

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
GOIÁS
CÂMPUS ITUMBIARA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

PAULO ANTÔNIO MEDEIROS PALASTRIM

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE COMPOSTOS NO
SISTEMA Bi_2O_3 : TeO_2 : Nb_2O_5 NA FOTODEGRADAÇÃO DO
AGROTÓXICO CLORPIRIFÓS**

**ITUMBIARA-GO
2023**



INSTITUTO FEDERAL
Goiás

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SISTEMA INTEGRADO DE BIBLIOTECAS

TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAÇÃO NO REPOSITÓRIO DIGITAL DO IFG - ReDi IFG

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Digital (ReDi IFG), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IFG.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- | | |
|--|---|
| ☐ Tese | ☐ Artigo Científico |
| ☐ Dissertação | ☐ Capítulo de Livro |
| ☐ Monografia – Especialização | ☐ Livro |
| ☒ TCC - Graduação | ☐ Trabalho Apresentado em Evento |
| ☐ Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ | |

Nome Completo do Autor: Paulo Antônio Medeiros Palastrim.

Matrícula: 20192040030226.

Título do Trabalho: Síntese, caracterização e aplicação de compostos no sistema Bi_2O_3 : TeO_2 : Nb_2O_5 na fotodegradação do agrotóxico clorpirifós.

Autorização - Marque uma das opções

1. (x) Autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG (acesso aberto);
2. () Autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG somente após a data ____/____/____ (Embargo);
3. () Não autorizo disponibilizar meu trabalho no Repositório Digital do IFG (acesso restrito).

Ao indicar a opção **2 ou 3**, marque a justificativa:

- () O documento está sujeito a registro de patente.
() O documento pode vir a ser publicado como livro, capítulo de livro ou artigo.
() Outra justificativa: _____

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

- i. o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- ii. obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- iii. cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

Itumbiara-GO, 07/08/23.
Local Data

Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

PAULO ANTÔNIO MEDEIROS PALASTRIM

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE COMPOSTOS NO
SISTEMA Bi_2O_3 : TeO_2 : Nb_2O_5 NA FOTODEGRADAÇÃO DO
AGROTÓXICO CLORPIRIFÓS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Banca examinadora do Curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Itumbiara, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciado em Química.

Área de Concentração:

Orientador (a): Prof.^a. Dra. Katiúscia Daiane Ferreira.

Coorientador (a): Prof.^a. Dra. Simone Machado Goulart.

**ITUMBIARA-GO
2023**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

P154s Palastrim, Paulo Antônio Medeiros
 Síntese, caracterização e aplicação de compostos no sistema
 Bi2O3: TeO2: Nb2O5 na fotodegradação do agrotóxico clorpirifós.
 / Paulo Antônio Medeiros Palastrim. -- Itumbiara, 2023.
 54p. : il.

 Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em Química) -
 Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás,
 Câmpus Itumbiara, 2023.

 Orientadora: Prof. Dra. Katiúscia Daiane Ferreira.
 Coorientadora: Prof.a. Dra. Simone Machado Goulart.

 1. Agrotóxicos - Clorpirifós. 2. Produtos químicos
 agrícolas. 3. Tratamento alternativo - Fotocatálise. I. Título.
 II. Franzão, Juliana Moraes. III. Instituto Federal de
 Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

CDD 623.95

PAULO ANTÔNIO MEDEIROS PALASTRIM

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE COMPOSTOS NO SISTEMA
 Bi_2O_3 : TeO_2 : Nb_2O_5 NA FOTODEGRADAÇÃO DO AGROTÓXICO CLORPIRIFÓS**

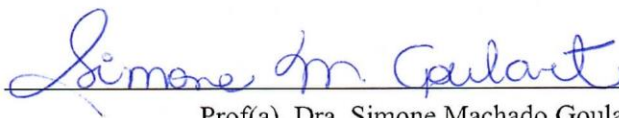
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Licenciatura em Química
do Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia de Goiás (IFG), Câmpus Itumbiara,
como parte dos requisitos para a conclusão do Curso
de Licenciatura em Química e obtenção do título de
licenciado em Química.

Área de concentração: Química

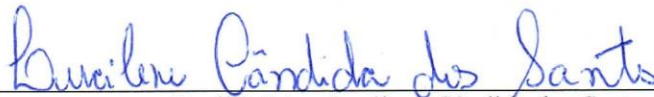
Aprovada em 26 de junho de 2023.



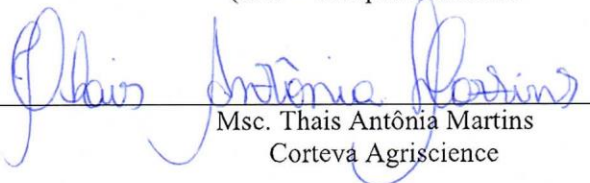
Prof(a). Dra. Katiúscia Daiane Ferreira
Orientador(a)
IFG – Câmpus Itumbiara



Prof(a). Dra. Simone Machado Goulart
Orientador(a)
IFG – Câmpus Itumbiara



Prof(a). Msc. Lucilene Cândida dos Santos
(IFG – Câmpus Itumbiara)



Msc. Thais Antônia Martins
Cortevá Agriscience

Dedico este trabalho aos meus familiares e
amigos. Obrigado pelo apoio!

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha mais profunda gratidão a todos que contribuíram para a realização do meu Trabalho de Conclusão de Curso (TCC). Chegar a este ponto não teria sido possível sem o apoio incondicional de cada um de vocês.

Primeiramente, gostaria de agradecer as minhas queridas orientadoras, cuja paciência, sabedoria e orientação foram fundamentais para o sucesso deste projeto. Seu comprometimento em me ajudar a alcançar meu objetivo e superar os desafios foi inspirador. Sou imensamente grato pela dedicação e pela confiança que depositaram em mim.

À minha família e amigos, quero expressar minha gratidão por todo o apoio emocional, incentivo e compreensão ao longo dessa jornada. Vocês estiveram ao meu lado, encorajando-me quando a caminhada parecia difícil e celebrando cada conquista comigo. Seus gestos de amor e encorajamento foram a força motriz que me impulsionou a perseverar.

Não posso deixar de mencionar os professores que moldaram meu conhecimento e me ajudaram a desenvolver habilidades essenciais para a elaboração deste trabalho. Suas aulas, conhecimentos compartilhados e discussões inspiradoras contribuíram diretamente para a qualidade do meu TCC. Estou verdadeiramente grato por ter tido a oportunidade de aprender com profissionais tão dedicados e experientes.

Agradeço também aos colegas de turma que compartilharam ideias, trocaram experiências e proporcionaram um ambiente acadêmico enriquecedor. Nossas discussões, debates e colaborações tornaram o processo de pesquisa ainda mais empolgante e produtivo. Agradeço por cada contribuição valiosa que vocês fizeram para o meu crescimento acadêmico.

Por fim, quero expressar minha gratidão a todas as fontes de conhecimento e inspiração que utilizei em meu TCC. Os autores, pesquisadores e estudiosos que dedicaram seu tempo e esforço para produzir os materiais que consultei são verdadeiros pilares da minha pesquisa. Sem a contribuição de suas ideias, estudos e publicações, meu trabalho não seria completo.

Este momento marca o fim de uma jornada significativa, mas também o começo de uma nova etapa em minha vida. Cada desafio superado, cada aprendizado adquirido e cada conquista alcançada me tornaram uma pessoa mais resiliente e confiante.

Uma vez mais, a todos que estiveram ao meu lado nessa jornada acadêmica, meu mais sincero agradecimento. Sou grato por todo apoio, incentivo e inspiração que me proporcionaram. Vocês foram fundamentais para minha conquista e sempre estarão no meu coração.

Com profunda gratidão,

Paulo Antônio Medeiros Palastrim

A vida não é fácil para ninguém. Mas... O que importa? É necessário preservar e, acima de tudo, confiar em nós próprios. Temos de sentir que somos dotados para realizar uma determinada coisa e que temos de alcançá-la, custe o que custar!

(Marie Curie)

RESUMO

O presente trabalho apresenta os resultados da avaliação de atividade fotocatalítica para degradação do clorpirifós usando semicondutores sintetizados no sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:TeO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$, sendo as composições Bi_6NbO_7 , $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$, e $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$. O clorpirifós é um agrotóxico muito tóxico utilizado em muitas culturas, especialmente de grãos, e é comumente encontrado acima dos limites permitidos no ambiente, com presença especialmente em águas superficiais, subterrâneas e de abastecimento público. A fotocatalise heterogênea é avaliada como tratamento alternativo aos convencionais para degradação deste agrotóxico em águas. Para isso, os óxidos semicondutores foram sintetizados e caracterizados pelas técnicas de Difração de Raios X, Microscopia de Varredura Eletrônica, Análise térmica e Espectroscopia UV/Vis de refletância difusa. Posteriormente os ensaios fotocatalíticos ocorreram em reator com 3 lâmpadas UVC (253,7 nm) de 14W cada. Os três semicondutores foram testados em ensaios de fotólise, adsorção e fotocatalise. Alíquotas foram retiradas para acompanhamento da degradação do clorpirifós através da técnica de Cromatografia Líquida de alta eficiência com detector UV (CLAE-UV). Os resultados mostraram uma forte adsorção do clorpirifós nos polímeros usados no reator. Depois da retirada destes materiais os ensaios foram repetidos e os resultados apresentados evidenciam uma boa atividade fotocatalítica dos semicondutores, apesar do tamanho microscópico dos grãos, no entanto, a formação de subprodutos de degradação, que não puderam ser identificados, interferiram fortemente nos resultados analíticos, uma vez que possivelmente saem no mesmo tempo de retenção do clorpirifós nas análises cromatográficas.

