M. **Fotodegradação de Efluente de Terminal de Combustível com Catalisadores Dopados**. Universidade Estadual de Maringá. Maringá. 2013.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- FILHO, A. M. **Síntese e caracterização de ZnO/TiO₂ nanoestruturado**. Universidade Estadual Paulista. Bauru. 2012.
- FINCUR, N. L.; JUGOSLAV, B. KRSTIC, J. B.; SIBUL, F. S.; SOJIC, D. V.; DESPOTOVIC, V. N.; BANIC, N. D.; AGBABA, J. R.; ABRAMOVIC, B. F. Removal of alprazolam from aqueous solutions by heterogeneous photocatalysis: Influencing factors, intermediates, and products. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 1105-1115, 2017.
- FRADE, T.; GOMES, A.; PEREIRA, M. I. S.; LOPES, A.; CIRÍACO, L. Fotoeletrodegradação do cortante AO7 utilizando nanocompósitos de ZnO-TiO₂. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 30-34, 2012.
- FOX, M. A., DULAY, M. T., 1993. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical reviews**, 93, 341-357.
- FUNJISHIMA, A. e HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p 37-38, 1972
- FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, n. 1, p. 1-21, 2000.
- GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. In: BLESÁ, M. A. **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**. Buenos Aires: Red CYTED VIII-G, 2001. Cap. 3, p. 51-76. Disponível em: <<http://www.cnea.gov.ar/sites/default/files/08cap03.pdf>>. Acesso em: Janeiro 2017.

- GARZA-CAMPOS, B. R.; GUZMÁN-MAR, J. L.; REYES, L. H.; BRILLAS, E.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; RUIZ-RUIZ, E. J. Coupling of solar photoelectro-fenton with a BDD anode and solar heterogeneous photocatalysis for the mineralization of the herbicide atrazine. **Chemosphere**, v. 97, p. 26-33, 2014.
- GAYA, U. I. **Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids**. [S.l.]: Springer Science e Business Media, 2013. 222 p.
- GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H.; ZAINAL, Z.; HUSSEIN, M. Z. Photocatalytic treatment of 4-chlorophenol in aqueous ZnO suspensions: Intermediates, influence of dosage and inorganic anions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 57–63, 2009.
- GENG, Y.; MA, J.; JIA, R.; XUE, L.Q.; TAOO, C.J.; LI, C.J.; MA, X.D.; LIN, Y. Impact of Long-Term Atrazine Use on Groundwater Safety in Jilin Province, China. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 12, n. 2, p. 305-313, 2013.
- GERAKINES, P. A.; SCHUTTE, W. A.; GREENBERG, J. M.; DISHOECK, E. F. The infrared band strengths of H₂O, CO and CO₂ in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures. **Astronomy and Astrophysics**, p. 1-17, 1994.
- GHARAGOZLOU, M.; BAYATI, R. Photocatalytic characteristics of single phase Fe-doped anatase TiO₂ nanoparticles sensitized with vitamin B12. **Materials Research Bulletin**, v. 61, p. 340–347, 2015.
- GHOLAMIA, M.; SHIRZAD-SIBONIA, M.; FARZADKIA, M.; YANG, J.-K. Synthesis, characterization, and application of ZnO/TiO₂ nanocomposite for photocatalysis of a herbicide (Bentazon). **Journal Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 29, p. 13632-13644, 2015.
- 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.
- GOMES, M. A. F.; BARIZON, R. R. M. Panorama da Contaminação Ambiental por Agrotóxicos e Nitrato de origem Agrícola no Brasil: cenário 1992/2011. **Instituto de Comunicação e Informação Científica e Tecnológica em Saúde**, 2014. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/102756/1/Doc-98.pdf>>. Acesso em: Janeiro 2017.
- GOPIDAS, R. K.; BOHORQUEZ, M.; KAMAT, P. V. Photophysical and photochemical aspects of coupled semiconductors: charge-transfer processes in colloidal cadmium sulfide-titania and cadmium sulfide-silver(I) iodide systems. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 16, p. 6435–6440, 1990.
- GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F.; ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic. **Environment International**, New York, v. 26, n. 7-8, p. 483-495, 2001.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2°. ed. Londres: Academic Press Inc., 1982.

- GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.