Palavras-chave: Fotocatalise. Clorpirifós. Bi_2O_3 . TeO_2 . Nb_2O_5 .

ABSTRACT

This work presents the results of the evaluation of the photocatalytic activity for the chlorpyrifos degradation using semiconductors synthesized in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:TeO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$ system, being the compositions Bi_3NbO_7 , $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$, and $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$. Chlorpyrifos is a toxic pesticide used in many crops, especially grains and is found above the limits allowed in the environment, with a presence especially in surface, groundwater and consumption water. Heterogeneous photocatalysis is evaluated as an alternative to conventional treatment for the degradation of this pesticide in water. For this, the semiconductor oxides were synthesized and characterized by X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy, Thermal Analysis and UV/Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy. Subsequently, the photocatalytic tests took place in a reactor with 3 UVC lamps (253.7 nm) of 14W each. The three semiconductors were tested in adsorption and photocatalysis assays. Aliquots were removed in order to check the degradation of chlorpyrifos through the technique of high performance liquid chromatography with UV detector (HPLC-UV). The results showed a strong adsorption of chlorpyrifos on the polymers used in the reactor. After removing these materials, the tests were repeated and the results presented show good photocatalytic activity of the semiconductors, despite the microscopic size of the grains, however, the formation of degradation by-products, which could not be identified, strongly interfered with the analytical results, since they possibly leave at the same time as chlorpyrifos in chromatographic analyses.

Keywords: Photocatalysis. Chlorpyrifos. Bi_2O_3 . TeO_2 . Nb_2O_5 .

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 -	Processos que levam o destino incorreto dos agrotóxicos.....	16
Figura 02 -	Estrutura molecular do Clorpirifós.....	20
Figura 03 -	Representação das bandas de valência e bandas de condução de um semicondutor.....	22
Figura 04 -	Representação da homogeneização dos materiais.....	22
Figura 05 -	Representação do espalhamento dos raios X.....	23
Figura 06 -	Esquema de funcionamento da CLAE.....	24
Figura 07 -	Sistema para coleta das alíquotas.....	28
Figura 08 -	Cromatógrafo Líquido.....	29
Figura 09 -	Difratograma resultante da amostra $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$	30
Figura 10 -	Difratograma resultante da amostra $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$	30
Figura 11 -	Difratograma resultante da amostra Bi_3NbO_7	31
Figura 12 -	Curva de aquecimento obtida da análise termogravimétrica da amostra $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$	32
Figura 13 -	Imagem da amostra $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$ obtida por MEV.....	33
Figura 14 -	Imagem da amostra $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$ obtida por MEV.....	33
Figura 15 -	Imagem da amostra Bi_3NbO_7 obtida por MEV.....	34
Figura 16 -	Espectro de refletância difusa na região UV/Vis/NIR para a composição $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$	34
Figura 17 -	Espectro de refletância difusa na região UV/Vis/NIR para a composição $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$	35
Figura 18 -	Espectro de refletância difusa na região UV/Vis/NIR para a composição Bi_3NbO_7	35
Figura 19 -	Gráfico de $(F(R) \times h\nu)^2$ versus energia do fóton para determinação do band gap direto da composição $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$	36
Figura 20 -	Gráfico de $(F(R) \times h\nu)^2$ versus energia do fóton para determinação do band gap direto da composição $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$	36
Figura 21 -	Gráfico de $(F(R) \times h\nu)^2$ versus energia do fóton para determinação do band gap direto da composição Bi_3NbO_7	37
Figura 22 -	Resultados dos testes fotocatalíticos.....	38

Figura 23 - Filtro para seringa PES 25mm 0,45um 100und/cx Kasvi.....	39
Figura 24 - Bomba de aquário e mangueiras de silicone que interferiram nos resultados, adsorvendo o clorpirifós.....	40
Figura 25 - Ensaio fotocatalítico sem fluxo com retirada de alíquotas direto do béquer com a solução.....	40
Figura 26 - Resultados TiO_2 – Sem fluxo.....	41
Figura 27 - Resultados $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$ – Sem fluxo.....	41
Figura 28 - Resultados Bi_3NbO_7 – Sem fluxo.....	42
Figura 29 - Resultados $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$ – Sem fluxo.....	42
Figura 30 - Principais produtos de degradação do clorpirifós.....	43
Figura 31 - Cromatograma resultante do teste com o $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$, onde a linha horizontal representa a absorbância e a vertical o tempo.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA	-	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária.
BC	-	Banda de Condução.
BV	-	Banda de Valência.
CLAE-UV	-	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.
DRX	-	Difração de Raios-X.
DTA	-	Análise Térmica Diferencial
ELL-PBT	-	Extração líquido-líquido com partição à baixa temperatura
FAO	-	Food and Agriculture Organization
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
ONU	-	Organização das Nações Unidas
PARA	-	Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos
POA	-	Processos Oxidativos Avançados
SINAN	-	Sistema de Informação de Agravos de Notificação
TG	-	Termogravimetria
WOH	-	World Health Organization

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Objetivos	14
1.2	Justificativa	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1	Óxidos semicondutores:	17
2.1.1	Oxido de Bismuto (III) (Bi_2O_3)	17
2.1.2	Oxido de Nióbio (V) (Nb_2O_5)	18
2.1.3	Dióxido de Telúrio (TeO_2)	18
2.1.4	Óxidos Binários e ternários no sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:Nb}_2\text{O}_5\text{:TeO}_2$	19
2.2	Agrotóxico Clorpifóris	19
2.3	Princípios da Fotocatálise Heterogênea	21
2.4	Síntese por reação no estado sólido	22
2.5	Técnicas de Caracterização e análise:	22
2.5.1	Difração de Raios-X (DRX)	22
2.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	23
2.5.3	Análise térmica (TG/DTA)	23
2.5.4	Espectroscopia de Refletância Difusa no UV/V	24
2.5.5	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector Ultravioleta (CLAE-UV)	25
3	MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1	Síntese e caracterização dos semicondutores	26
3.2	Ensaio fotocatalítico	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1	Síntese e caracterização dos semicondutores	28
4.2	Ensaio fotocatalítico	36
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	44
	REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

Há cerca de 10.000 anos, a humanidade começaria a dar seus primeiros passos para o desenvolvimento agrícola. O homem começou a viver em comunidades, formando as primeiras civilizações, e com isso, a sua relação com a natureza foi sendo modificada. Com o domínio de algumas técnicas, começou a produzir grãos, frutos e todo tipo de vegetais, e armazenar o excedente para servir de alimento nos momentos de infortúnio, propiciando assim a fixação nos lugares (BARBOSA, 2004). Com o desenvolvimento da prática da agricultura, as pragas, insetos, roedores, fungos e bactérias, se tornaram um grande problema, multiplicando-se rapidamente nas plantações e diminuindo a produtividade. Em decorrência disso, ao longo do tempo, por meio de estudos ou evidências empíricas, foram identificados vários compostos químicos naturais ou artificiais eficazes como fertilizantes ou no combate destas pragas (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012).

No último século, a chamada “Revolução Verde”, iniciada na década de 60, orientou a pesquisa e o desenvolvimento dos modernos sistemas de produção agrícola para a incorporação de pacotes tecnológicos, de suposta aplicação universal, que visavam a maximização dos rendimentos dos cultivos em distintas situações ecológicas. Propunha-se a elevar ao máximo a capacidade potencial dos cultivos, a fim de gerar as condições ecológicas ideais, afastando predadores naturais via utilização de agrotóxicos, contribuindo, por outro lado, com a nutrição das culturas através da fertilização sintética (VIVENZA, BIZAWU, 2022).

Em relação aos agrotóxicos, sua utilização acarretaria no controle de pragas, de doenças e consequente crescimento da produção, seja no ambiente rural ou urbano, em atividades agrícolas ou não agrícolas. Conhecidos também como agroquímicos, pesticidas ou defensivos agrícolas, os agrotóxicos são empregados na produção, tal como limpeza do solo, preparação terra, acompanhamento da lavoura, no depósito e beneficiamento dos produtos agrícolas, em pastos e florestas plantadas. O uso não agrícola é feito em florestas nativas ou outros ecossistemas, como lagos e açudes (BRASIL, 2002; INCA, 2021).

Nas últimas décadas, estudos revelam que o agrotóxico vem afetando de forma muito negativa a saúde dos consumidores, trabalhadores e até lactentes, que são contaminados pelo leite materno. Esses agravos retratam em um aumento na demanda dos serviços públicos, principalmente os relacionados a saúde, como consequência de intoxicações agudas e doenças

crônicas relacionadas aos efeitos deletérios dos agrotóxicos (FROTA, SIQUEIRA, 2021). Dados do Sistema de Informação de Agravos de Notificação (SINAN) apresentam que os usos de agrotóxicos acarretaram em intoxicações que aumentaram gradativamente de 2007 a 2016, alcançando o segundo lugar entre as intoxicações exógenas e a primeira posição em letalidade (LARA, *et. al*, 2019).