- HABIB, M. A.; SHAHADAT, M. T.; BAHADUR, N. M.; ISMAIL, I. M. I.; MAHMOOD, A. J. Synthesis and characterization of ZnO-TiO₂ nanocomposites and their application as photocatalysts. **International Nano Letters**, v. 3, n. 5, 2013.
- HADJLTAIEF, H. B.; ZINA, M. B.; GALVEZ, M. E.; COSTA, P. Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO-TiO₂ catalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 315, p. 25-33, 2016.
- HAGEN, J. **Industrial Catalysis - A Practical Approach**. 2ª Edição. ed. Windeckstrasse: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- HAINES, P. J. **Thermal methods of analysis: principles, applications and problems**. 1ª ed. London: Springer Science+Business Media Dordrecht, 1995.
- HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. **Surface Science Reports**, v. 66, n. 6, p. 185-297, 2011.
- HÉQUET, V.; GONZALEZ, C.; LE CLOIREC, P. Photochemical processes for atrazine degradation: methodological approach. **Water Research**, v. 35, n. 18, p. 4253-4260, 2001.
- HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. **Topics in Catalysis**, v. 34, n. 1, p. 49-65, 2005.
- HESSLER, D.; GORENFLO, V.; FRIMMEL, F. Degradation of aqueous atrazine and metazachlor Solutions by UV and UV/H₂O₂- influence of herbicide concentration. **Acta hydrochimica et hydrobiologica**, v. 21, n. 4, p. 209-214, 1993.
- HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.
- HOMEM, N. C. **Estudo do potencial de biossorção da moringa oleifera lam na remoção de atrazina em amostras aquosas utilizando leito fixo**. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, p. 88. 2016.
- HONG, J.; SUN, C.; YANG, S-G.; LIU, Y-Z. Photocatalytic degradation of methylene blue in TiO₂ aqueous suspensions using microwave powered electrodeless discharge lamps. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, p. 162-166, 2006.
- HORIKOSHI, S.; ABE, M.; SERPONE, N. Novel designs of microwave discharge electrodeless lamps (MDEL) in photochemical applications. Use in advanced oxidation processes. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 8, n. 8, p. 1077-1208, 2009a.
- HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. Photochemistry with microwaves: catalysts and environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 10, n. 2, p. 96-110, 2009b.

- HU, E.; CHENG, H. Catalytic effect of transition metals on microwave-induced degradation of atrazine in mineral micropores. **Water Research**, v. 57, p. 8-19, 2014.
- HU, E.; CHENG, H.; HU, Y. Microwave-induced degradation of atrazine sorbed in mineral micropores. **Environmental Science Technology**, v. 46, n. 9, p. 5067–5076, 2012.
- HU, S.; LIU, G.; ZHU, D.; CHEN, C.; LIAO, S. Synthesis, characterization and evaluation of boron-doped iron oxides for the photocatalytic degradation of atrazine under visible light. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, n. 3, 2012.
- HUSSEIN, A. M.; MAHONEY, L.; PENG, R.; KIBOMBO, H.; WU, C-M.; KOODALI, R. T.; SHENDE, R. Mesoporous coupled ZnO/TiO₂ photocatalyst nanocomposites for hydrogen. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 5, n. 3, 2013.
- INCA. Posicionamento do Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva, acerca dos agrotóxicos. **Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva**, 2015. Disponível em: <http://www1.inca.gov.br/inca/Arquivos/comunicacao/posicionamento_do_inca_sobre_os_agrotoxicos_06_abr_15.pdf>. Acesso em: Janeiro 2016.
- IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Araraquara. 2005.
- IPARDES. Indicadores de Desenvolvimento Sustentável por bacias hidrográficas do estado do Paraná. **Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos**, 2013. Disponível em: <<http://www.meioambiente.pr.gov.br/arquivos/File/indicadores.pdf>>. Acesso em: Dezembro 2016.
- ISHIBASHI, K.; FUJISHIMA, A.; WATANABE, T.; HASHIMOTO, K. Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 134, n. 1-2, p. 139-142, 2000.
- JAFARI, A. J.; SHIRZAD-SIBONI, M.; YANG, J.-K.; NAIMI-JOUBANI, M.; FARROKHI, M. Photocatalytic degradation of diazinon with illuminated ZnO–TiO₂ composite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 50, p. 100-107, 2015.
- JAIN, S.; YAMGAR, R.; JAYARAM, R. Photolytic and photocatalytic degradation of atrazine in the presence of activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 2, 2009.
- JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on Progress in Physics**, v. 72, n. 12, 2009.
- JAVARONI, A. C. R.; LANDGRAF, D. M.; REZENDE, O. O. M. Comportamento dos Herbicidas Atrazina e Alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 1, 1999.

- JING, L.; XU, Z.; SUN, X.; SHANG, J.; CAI, W. The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles. **Applied Surface Science**, v. 180, n. 3, p. 308-314, 2001.
- JONES, T. W.; STAVEN, L. W. Uptake and photosynthetic inhibition by atrazine and its degradation products of four submerged vascular plants. **Journal of Environmental Quality**, v. 13, n. 2, p. 243-247, 1984.
- JUNG, K. Y.; PARK, S. B.; JANG, H. D. Phase control and photocatalytic properties of nano-sized titania particles by gas-phase pyrolysis of TiCl₄. **Catalysis Communications**, v. 5, n. 9, p. 491-497, 2004.
- KABRA, K.; CHAUDHARY, R.; SAWHNEY, R. L. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 24, p. 7683-7696, 2004.
- KALBACOVA, M.; MACAK, J. M.; SCHMIDT-STEIN, F.; MIERKE, C. T.; SCHMUK, P. TiO₂ nanotubes: photocatalyst for cancer cell killing. **physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters**, v. 2, n. 4, p. 194-196, 2008.
- KEARNEY, C. P.; KAUFMAN, D. D. **Herbicides Chemistry: Degradation and Mode of Action**. [S.l.]: Marcel Dekker, v. 3, 1988. 405 p.
- KHAN, A. A. K.; KHALID, M. Synthesis of nano-sized ZnO and polyaniline-zinc oxide composite: characterization, stability in terms of DC electrical conductivity retention and application in ammonia vapor detection. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, n. 3, p. 1601-1607, 2010.
- KIDD, H. **The Agrochemicals Handbook**. Nottingham: The Royal Society of Chemistry, 1991.
- KIRCHNEROVA, J.; COHEN, M.-L. H.; GUY, C.; KLVANA, D. Photocatalytic oxidation of n-butanol under fluorescent visible light lamp over commercial TiO₂ (Hombicat UV100 and Degussa P25). **Applied Catalysis A: General**, v. 282, n. 1-2, p. 321-332, 2005.
- KLÁN, P.; ČIRKVA, V. Microwaves in Photochemistry. In: LOUPY, A. **Microwaves in Organic Synthesis**. 2°. ed. [S.l.]: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. Cap. 19, p. 860-897.
- KLEMENTOVA, S.; KELTSNEROVA, L. Chapter 4: Triazine Herbicides in the Environment. In: PRICE, A.; KELTON, J.; SARUNAITE, L. **Herbicides, Physiology of Action, and Safety**. [S.l.]: InTech, 2015. p. 73-96. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/herbicides-physiology-of-action-and-safety/triazine-herbicides-in-the-environment>>.
- KOMMINENI, S.; ZOECKLER, J.; STOCKING, A.; LIANG, S.; FLORES, A.; KAVANAUGH, M. Advanced Oxidation Processes. In: PARTNERSHIP, C. M. R. **Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Drinking Water**. 2°. ed. [S.l.]: National Water Research Institute, 2000. p. 109-208. Disponível em: <<http://www.nwri-usa.org/pdfs/TTChapter3AOPs.pdf>>. Acesso em: 2016.

- KORTEKAMP, A. **Herbicides and Environment**. [S.l.]: InTech, 2011.
- KOTRIKLA, A.; LEKKAS, T.; BLETTA, G. Toxicity of the herbicide atrazine, two of its degradation product and the herbicide metolachlor of photosynthetic microorganisms. **Fresenius Environmental Bulletin**, Amsterdam, v. 6, n. 9, p. 502-507, 1997.
- KRUGER, E. L.; SOMASUNDARAM, L.; KANWAR, R. S.; COATS, J. R. Persistence and degradation of ¹⁴C atrazine and ¹⁴C deisopropylatrazine as affected by soil depth and moisture conditions. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 11, n. 12, p. 1959 - 1967, 1993.
- KU, Y.; JUNG, I. -L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. **Water Research**, v. 35, n. 1, p. 135-142, 2001.
- KUMAR, K. N. P.; KEIZER, K.; BURGGRAAF, A. J.; OKUBO, T.; NAGAMOTO, H.; MOROOKA, S. Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation. **Nature**, v. 358, n. 6381, p. 48-51, 1992.