No Brasil o cultivo de grãos corresponde a uma grande parte da economia, levando o país ao status de um dos maiores consumidores mundiais de agrotóxicos. Em decorrência do uso constante destes compostos, uma impactante contaminação do ar, solo, efluentes e alimentos tem sido objeto de preocupação (RIBEIRO, *et. al*, 2007; CALDAS; SOUZA, 2000).

Estudos realizados pelo Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) apresentam um número expressivo de alimentos contaminados. Entre estes contaminantes está o clorpirifós, comumente utilizado nas culturas de algodão, batata, café, cevada, citros, feijão, maçã, milho, pastagens, soja, sorgo, tomate e trigo, se mostrando útil no controle de alvos biológicos que causam consideráveis danos à produção (SILVÉRIO, *et. al*, 2012; BORTOLUZZI, *et. al*, 2006). De acordo com o Decreto nº 4.074 (BRASIL, 2002) o clorpirifós foi um dos agrotóxicos mais detectados acima dos limites permitidos, com presença em águas superficiais, subterrâneas e de consumo.

Neste contexto, é sabido que métodos de tratamento de efluentes convencionais não se apresentam eficientes para eliminação de agrotóxicos em águas residuais. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) vem se tornando cada vez mais utilizados no tratamento alternativo de águas contaminadas com compostos orgânicos persistentes, tais como fármacos, corantes e os agrotóxicos. Os POAs degradam ou mineralizam substâncias orgânicas através de agentes oxidantes que provocam a geração de radicais hidroxila ($\text{OH}^\cdot$) (MORAES, 2010). Dentre esses processos, destaca-se a fotocatalise heterogênea, que tem por finalidade ativar um semicondutor, na maioria das vezes um óxido, por luz solar ou artificial. Essa ativação ocorre por absorção de fótons com energia superior ao “bandgap”(região entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) do semicondutor.

Dentre vários óxidos metálicos semicondutores, o TiO_2 é o mais utilizado, devido a sua alta atividade fotoquímica, baixo custo, estabilidade em sistemas aquosos e estabilidade química (COLPINI, *et. al*, 2020). Outros óxidos têm atraído a atenção dos pesquisadores por possuírem

propriedades semelhantes ao TiO_2 , entre eles estão o óxido de nióbio (Nb_2O_5) e o óxido de bismuto (Bi_2O_3). Eles têm se apresentado como bons candidatos para explorar a degradação de poluentes em meio aquoso pela sua fácil obtenção e alta atividade fotocatalítica (GUENTHER, 2013; HU *et. al*, 2009; MOUFOK, *et. al*, 2019).

Neste sentido, no presente trabalho foi realizada a síntese e caracterização de óxidos binários/ternários no sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:TeO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$ e um estudo experimental das propriedades fotocatalíticas dos compostos resultantes na fotodegradação do agrotóxico clorpirifós, sob incidência de luz artificial na região UV.

1.1 Objetivos

O objetivo principal foi sintetizar e caracterizar composições de óxidos binários e ternários no sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:TeO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$ e avaliar suas propriedades fotocatalíticas na degradação do agrotóxico clorpirifós.

Como objetivos específicos ressalta-se:

- Estudar e dominar as técnicas de caracterização e análise: Difração de Raios-X (DRX); Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV), Análise térmica (TG/DTA), Espectroscopia UV/Vis de refletância difusa e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector Ultravioleta (CLAE-UV).
- Compreender os processos que envolvem a Fotocatálise Heterogênea.
- Realizar testes de decomposição do clorpirifós em escala de bancada.
- Avaliar a eficiência dos compostos na decomposição do agrotóxico investigado através da CLAE-UV.

1.2 Justificativa

A Organização das Nações Unidas (ONU) possui um órgão chamado Food and Agriculture Organization (FAO), que se dedica ao cuidado dos alimentos, desde o plantio até a alimentação, que apresenta um entendimento sobre agrotóxicos:

[...] qualquer substância, ou mistura de substâncias, usadas para prevenir, destruir ou controlar qualquer praga –incluindo vetores de doenças humanas e animais, espécies indesejadas de plantas ou animais, causadoras de danos durante (ou interferindo na) a produção, processamento, estocagem, transporte ou distribuição de alimentos, produtos agrícolas, madeira e derivados, ou que –ou que deva ser administrada para o controle de insetos, aracnídeos e outras pestes que acometem os corpos de animais de criação (FAO, 2003).

No que se refere à conservação do meio ambiente contra substâncias tóxicas, a Declaração de Estocolmo Sobre o Ambiente Humano de 1972, em seu princípio número 6, determinou que:

Deve-se pôr fim à descarga de substâncias tóxicas ou de outros materiais e, ainda, à liberação de calor em quantidades ou concentrações tais que o meio ambiente não tenha condições para neutralizá-las, a fim de não se causar danos graves ou irreparáveis aos ecossistemas. Deve-se apoiar a justa luta dos povos de todos os países contra a contaminação. (DECLARAÇÃO DE ESTOCOLMO SOBRE O AMBIENTE HUMANO, 1972).

Como pode-se observar, os agrotóxicos são uma preocupação mundial e podem ser considerados como um risco à saúde pública em todo o mundo.

O Brasil lidera como o país que mais consome agrotóxicos desde o ano de 2009, mesmo não sendo o maior produtor mundial de alimentos, estando em terceiro lugar atrás da China e dos EUA. Nosso país foi responsável pelo consumo de um quinto de todo o agrotóxico produzido no mundo em 2012, em 2005 já era consumido 7 quilos por hectare e em 2011, já correspondia a 10,1 quilos, crescendo 43,2% (BOMBARDI, 2012).

Os agrotóxicos foram desenvolvidos no intuito de defender as plantações de vetores prejudiciais, tendo em vista o aumento da produção. Porém, o seu uso indiscriminado e não controlado, tem sido responsável pela contaminação do meio ambiente, especialmente recursos hídricos e solos. Além disso, novas composições, mais potentes e tóxicas, são desenvolvidas a cada ano reforçando esta problemática (MOSTAFALOU E ABDOLLAHI, 2013; PINHO, *et. al*, 2012).

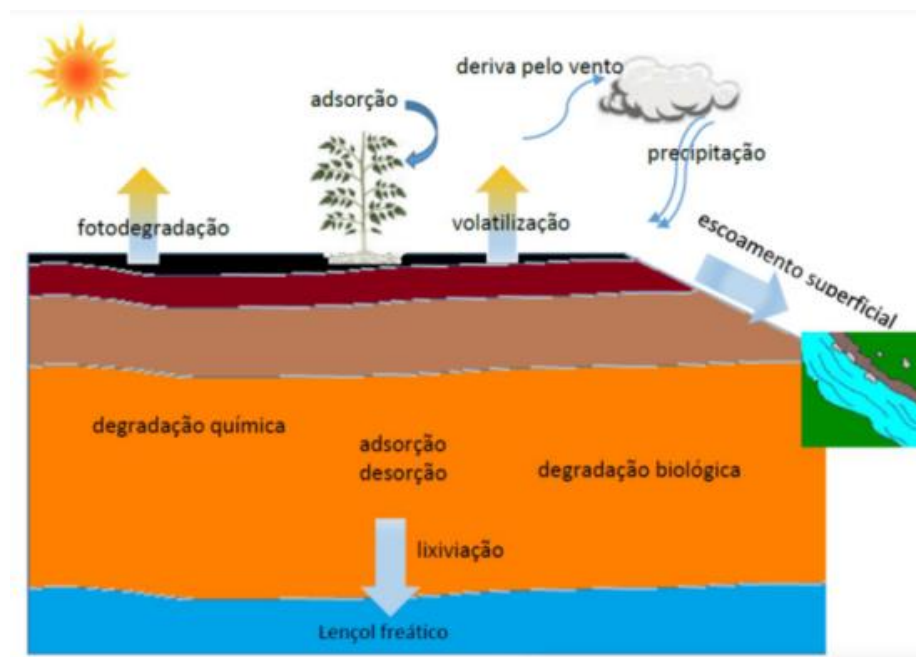
A intoxicação pelos agrotóxicos se torna mais difícil de se detectar já que as manifestações mórbidas surgem meses ou anos após a exposição continuada e frequente a pequenas doses. A situação torna-se ainda mais preocupante pelo grande número de marcas comerciais com distintos princípios ativos, que não são de conhecimento habitual pelo sistema de saúde. Então os profissionais de saúde devem buscar os serviços de um Centro de Informação Toxicológica (CIT),

que responda com rapidez sobre a composição química de um produto e se necessário forneça especificações para diagnóstico, indicações sobre antídotos ou outros medicamentos e prognóstico (NEVES, *et. al*, 2020).

No meio ambiente o uso constante de agrotóxicos, gera discussões quanto a diminuição das abelhas, devido ao uso intenso dos mesmos e suas consequências para a reprodução das flores, pois são as abelhas que auxiliam no processo de polinização, impactando diretamente aspectos da reprodução das flores, diminuindo a biodiversidade do ecossistema (ARRUDA, 2008).