- LAN, Y.; LU, Y.; REN, Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. **Nano Energy**, v. 2, n. 5, p. 1031-1045, 2013.
- LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 19, 2012.
- LEE, K. M; LAI, C. W; NGAI, K. S; JUAN, J. C. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 48, p. 428-448, 2016.
- LEITE, J. G. **Aplicação das Técnicas de Espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à Preservação do Património**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Portugal. 2008.
- LENZI, G. G; FÁVERO, C. V. B; COLPINI, L. M. S; BERNABE, H; BAESSO, M. L; SPECCHIA, S; SANTOS, O. A. A. 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.
- LI, D.; HANEDA, H. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis. **Chemosphere**, v. 51, n. 2, p. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis, 2003.
- LI, J.; HU, J.; XU, W.; YAO, J. Hydrolysis Reaction Mechanism in Atrazine Metabolism and Prediction of Its Metabolites' Toxicities. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 21, p. 4852-4863, 2012.
- LIN, C. C.; LI, Y. Y. Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 1, p. 334-337, 2009.

- LOPES, O. F. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Nb₂O₅ e estudo de suas propriedades fotocatalíticas**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2013.
- LUAN, J.; WANG, S.; MAN, K.; PAN, B. Research on Photocatalytic Degradation Pathway and Degradation Mechanisms of Organics. **Current Organic Chemistry**, v. 14, n. 7, p. 645-682, 2010.
- MACKENZIE, R. C. Nomenclature in Thermal Analysis. **Thermochimica Acta**, v. 28, n. 1, p. 1-6, 1979.
- MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009.
- MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Universidade Federal de Santa Catarina. [S.l.]. 2003.
- MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Vegetais - Exportação**, 2014. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/exportacao>>. Acesso em: Janeiro 2016.
- MARTIN-NETO, L.; VIEIRA, E. M.; SPOSITO, G. Mechanism of Atrazine Sorption by Humic Acid: A Spectroscopic Study. **Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 11, p. 1867-1873, 1994.
- MATOS, J.; LAINE, J.; HERMANN, J. -M. Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titania. **Journal of Catalysis**, v. 200, n. 1, p. 10-20, 2001.
- MATTHEWS, R. W. Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Water Research**, v. 20, n. 5, p. 569-578, 1986.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5°. ed. New York: McGraw-Hill, 1993.
- MCMURRAY, T.; DUNLOP, P.; E BYRNE, J. The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticuleTiO₂ films. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry.**, 182, n. 1, p.43-51, 2006.
- MILLS, M. S.; THURMAN, E. M. Preferential dealkylation reactions of s-triazine herbicides in the unsaturated zone. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 28, n. 4, p. 2296-2300, 1994.
- MIR, N. A.; HAQUE, M. M.; KHAN, A.; MUNEER, M.; BOXALL, C. Photoassisted Degradation of a Herbicide Derivative, Dinoseb, in Aqueous Suspension of Titania. **Scientific World Journal**, v. 2012, 2012. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3317596/>>. Acesso em: Janeiro 2017.
- MIRANDA, A. C.; MOREIRA, J. C.; CARVALHO, R.; PERES, F. Neoliberalismo, uso de agrotóxicos e a crise da soberania alimentar no Brasil. **Ciência e Saúde Coletiva**, v. 12, n. 1, p. 7-14, 2007.

- MOEZZI, A.; MCDONAGH, A. M.; CORTIE, M. B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 185-186, p. 1-22, 2012.
- MOFOKENG, S. J.; KUMAR, V.; KROON, R. E.; NTWAEABORWA, O. M. Structure and optical properties of Dy³⁺ activated sol-gel ZnO-TiO₂ nanocomposites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 771, p. 121–131, 2017.
- MOHAMED, R. M.; SALAM, M. A. Photocatalytic reduction of aqueous mercury (II) using multi-walled carbon nanotubes.Pd-ZnO nanocomposite. **Material Research Bulletin**, v. 50, p. 85-90, 2014.
- MOHAMMADI, Z.; SHARIFNIA, S.; SHAVISI, Y. Photocatalytic degradation of aqueous ammonia by using TiO₂ e ZnO/LECA hybrid photocatalyst. **Materials Chemistry and Physics**, v. 187, p. 110-117, 2016.