Além da interferência na fauna os agrotóxicos podem ser levados a rios e fontes de água através dos processos de lixiviação, escoamento superficial, sorção, degradação química e biológica e volatilização (Figura 1). A lixiviação é o transporte do agrotóxico pelo solo e, dependendo da umidade e porosidade do solo, pode levar à contaminação do lençol freático. O escoamento superficial pode contaminar reservatórios, lagos e rios, e expor os organismos aquáticos a níveis de agrotóxicos que podem ser tóxicos a várias espécies (REBELO; CALDAS, 2014).

Figura 01 – Processos que levam o destino incorreto dos agrotóxicos.



Fonte: REBELO; CALDAS, 2014.

Desta forma, pesquisas para desenvolvimento de métodos eficientes para descontaminação de sistemas com presença de compostos orgânicos persistentes, como os

agrotóxicos se fazem muito pertinentes. A fotocatalise heterogênea mostra-se bastante versátil, especialmente no que tange o controle da poluição hídrica, podendo reduzir, degradar ou mineralizar os agrotóxicos, através de processos onde o único reagente envolvido são elétrons (CERVANTES, ZAIA, SANTANA, 2009).

A proposta deste projeto é realizar testes fotocatalíticos de bancada para fotodegradação do clorpirifós, pesticida aplicado em muitas culturas, dentre elas o feijão, milho, milheto, soja, sendo estas muito encontradas na região de Itumbiara-GO. A detecção deste agrotóxico acima dos limites permitidos em águas superficiais, subterrâneas e de consumo tem sido uma preocupação ambiental, de acordo com a Brasil (2022). Os semicondutores a serem empregados na fotocatalise heterogênea são composições no sistema: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:TeO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$. Combinações binárias ou ternárias de óxidos apresentam-se como potenciais e promissores fotocatalisadores, exibindo maior atividade catalítica e seletividade do que seus componentes isoladamente (ANPO, *et. al*, 1986; BENCINA, 2013; BLANCHANDIN *et. al*, 2002; CHEN *et. al*, 2014; FU *et. al*, 2011; ZHANG *et. al*, 2009). No entanto, ainda se consideram poucos os relatos na literatura científica sobre catalisadores de óxidos binários ou ternários para aplicações em fotocatalise para degradação de agrotóxicos, justificando novas pesquisas nesta direção.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Óxidos semicondutores:

2.1.1 Óxido de Bismuto (III) (Bi_2O_3)

O óxido de bismuto III é um óxido básico que apresenta quatro fases cristalinas principais: a fase monoclinica ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$), tetragonal ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$), cúbica de corpo centrado ($\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$) e a fase cúbica ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) que apresenta interessantes propriedades elétricas devido à estrutura do tipo fluorita (FERREIRA, 2020).

O Bi_2O_3 atrai atenção como fotocatalisador, por possuir características como baixo band gap entre de 2,85 eV para fase monoclinica a 2,58 eV para a fase tetragonal e forte absorção da luz visível, sendo seus compostos promissores no uso de tecnologias eficientes e sustentáveis para o

tratamento de águas contaminadas (HU *et. al*, 2016; YU *et. al*, 2011; LEONTIE *et. al*, 2002). Ele tem sido investigado puro, dopado ou em composições com outros óxidos (CHAN *et. al*, 2011; DI PAOLA, *et. al*, 2012; GUENTHER, 2013). Portanto, Bi_2O_3 se apresenta como um composto promissor para investigação da degradação de poluentes orgânicos, como o agrotóxico clorpirifós, em meio aquoso.

2.1.2 Óxido de Nióbio (V) (Nb_2O_5)

O nióbio é um elemento químico de símbolo Nb e número atômico igual a 41, estando entre os elementos de transição. O Brasil detém a maior reserva deste elemento, que corresponde a cerca de 90% das reservas mundiais deste minério, tornando o país o maior produtor e exportador no comércio de ligas de ferro-nióbio processado (ODY, 2018). O nióbio pode ser encontrado na forma de óxidos estequiométricos tais como NbO, Nb_2O_3 , NbO_2 e Nb_2O_5 , dentre estes, o mais conhecido e estudado é o Nb_2O_5 (AEGERTER, 2001).

Este óxido possui uma propriedade semicondutora que o torna um bom candidato a ser utilizado como fotocatalisador pois possui um bandgap de cerca de 3,4 eV, muito próxima a do óxido de titânio (TiO_2), que é de 3,2 eV (ZHAO *et. al*, 2012; FU, WANG, 2011). O Nb_2O_5 desperta bastante interesse devido às suas notáveis propriedades, adequadas para amplas aplicações como detecção de gás, catálise, eletrocromica, fotoeletrodos, bem como em campo de emissão monitores e microeletrônica (HU *et. al*, 2009).

2.1.3 Dióxido de Telúrio (TeO_2)

Dentre os óxidos de telúrio encontrados, TeO , TeO_3 , TeO_5 e TeO_2 , o último é o mais conhecido e estudado graças ao número de dados disponíveis. Este óxido é um sólido cristalino branco, com ponto de fusão de 733°C , que quando aquecido a altas temperaturas sofre uma mudança de coloração, de branco para amarelo. As fases mais estáveis do TeO_2 são $\alpha\text{-TeO}_2$ (ortorrômbica) e o $\beta\text{-TeO}_2$ (tetragonal) (FERREIRA, 2020). As propriedades eletrônicas dos polimorfos de TeO_2 foram relatadas, utilizando diferentes tipos funcionais de troca e correlação, apresentam o band gap entre 2,26 e 2,88 eV, valores muito atrativos para aplicações fotocatalíticas (LI *et. al*, 2010; CERIOTTI, PIETRUCCHI, BERNASCONI, 2006; MOUFOK, *et. al*, 2019)

2.1.4 Óxidos Binários e ternários no sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:Nb}_2\text{O}_5\text{:TeO}_2$

Dentre os óxidos binários no sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:TeO}_2$, a relação $3\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:2TeO}_2$, desperta bastante interesse. Ele apresenta duas fases, a ortorrômbica, de composição $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$, e a fase cúbica, $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$, diferenciadas pelo número de íons O^{2-} . Isso ocorre porque durante a transição de fases, o Te (+6), da fase ortorrômbica, reduz para Te (+4), da fase cúbica, eliminando consequentemente oxigênio. A fase cúbica é a mais estudada por apresentar características muito adequadas para algumas aplicações tecnológicas, no entanto, é obtida apenas em altas temperaturas (PALASTRIM e FERREIRA, 2020). Os band gap para as fases ortorrômbica e cúbica são $E_g = 3.29 \text{ eV}$ e $E_g = 3,08 \text{ eV}$, respectivamente (FERREIRA, *et. al*, 2021; FU, WANG, 2011). Estes valores se mostram bem interessantes para aplicação em fotocatalise.

No sistema binário $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:Nb}_2\text{O}_5$, a composição de fórmula Bi_3NbO_7 apresenta a mesma relação 3Bi/1Nb que o 3Bi/1Te na composição $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$, acima descrita. O Bi_3NbO_7 apresenta duas estruturas, a fase cúbica e a fase tetragonal, cuja transição de fases ocorre no tratamento térmico, sendo o controle deste parâmetro muito importante para garantir uma monofase (VALANT, 2005). De acordo com o trabalho de Zhang, *et. al*, 2009, a composição Bi_3NbO_7 apresenta uma alta atividade fotocatalítica com irradiação de luz visível e decompõe o ácido vermelho G em meio aquoso com acetona. Isso foi atribuído a maior área de superfície específica e as vacâncias de bismuto e oxigênio na estrutura cristalina do fotocalisador e o valor de band gap estimado de $E_g = 2,43 \text{ a } 2,59 \text{ eV}$.

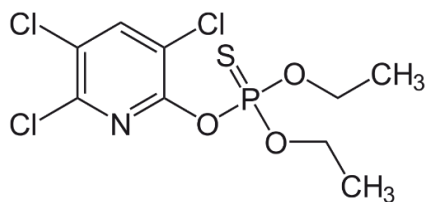
Em relação ao sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:Nb}_2\text{O}_5\text{:TeO}_2$, algumas composições vidros teluratos com Bi_2O_3 e Nb_2O_5 tem atraído atenção devido às suas excepcionais transmitâncias no infravermelho e alta não linearidade de terceira ordem (BLANCHANDIN *et. al*, 2022 e CHEN *et. al*, 2014). No entanto, não há sínteses de composições ternárias dentro da relação estequiométrica 3Bi+Nb/1Te e 3Bi /1Te+Nb, além disso não há nenhum relato de testes fotocatalíticos com quaisquer composições ternárias neste sistema.

2.2 Agrotóxico Clorpirifós

O clorpirifós é um dos agrotóxicos mais utilizados atualmente e é o nome comum para o composto químico O,O-dietil-O-3,5,6-tricloro-2-piridilfosforotioato, de fórmula molecular

$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$. É comumente utilizado como inseticida, tendo sua estrutura molecular apresentada na Figura 2. No meio ambiente, a ligação tiofosforil ($P=S$) pode ser facilmente oxidada para a forma oxon ($P=O$), elevando os níveis de toxicidade do agrotóxico.

Figura 2 – Estrutura molecular do Clorpirifós.



Fonte: ANVISA.

Segundo a Worldhealth Organization (WHO), 2009 e Ec, 2005, sua solubilidade em água pode variar de 0,39 mg. L⁻¹ a 19,5 °C até 1,4 mg L⁻¹ a 25 °C. Possui ponto de fusão entre 42 e 44 °C e massa molar de 350,6 g mol⁻¹. A meia vida deste composto é de 72 dias com um pH de 5 e 7, com 16 dias em pH = 9, sua foto-estabilidade é de 30 a 40 dias em água de rio através de foto-transformação por luz natural e/ou artificial com conversão de cerca de 50% do composto.

Clorpirifós é um sólido cristalino branco, que possui um odor semelhante aos compostos de enxofre encontrados no ovo podre, cebolas e alho (TOMLIN, 2006; PERREIRA, 2014; BATISTA, ARAUJO, 2015; BULDARZ, *et. al*, 2019).

Esta substância vem sendo cada vez mais utilizada para o controle das pragas nas plantações e por isso tem sido encontrada acima dos limites permitidos no meio ambiente, principalmente nos sistemas aquáticos, onde é considerado persistente, com uma constante de hidrólise espontânea para a forma tiofosfato ($P = S$) de $5,7(\pm 2,8) \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ e para a forma oxon ($P = O$) de $6,1(\pm 4,8) \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (PERREIRA, 2014; BATISTA, ARAUJO, 2015; BULDARZ, *et. al*, 2019).

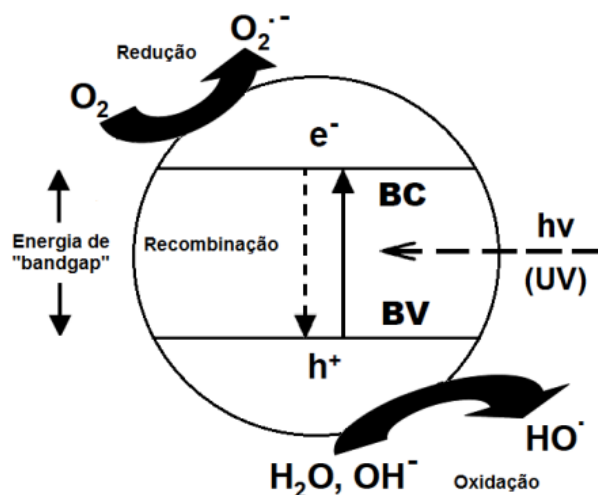
A degradação deste composto foi estudada por Lima (2005), através do processo Fenton e foton-Fenton, se apresentando bastante eficiente quando se foi utilizado o último processo, tendo atingindo uma degradação acima de 99% do composto através de condições otimizadas, sendo ela 15 mg. L⁻¹ de Fe^{2+} e 50 mg. L⁻¹ de H_2O_2 . No entanto, foi relatado que a degradação do composto pelo processo fóton-Fenton acarretou em um aumento na toxicidade pelos produtos fenólicos gerados no procedimento.

2.3 Princípios da Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea surgiu na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em química (NOGUEIRA, JARDIM, 1998). A degradação de poluentes através da fotocatalise foi estudada primeiramente por Pruden e Ollis em 1983, onde foi relatada a decomposição de dois compostos, o clorofórmio e tricloroetileno, tendo como catalisador o óxido de titânio (TiO_2), ocasionando a total degradação dos componentes e geração de produtos como dióxido de carbono e o íon cloreto.

A fotocatalise heterogênea tem por finalidade ativar um semiconductor através da luz solar ou luz artificial, excitando elétrons da banda de valência (BV) para banda de condução (BC), vencendo a região chamada de band gap, que corresponde a diferença de energia entre as bandas e onde os estados eletrônicos são proibidos, como mostra a figura 3. Quando ocorre a absorção de fótons com energia superior à energia do band gap, acontece a promoção de elétrons de uma banda para outra gerando uma lacuna (h^+) na BV e carga negativa (e^-) na BC. A lacuna se mostra um potencial positivo suficiente para gerar radicais $\text{OH}^\cdot$ a partir da água adsorvida no semiconductor e oxidar o contaminante orgânico. O mecanismo de degradação se dá também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ($\text{O}_2^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$, etc.) formadas por redução pela captura de elétrons fotogerados (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Figura 3 – Representação das bandas de valência e bandas de condução de um semiconductor.



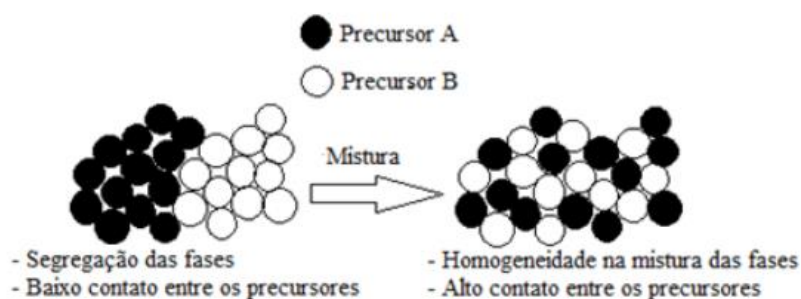
Fonte: Nogueira e Jardim, 1998.

2.4 Síntese por reação no estado sólido

A técnica da síntese por reação no estado sólido é utilizada em reações envolvendo óxidos ou carbonatos como materiais de partida. O método consiste na moagem, mistura e tratamento térmico dos reagentes em altas temperaturas, mas sem atingir o ponto de fusão dos mesmos, fornecendo energia suficiente para sobrepor a barreira termodinâmica dos reagentes e formar produtos (CARMO, 2011; FERREIRA, 2020).

Para a ocorrência da síntese é necessária uma superfície de contato efetiva entre as partículas dos reagentes e uma distribuição homogênea entre eles (MARCILLY *et. al*, 1970). Os raios das partículas estão relacionados a velocidade da reação, quanto menor as partículas mais rápidas elas serão consumidas, por isso um menor tamanho e boa distribuição de grãos são importantes neste tipo de método, como mostra a figura 4.

Figura 4 – Representação da homogeneização dos materiais.



Fonte: Ferreira, 2020.

2.5 Técnicas de Caracterização e análise:

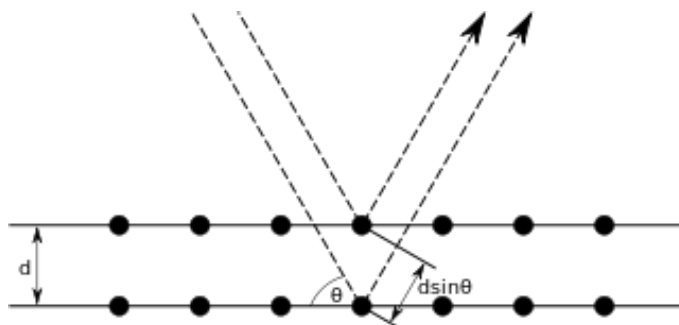
2.5.1 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios X ocorre através do espalhamento dos raios X por elétrons. Essa difração pode ser coerente, onde a onda tem direção definida, mesma fase e mesma energia que a incidente, e o espalhamento incoerente, onde a onda não tem direção definida, ou seja, ela não mantém a fase nem a energia (BLEICHER e SASAKI, 2000).

Em cristais, verifica-se que para certas direções e comprimentos de onda, há a presença de picos de alta intensidade no difratograma, resultantes do choque dos elétrons incidentes com os elétrons do átomo. Com isto o físico William Lawrence Bragg propôs que as ondas incidentes eram

refletidas por planos paralelos nos átomos, que acarretariam uma interferência construtiva se existisse uma diferença de caminho, múltiplo do comprimento de onda da radiação (LIMA, 2006), como mostra a Figura 5. A medida de difração de raios X gera um padrão de interferência característico da estrutura cristalina do material, fornecendo informações importantes como estruturas cristalinas e seus parâmetros de rede.

Figura 5 – Representação do espalhamento dos raios X.



Fonte: Lima, 2006.

2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica consiste na utilização de um feixe de elétrons focalizado no intuito de explorar a superfície de uma amostra. O feixe varre a superfície da amostra, interagindo com a matéria e gerando diferentes tipos de sinais que oferecem informações sobre a morfologia e composição química do material. As imagens são geradas pela interação do feixe eletrônico com o material da amostra através de elétrons retroespalhados pela superfície e também pela excitação dos elétrons da camada mais externa das amostras pelo feixe de elétrons (DEDAVID, GOMES, MACHADO, 2007).

2.5.3 Análise térmica (TG/DTA)

A análise térmica pode ser definida como uma técnica que possibilita acompanhar as alterações sofridas por uma amostra enquanto ela é submetida a uma programação de temperatura de aquecendo e/ou resfriando (MACKENZIE, 1979).

Quando a amostra sofre mudanças de temperatura, pode ocasionar transformações químicas ou físicas em sua estrutura molecular, dependendo se a variação de energia sofrida é menor ou

maior que as energias de suas ligações químicas. Esta técnica vem sendo utilizada pela vasta gama de aplicações em variados tipos de materiais (DENARI, CAVALHEIRO, 2012).

Dentre as técnicas de análise termogravimétrica (TG) é comumente utilizada para fornecer informações da variação da massa das amostras em função do tempo e temperatura sob determinadas condições. Os experimentos são executados por meio de uma termobalança de elevada sensibilidade, reprodutibilidade e resposta rápida às variações de massa. Os resultados obtidos proporcionam informações sobre a composição e estabilidade térmica da amostra, dos produtos intermediários e do resíduo formado (SILVA; PAOLA; MATOS, 2007).