- MORADI, S.; ABEROORMAND-AZAR, P.; FARSHID, S. R.; KHORRAMI, S. A.; GIVIANRAD, M. H. Effect of Additives on Characterization and Photocatalytic Activity of TiO₂/ZnO Nanocomposite Prepared via Sol-Gel Process. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2012, p. 1-5, 2012a.
- MORADI, S.; ABEROORMAND-AZAR, P.; RAEIS-FARSHID, S.; ABEDINI-KHORRAMI, S.; GIVIANRAD, M. H. The effect of different molar ratios of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO₂/ZnO nanocomposite. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, n. 4, p. 373–378, 2012b.
- MOREIRA, A. J. **Emprego de diferentes energias em conjunto com nano-materiais para degradação de Atrazina**. Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas. 2015.
- MOREIRA, A. J.; PINHEIRO, B. S.; ARAÚJO, A. F.; FRESCHI, G. P. G. Evaluation of atrazine degradation applied to different energy systems. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 18, p. 18502-18511, 2016.
- MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology**. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. 488 p.
- MORRISON, J. C. Charge Carriers in Semiconductors. In: MORRISON, J. **Modern Physics**. 2. ed. [S.l.]: Academic Press, 2015. p. 203-213.
- MUDHOO, A.; GARG, V. Sorption, transport and transformation of atrazine in soils, minerals and composts: A review. **Pedosphere**, v. 21, n. 1, p. 11-25, 2011.
- NASIR, M.; BAGWASI, S.; JIAO, Y.; CHEN, F.; TIAN, B.; ZHANG, J. Characterization and activity of the Ce and N co-doped TiO₂ prepared through hydrothermal method. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 388–397, 2014.
- NEVES, M. C. **Síntese e caracterização de nanoestruturas compósitas**. Universidade de Aveiro. Aveiro. 2008.
- NIRMALA, M., NAIR, M. G., REKHA, K., ANUKALIANI, A., SAMDARSHI, S. K., NAIR, R. G. Photocatalytic activity of ZnO nanopowders Synthesized by DC Thermal Plasma. **African Journal of Basic & Applied Sciences**, v. 2, n. 5-6, p. 161-166, 2010.

- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, Campinas, v. 21, p. 69-72, 1998.
- NOTOX. Herbicidas: Atrazina 500 SC. **Nortox**, 2015. Disponível em: <<http://www.nortox.com.br/produto/herbicidas/atrazina>>. Acesso em: Novembro 2016.
- OBEE, T. N.; BROWN, R. T. TiO₂ Photocatalysis for Indoor Air Applications: Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene, and 1,3-Butadiene. **Environmental Science and Technology**, v. 29, n. 5, p. 1223-1231, 1995.
- OCHI, B. C.; BRITO, V. F.; MEDEIROS, M. A. C. **Avaliação da contaminação de águas superficiais por herbicidas e nutrientes e em áreas com o cultivo de cana-de-açúcar no município de Iracemápolis**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2006.
- OHTANI, B. Preparing articles on photocatalysis-beyond the illusions, misconceptions, and speculation. **Chemistry letters**, v. 37, n. 3, p. 216-229, 2008.
- OLIVEIRA, J. S. S.; SILVA, L. G. Utilização de dióxido de titânia em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis. **Vivências: Revista Eletrônica de Extensão da URI**, v. 7, n. 12, p. 90-1047, 2011.
- OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. A. **Introduction to Spectroscopy**. 5^o. ed. [S.l.]: Cengage Learning, 2014.
- PARK, Y.; SUN, Z.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Removal of herbicides from aqueous solutions by modified forms of montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 415, p. 127-132, 2014.
- PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331– 349, 2012.
- PELIZZETTI, E; CARLIN, V; MINERO, C; PRAMAURO, E; VINCENTI, M. Degradation pathways of atrazine under solar light and in the presence of TiO₂ colloidal particles. **The Science of the Total Environment**, v. 123, p. 161-169, 1992.
- PEREIRA, S. V. **Degradação da atrazina pelo processos UV/H₂O₂ e ozônio, identificação dos intermediários e avaliação da atividade estrogênica**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. [S.l.]. 2011.
- PIGNATI, W.; OLIVEIRA, N. P.; SILVA, A. M. C. Surveillance on pesticides: quantification of use and prediction of impact on health, work and the environment for Brazilian municipalities. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 19, n. 12, p. 4669-4678, 2014.