A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica pela qual é possível perceber a diferença de temperatura (ΔT) entre a substância e o material de referência (termicamente estável). É medida em função da temperatura, enquanto ambos estão em uma temperatura controlada e no mesmo forno. Os resultados apresentam variações de temperatura na amostra em forma de picos sendo estes exotérmicos ou endotérmicos, e fornecem informações importantes como estabilidade térmica, ponto de fusão e transições de fases (MACHADO; MATOS, 2004).

2.5.4 Espectroscopia de Refletância Difusa no UV/V

A Espectroscopia Ultravioleta e Visível (UV/Vis) envolve a absorção da radiação eletromagnética dos átomos das amostras na faixa de comprimento de onda entre 190 a 800 nm, causando a transição eletrônica do estado fundamental para estados excitados correspondendo à energia absorvida de um fóton de radiação UV/Vis incidente (BLASSE, GRABMAIER, 1994).

Assim quanto maior for a eficiência de um composto em absorver luz com um determinado comprimento de onda, maior será a intensidade desta absorção e menor será a refletância (SILVESTEIN, BASSLER, MORRIL, 1991).

A espectroscopia de refletância difusa é uma técnica usada para materiais policristalinos finamente divididos e opacos. Neste tipo de material, quando a luz incide na amostra, a parte da radiação refletida pela superfície dos grãos ocorre de forma difusa, desta forma os feixes dispersos em várias direções são detectados por uma esfera integradora (TORRENT, BARRÓN, 1993).

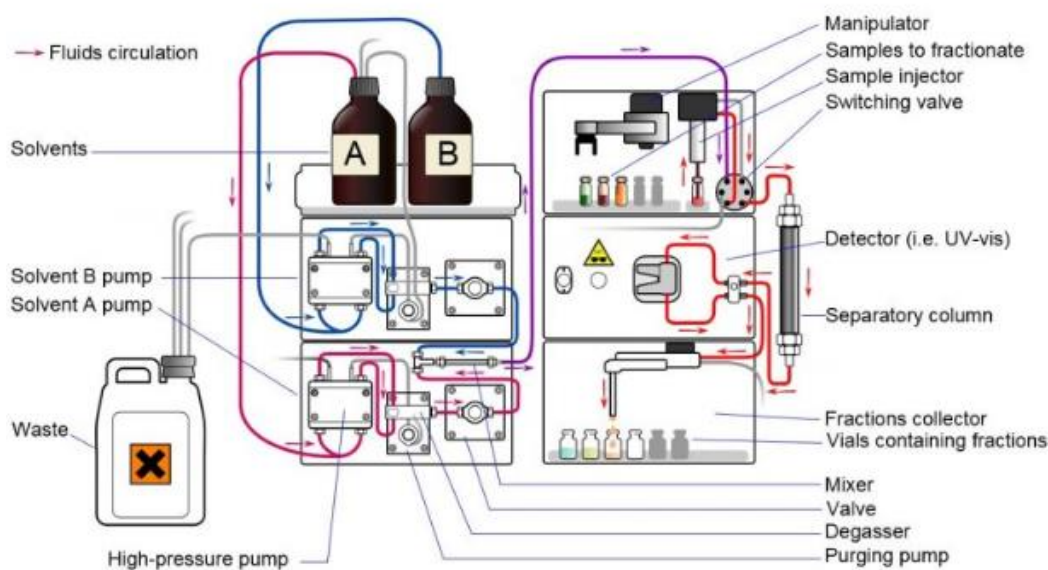
2.5.5 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector Ultravioleta (CLAE-UV)

A cromatografia é um método físico-químico de separação, identificação e quantificação, fundamentado na dispersão diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases, a móvel e a fase estacionária. A grande variedade de combinações entre fases móveis e estacionárias a torna uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação (COLINS; BRAGA; BONATO, 1993).

Um dos grandes avanços na área da cromatografia em coluna foi o desenvolvimento de suportes com partículas diminutas responsáveis pela alta eficiência, na ocorrência da separação, as quais tornam necessário o uso de bombas de alta pressão para a ebulição da fase móvel, devido a sua baixa permeabilidade (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998).

O detector mais usado para separações por CLAE é o ultravioleta, mas outros como de fluorescência, de índice de refração e eletroquímicos também são empregados, mostrado na figura 6. Essa técnica é bastante versátil, pois há um grande número de fases estacionárias que possibilitam análises e separações eficientes de muitos compostos. É aplicada em várias áreas como no acompanhamento de sínteses, no isolamento de produtos naturais, sintéticos, controle de fármacos, além das análises de agrotóxicos pesticidas (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998).

Figura 06 – Esquema de funcionamento da CLAE.



Fonte: Analítica – consultoria e treinamento.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Síntese e caracterização dos semicondutores

Em relação aos semicondutores a serem empregados na fotocatalise, os compostos binários $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$ e Bi_3NbO_7 ; e compostos ternários no sistema $\text{Bi}_6\text{Te}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{13+\delta}$ e $\text{Bi}_{6-x}\text{Nb}_x\text{Te}_2\text{O}_{13+\delta}$ foram sintetizados por reação no estado sólido. Os materiais resultantes foram caracterizados por Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise térmica (TG/DTA) e Espectroscopia de Refletância Difusa na região UV/Vis.

Os óxidos de partida: Bi_2O_3 , TeO_2 e Nb_2O_5 foram pesados nas proporções estequiométricas adequadas para cada composição investigada, homogeneizados em um almofariz de alumina e então tratados a temperaturas de 750°C e 850°C por 12h em um forno com controle de temperatura processado. Taxas de resfriamento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ou resfriamento rápido foram utilizadas.

As amostras resultantes foram submetidas a análise por difração de raios X para determinação da estrutura cristalina no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI), em Goiânia. As medidas foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Discover, utilizando-se radiação monocromática de um tubo com ânodo de cobre acoplado a um monocromador Johansson para $\text{K}\alpha_1$ operando em 40kV e 40mA, detector unidimensional Lynxeye, intervalo de 2θ de 10° a 80° , com passo de $0,02^\circ$. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante a medida. Os picos dos difratogramas resultantes foram indexados usando o Programa Powder-X (DONG, 1999).

As imagens microscópicas foram obtidas no CRTI em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) Jeol JSM7100F do com tensão de aceleração de elétrons de 8 kV no modo de detecção de elétrons secundários (SED).

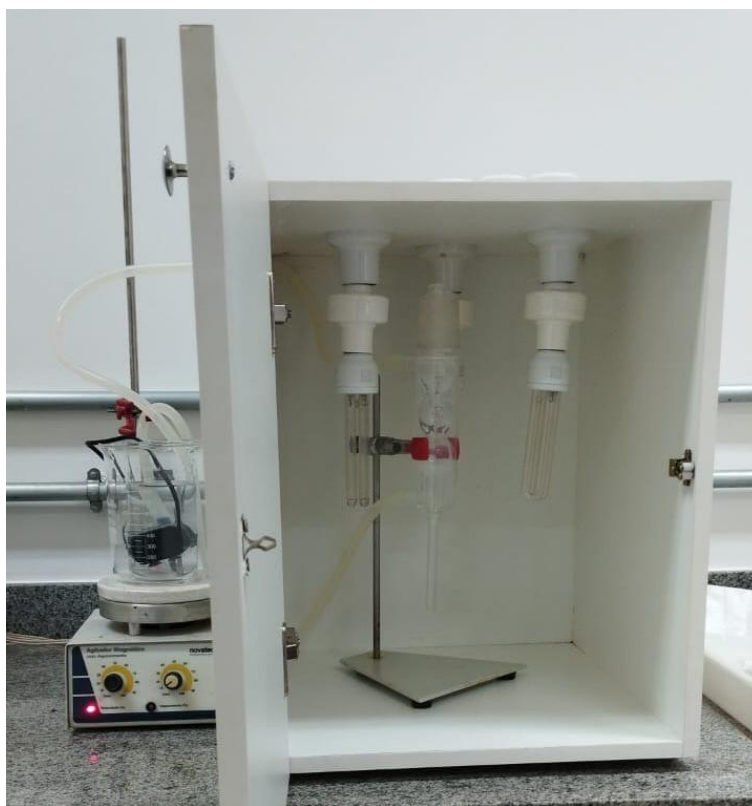
A análise térmica TG/DTA das amostras foram realizadas no equipamento Shimadzu DTG-60H do CRTI. Utilizou-se razão de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, fluxo de gás oxigênio a $100\text{mL}/\text{min}$ como gás de reação e intervalos de temperatura entre 25°C e 900°C .

As amostras foram analisadas por espectroscopia UV/Vis de refletância difusa usando um Espectrofotômetro UV-VIS da marca Perkin Elmer, modelo Lambda WB1050, do Grupo de Física de Materiais do Instituto de Física. As amostras moídas foram analisadas sem preparo de pastilhas no intervalo de 1400 a 250nm. O sulfato de bário foi usado como referência.