- PISCOPO, A.; ROBERT, D.; WEBER, J. V. Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds: Part 1. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 35, n. 2, p. 117–124, 2001.
- PITTON, S. E. C. Prejuízos ambientais do consumo sob a perspectiva geográfica. **Cultura Acadêmica**, São Paulo, p. 146, 2009. Disponível em: <<http://books.scielo.org/id/n9brm/pdf/ortigoza-9788579830075-05.pdf>>.
- POWER DIFFRACTION FILE, PCPDFWIN, JCPDS- International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA (1995)
- QIN, C.; YANG, S.; SUN, C.; ZHAN, M.; WANG, R.; CAI, H.; ZHOU, J. Investigation of the effects of humic acid and H₂O₂ on the photocatalytic degradation of atrazine assisted by microwave. **Frontiers of Environmental Science & Engineering in China**, v. 4, n. 3, p. 321-328, 2010.
- QUIROZ, N. A.; GUTIERREZ, D. J. R.; MARTÍNEZ, S. S.; BAHENA, C. L. Degradation of Gesaprim Herbicide by Heterogeneous Photocatalysis Using Fe-Doped TiO₂. **International Journal of Geosciences**, v. 2, p. 669-675, 2011.
- RAJA, K.; RAMESH, P. S.; GEETHA, D. Structural, FTIR and photoluminescence studies of Fe doped ZnO nanopowder by co-precipitation method. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 131, p. 183–188, 2014.
- RAMBABU, N.; GUZMAN, C. A.; SOLTAN, J.; HIMABINDU, V. Adsorption Characteristics of Atrazine on Granulated Activated Carbon and Carbon Nanotubes. **Chemical Engineering & Technology**, v. 35, n. 2, p. 272-280, 2012.
- RANADE, V.; BHANDARI, V. **Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse**. 1^o ed. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2014.
- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst**. University of Illinois at Chicago. Chicago, p. 14. 2004.
- RAHMAN, M. A.; MUNEER, M.; E BAHNEMANN, D. Photocatalysed degradation of a herbicide derivative, diphenamid in aqueous suspension of titanium dioxide. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 6, n. 1, p. 100-108, 2003.
- RIBEIRO, M. L. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 688-694, 2007.
- ROCHA, N. C. Fotodegradação de Corantes Textéis, 2008. Disponível em: <<http://nilmalice.blogspot.com.br/2010/05/poluicao-ambiental.html>>. Acesso em: Dezembro 2016.
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by Powders and Porous Solids – Principles, Methodology and Applications**. 2^o ed. [S.I]: Academic Press is an imprint of Elsevier, 2014.
- SAKTHIVEL, S; NEPPOLIAN, B; SHANKAR, M. V; ARABINDOO, B; PALANICHAMY, M; MURUGESAN, V. Solar photocatalytic degradation of azo

- dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 77, n. 1, p. 65–82, 2003.
- SALINARO, A.; EMELINE, A. V.; ZHAO, J.; HIDAKA, H.; RYABCHUK, V. K.; SERPONE, N. Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. part II: Experimental determination of quantum yields. **Pure and applied chemistry**, v. 71, n. 2, p. 321-335, 1999.
- SAMAD, N. A. A.; LAI, C. W.; LAU, K. S.; HAMID, S. B. A. Efficient Solar-Induced Photoelectrochemical Response Using Coupling Semiconductor TiO₂-ZnO Nanorod Film. **Materials**, v. 9, n. 11, 2016.
- SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. P.; CAMPOS, D. X.; VIEIRA, E. X. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 53-58, 2003.
- SANSIVIERO, M. T. C.; FARIA, D. L. A. Influência do tratamento térmico no nanocompósito fotocatalisador ZnO/TiO₂. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 1, p. 55-59, 2014.
- SANTOS, F. R.; SILVA, M. T.; JOSÉ CARLOS NETTO-FERREIRA, J. C.; LUCAS, N. C. A reatividade do estado excitado triplete de 1,3-Indanodiona em Benzeno. **Química Nova**, Seropédica, v. 30, n. 4, p. 897-900, 2007.
- SANTOS, O. A. A. **Hidrogenação seletiva do ácido oleico em catalisadores de rutênio**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 1999.
- SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 1º. ed. [S.l.]: Synergia, 2011.
- SCRIBNER, E. A.; THURMAN, E. M.; ZIMMERMAN, L. R. Analysis of selected herbicide metabolites in surface and ground water of the United States. **Science of the Total Environment**, v. 248, p. 157-167, 2000.
- SERPONE, N.; SALINARO, A. Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part I: Suggested protocol. **Pure and Applied Chemistry**, v. 71, n. 2, p. 303-320, 1999.
- SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: a review. **Applied Catalysis A: General**, v. 389, n. 1-2, p. 1-8, 2010.
- SHIMURA, K.; YOSHIDA, H. Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 7, p. 2467–2481, 2011.
- SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂. Testes Fotocatalíticos. **Química Nova**, Belo Horizonte, v. 33, n. 1, p. 85-89, 2009.
- SILVA, W. L.; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. **Síntese e caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2012.

- SIN, J. C.; LAM, S. M.; MOHAMED, A. R. . L. K. T. Degrading endocrine disrupting chemicals from wastewater by TiO₂ photocatalysis: A review. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, 2011.
- SINGH, H. K.; SAQUIB, M.; HAQUE, M. M.; MUNEER, M. Heterogeneous photocatalysed degradation of 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous suspensions. **Journal of Hazardous Materials** , v. 142, n. 1-2, p. 374–380, 2007.
- SINGH, H.; MUNEER, M. Photodegradation of herbicide derivative 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous suspension of titanium dioxide. **Research on Chemical Intermediates**, v. 30, n. 4, p. 317–329, 2004.
- SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. 2°. ed. [S.l.]: CRC Press Taylor & Francis Group, 2011.
- SNA. Uso excessivo reduz a eficiência de defensivos agrícolas nas lavouras. **Sociedade Nacional da Agricultura**, 2015. Disponível em: <<http://sna.agr.br/uso-excessivo-reduz-a-eficiencia-de-defensivos-agricolas-nas-lavouras/>>. Acesso em: Janeiro 2017.
- SONI, B. H.; DESHPANDE, M.P.; BHATT, S.V.; GARG, N.; CHAKI, S.H. Studies on ZnO Nanorods Synthesized by Hydrothermal Method and their Characterization. **Journal of Nano and Electronic Physics**, v. 5, n. 4, 2013.
- SOUZA, D.; GUSATTI, M.; SANCHES, C.; MOSER, V. M.; NIVALDO, C. K.; HUMBERTO, G. R. Initial Studies of Photocatalytic Discolouration of Methyl. **Chemical Engineering Transaction**, v. 32, p. 2275-2280, 2013.
- TA, N.; HONG, J.; LIU, T.; SUN, C. Degradation of atrazine by microwave-assisted electrodeless discharge mercury lamp in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, n. 1, p. 187-194, 2006.
- TAO, Q. H.; TANG, H. X. Effect of dye compounds on the adsorption of atrazine by natural sediment. **Chemosphere**, p. 31-38, 2004.
- TAVELLA, L. B.; SILVA, I. N.; FONTES, L. O.; DIAS, J. R. M.; SILVA, M. I. L. O uso de agrotóxicos na agricultura e suas consequências toxicológicas e ambientais. **ACSA - Agropecuária Científica no Semi-Árido**, v. 07, p. 06-12, 2011. ISSN 02.
- TEIXEIRA, C. P.; JARDIM, W. F. **Caderno temático - Processos Oxidativos Avançados**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, v. 3, 2004.
- TONG, A. Y.; BRAUND, R.; WARREN, D. S.; PEAKE, B. M. TiO₂ - assisted photo-degradation of pharmaceuticals: A review. **Central European Journal of Chemistry** , v. 10, n. 4, 2012.
- USEPA. U.S. Department Of Health And Human Services. **Toxicological Profile for Atrazine**, 2003a. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp153.pdf>>. Acesso em: Dezembro 2016.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Atrazine Interim Reregistration Eligibility Decision (IRED) Q&A's**, 2003b. Disponível em: <https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/reregistration/red_PC-080803_1-Apr-06.pdf>. Acesso em: 2016.

- USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Chemical Summary, Atrazine, U.S. EPA, Toxicity and Exposure Assessment for Children's Health**, 2007. Disponível em: http://www.epa.gov/teach/chem_summ/Atrazine_summary.pdf. Acesso em: Novembro 2016.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. **About Pesticides. Pesticides Home**, 2009. Disponível em: <http://www.epa.gov/pesticides/about/index.htm>. Acesso em: Novembro 2016.