3.2 Ensaios fotocatalíticos

Os testes de degradação do clorpirifós foram realizados em um reator de bancada utilizando 3 lâmpadas UVC de 14W da marca G-Light, como fonte de radiação. Foram utilizadas soluções aquosas do padrão na concentração de 10 ppm e 0,1 g do semiconductor catalisador em um béquer de 500 mL. Após a adição do catalisador o sistema foi mantido no escuro por 180 min para teste de adsorção do agrotóxico na superfície do catalisador. Em seguida as lâmpadas UVC com comprimento de onda de 253,7 nm foram ligadas e alíquotas de 2 mL recolhidas a cada 30 minutos para quantificação do clorpirifós por CLAE-UV. A figura 07 mostra o reator fotocatalítico.

Figura 07 – Sistema para coleta das alíquotas.



Fonte: Autoria própria

O clorpirifós foi extraído da fase aquoso pela extração líquido-líquido com partição à baixa temperatura (ELL-PBT) conforme Oliveira Júnior *et. al* (2021) e então injetado no cromatógrafo. Nessa extração 2 mL da fase aquosa foi colocada em contato com 4 mL do solvente extrator

acetonitrila. Logo depois o sistema foi agitado em agitador de tubos do tipo vórtex por 60 segundos e finalmente deixado em freezer por um período de 3 horas a uma temperatura de aproximadamente $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ para que ocorresse a partição à baixa temperatura. Após a partição uma alíquota de $20\text{ }\mu\text{L}$ do sobrenadante, fase orgânica, foi analisada em CLAE-UV.

O clorpirifós foi identificado pelo seu tempo de retenção no cromatograma e a quantificação da degradação foi determinada através da resposta do detector (área do pico cromatográfico). Na análise utilizou-se um cromatógrafo líquido da marca Shimadzu LC-20AT com detector UV/VIS (Figura 08), coluna cromatográfica C18 (Modelo Coluna KINETEX® 5μ EVO C18 100A 150 x 4,6 mm); fase móvel: acetonitrila: água purificada 35:65 (v:v), vazão da fase móvel: $0,8\text{ mL min}^{-1}$; temperatura da coluna: 35°C e volume de injeção: $20\text{ }\mu\text{L}$; detector UV (λ : 213 nm).

Figura 08 – Cromatógrafo.



Fonte: Autoria própria.

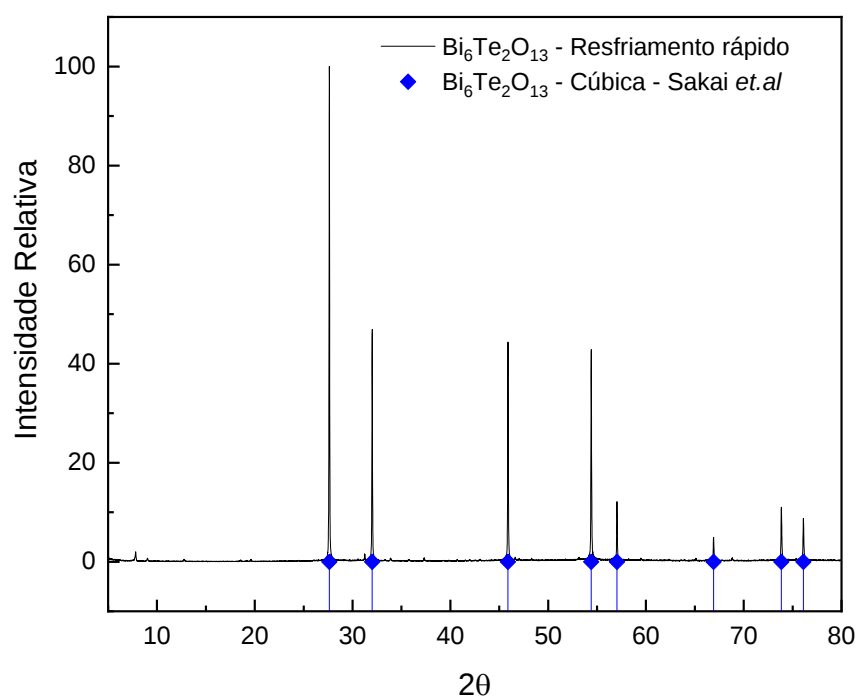
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese e caracterização dos semicondutores

Das composições sintetizadas, os compostos $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$, e $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$ (amostra anterior com substituição de 10% do Te por Nb) apresentaram-se monofásicos como pode ser observado nos difratogramas resultantes das medidas de Difração de raios X (DRX) apresentados

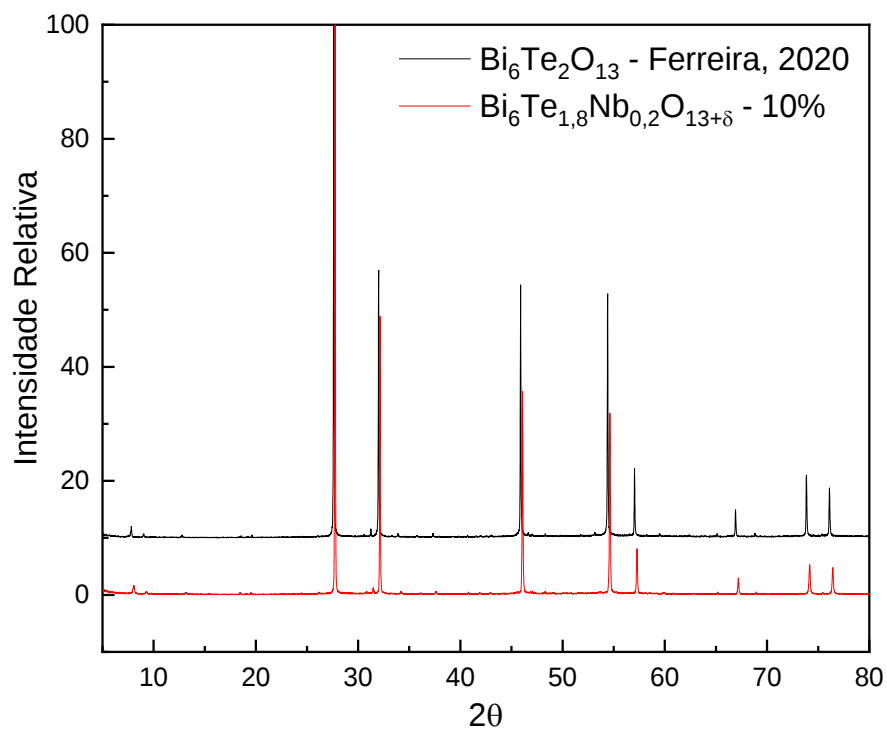
nas figuras 09 e 10. Já a composição Bi_3NbO_7 apresentou uma mistura de fases cúbica e tetragonal de mesma composição (Figura 11).

Figura 09 – Difratoograma resultante da amostra $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$



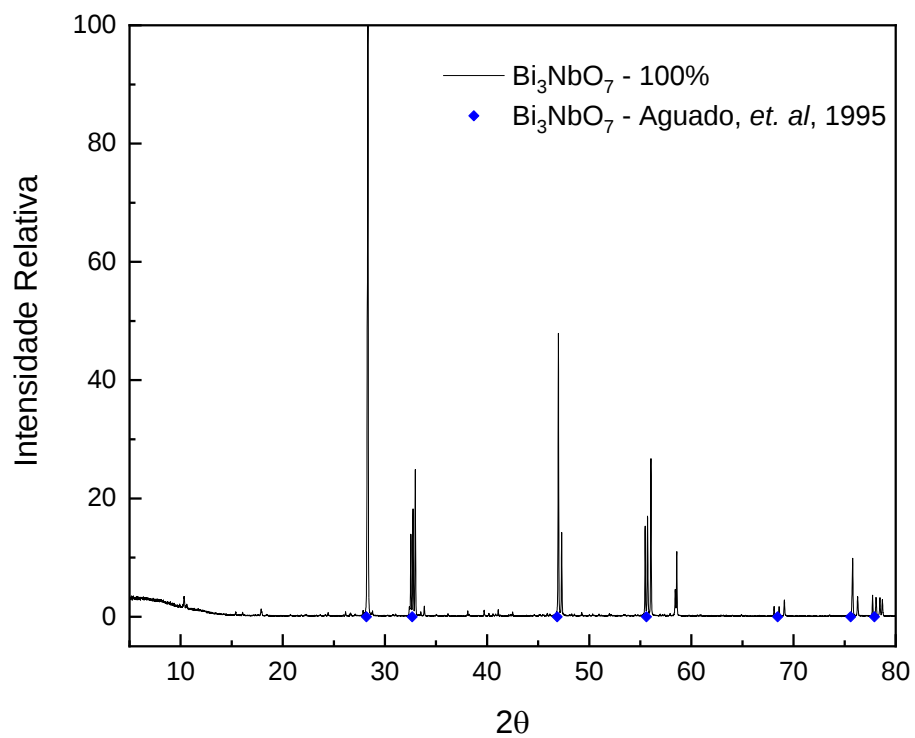
Fonte: Autoria própria.

Figura 10 – Difratoograma resultante da amostra $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$



Fonte: Autoria própria.