- VALTS, S. Herbicides: History, classification and genetic manipulation of plants for herbicide resistance. **Sustainable Agriculture Reviews**, v. 15, p. 153-192, 2015.
- VAN DIJKEN, A. V.; JANSSEN, A. H.; SMITSMANS, M. H. P.; VANMAEKELBERGH, D.; MEIJERINK, A. Size-Selective Photoetching of Nanocrystalline Semiconductor Particles. **Chemistry of materials**, v. 10, n. 11, p. 3513–3522, 1998.
- VENTURA, B. C. **Avaliação dos efeitos citotóxicos, genotóxicos e mutagênicos do herbicida atrazina, utilizando allium cepa e oreochromis niloticus como sistemas-teste**. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Rio Claro, p. 133. 2004.
- VOHRA, M. S.; DAVIS, A. P. Photocatalytic Oxidation: The Process and its Practical Applications. In: DAVIS, A. P. **Proceedings of the Twenty-fifth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference**. [S.l.]: Technomic Publishing Co., 1993. p. 275-282.
- WANG, Y. Solar photocatalytic degradation of eight commercial dyes in TiO₂ suspension. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 990-994, 2000.
- WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 16, n. 25, p. 829–858, 2004.
- WAUCHOPE, R. D.; BUTTLER, T. M.; HORNSBY, A. G.; AUGUSTIJN-BECKERS, P. W.; BURT, J. P. The SCS/ARS/CES pesticide properties data base for environmental decision making. In: WARE, G. W. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**. New York: Springer-Verlag, v. 123, 1992. p. 1-155.
- WAXMAN, M. F. **The Agrochemical and Pesticides Safety Handbook**. [S.l.]: Lewis, 1998.
- WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. 1^o. ed. [S.l.]: Micromeritics Instrument Corporation, 1997.
- WEI, S.; SHAO, Z.; LU, X.; LIU, Y.; CAO, L.; HE, Y. Photocatalytic degradation of methyl orange over ITO/CdS/ZnO interface composite films. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, n. 7, p. 991–996, 2009.
- WHO. World Health Organization. **Chemical safety of drinking water - assessing priorities for risk management**, 2007. Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/dwchem_safety/en/index.html. Acesso em: Novembro 2016.

- WHO. World Health Organization. **Atrazine and its metabolites in drinking-water**, 2011. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/antrazine.pdf>. Acesso em: Janeiro 2017.
- WINKELMANN, D. A.; KLAINE, S. J. Degradation and bound residue formation of four atrazine metabolites, deethylatrazine, desisopropylatazine and hydroxyatrazine, in a western Tennesse soil. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 10, n. 3, p. 347–354, 1991.
- WOLS, B.; HOFMAN-CARIS, C. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. **Water Research**, v. 46, n. 9, p. 2815-2827, 2012.
- XU, Z.; HWANG, J-Y.; LI, B.; HUANG, X.; WANG, H. Photocatalytic degradation of atrazine by H₃PW₁₂O₄₀/Ag–TiO₂: Kinetics, mechanism and degradation pathways. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, p. 174–182, 2013.
- YI, G. C.; WANG, C.; PARK, W. I. ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications. **Semiconductor Science and Technology**, v. 20, n. 4, p. 22, 2005.
- YICHUAN, L.; CHANGSHENG, X.; YUAN, L.; HAO, C.; HUAYAO, L.; JUN, W. Comparison on photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by TiO₂, ZnO and their composite. **Ceramics International**, v. 38, n. 6, p. 4437–4444, 2012.
- ZHANG, Y.; HAN, C.; NADAGOUDA, M. N.; DIONYSIOU, D. D. The fabrication of innovative single Crystal N, F-codoped titanium dioxide nanowires with enhanced photocatalytic activity for degradation of atrazine. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 168, p. 550-558, 2015.
- ZHANQI, G.; SHAOGUI, Y.; NA, T.; CHENG, S. Microwave assisted rapid and complete degradation of atrazine using TiO₂ nanotube photocatalyst suspensions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, p. 424–430, 2007.
- ZHAO, X.; QI, L. Rapid microwave-assisted synthesis of hierarchical ZnO hollow spheres and their application in Cr(VI) removal. **Nanotechnology**, v. 23, 2012.
- ZIMDAHL, R. L. **A History of Weed Science in the United States**. [S.l.]: Elsevier Inc., 2010.