Figura 11- Difratoograma resultante da amostra Bi_3NbO_7

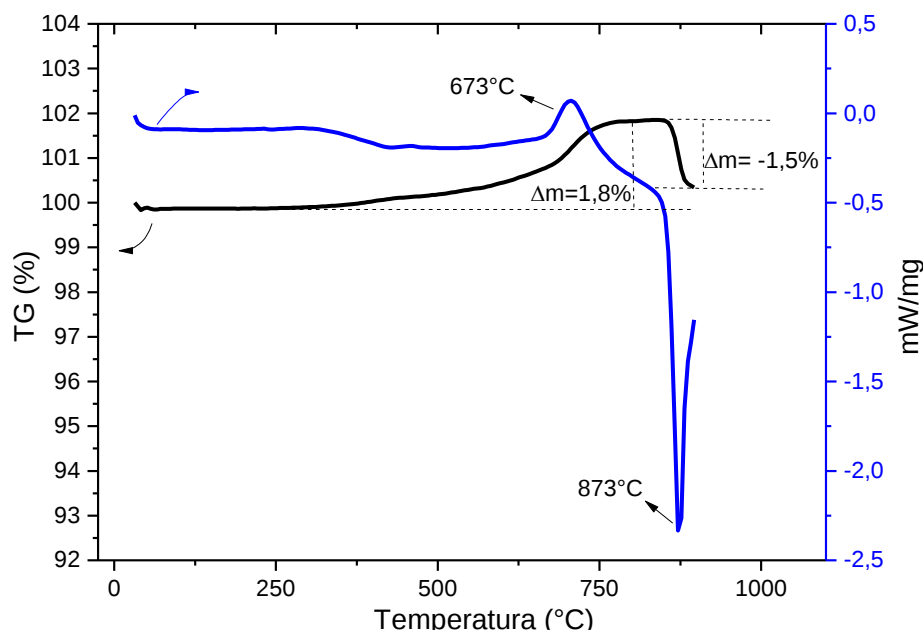


Fonte: Autoria própria.

Os picos presentes nos difratogramas foram indexados pelo programa PowderX. Na figura 09 o difratograma está relacionado a uma composição que apresenta uma superestrutura cúbica com parâmetro de cela igual a $a' = 22.368 \text{ \AA}$. Na figura 10 observa-se uma fase de superestrutura cúbica com parâmetro $a' = 22,288 \text{ \AA}$. Uma mistura de fase cúbica (losangos azuis) e tetragonal (picos extras) pode ser observada na amostra apresentada na figura 11.

A amostra $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$, obtida por substituição de 10% de Te por Nb foi submetida a análise termogravimétrica, para verificar se a fase cúbica obtida é estável. O resultado pode ser observado na figura 12.

Figura 12– Curva de aquecimento obtida da análise termogravimétrica da amostra $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$.



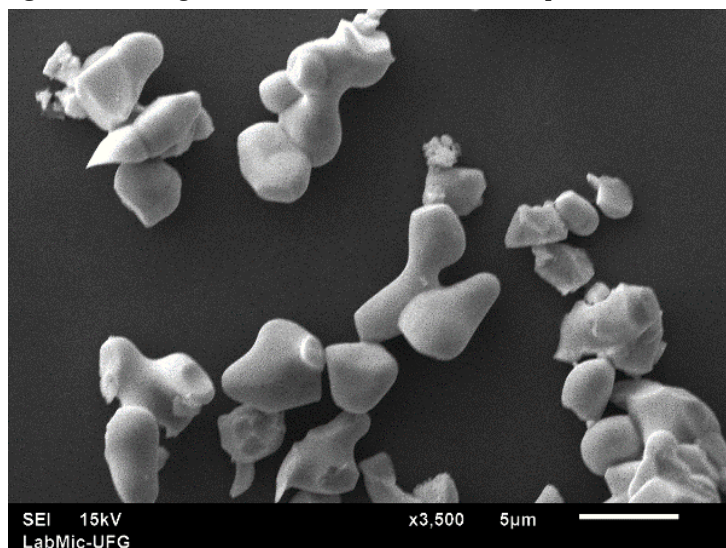
Fonte: Autoria própria.

Análise térmica evidencia uma fase cúbica metaestável indicada pela presença de um pico exotérmico a 673°C referente à transição cúbica-ortorrômbica, com ganho de massa em 1,8%, seguido de uma transição endotérmica a 873°C relativa à transição ortorrômbica-cúbica com perda de massa de 1,5% no aquecimento. Essa variação está relacionada a assimilação e perda de oxigênio na estrutura devido a variação de NOX do Te para 4+ na fase cúbica para 6+ na fase ortorrômbica (FERREIRA, 2021).

As figuras 13, 14 e 15 apresentam as imagens obtidas por MEV. Observa-se que os menores grãos ocorrem na amostra Bi_3NbO_7 , que apresentam aglomerados de pequenos grãos, menores que

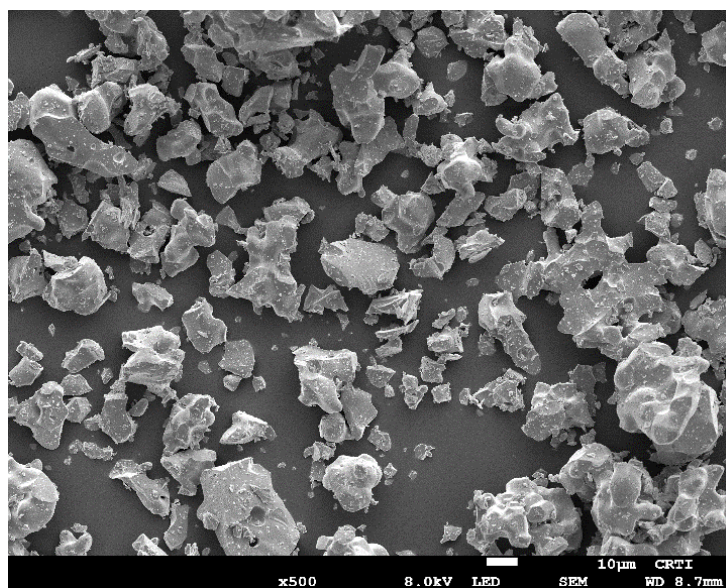
1 μ m (Figura 15). Os demais apresentam grãos com dimensões altas para aplicação em fotocatalise, no entanto, testes foram realizados.

Figura 13 – Imagem da amostra $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$ obtida por MEV



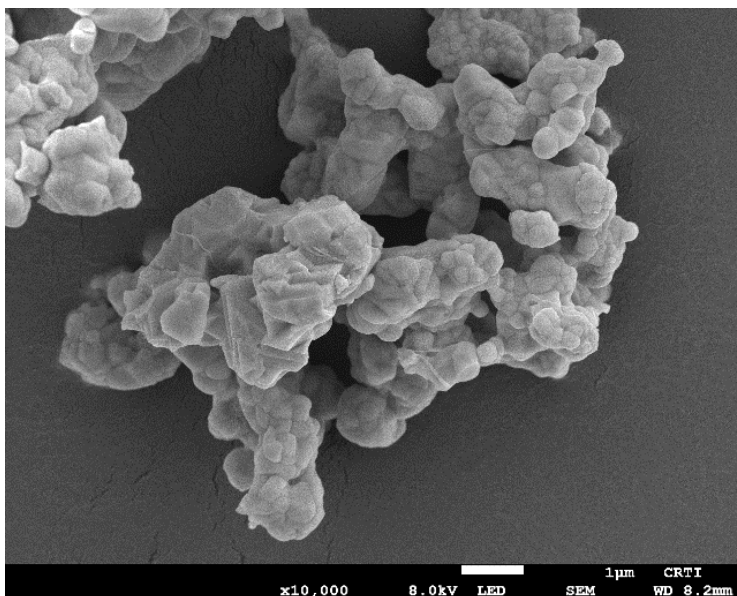
Fonte: Autoria própria.

Figura 14 - Imagem da amostra $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$ obtida por MEV



Fonte: Autoria própria.

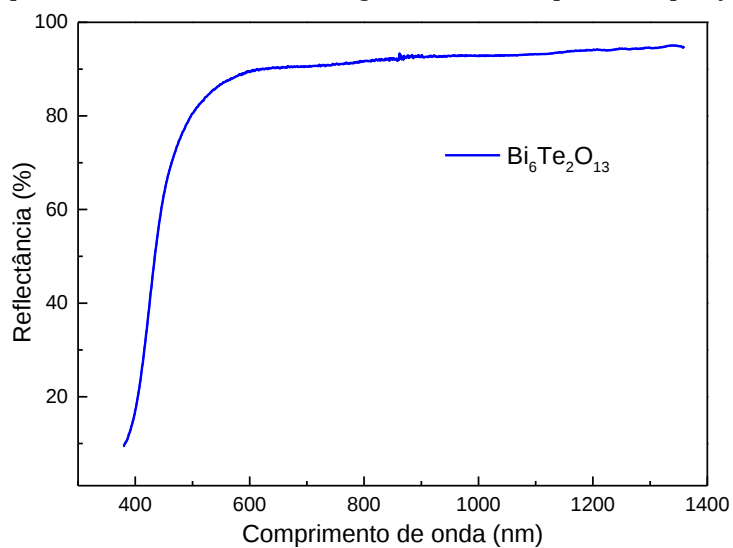
Figura 15 - Imagem da amostra Bi_3NbO_7 obtida por MEV



Fonte: Autoria própria.

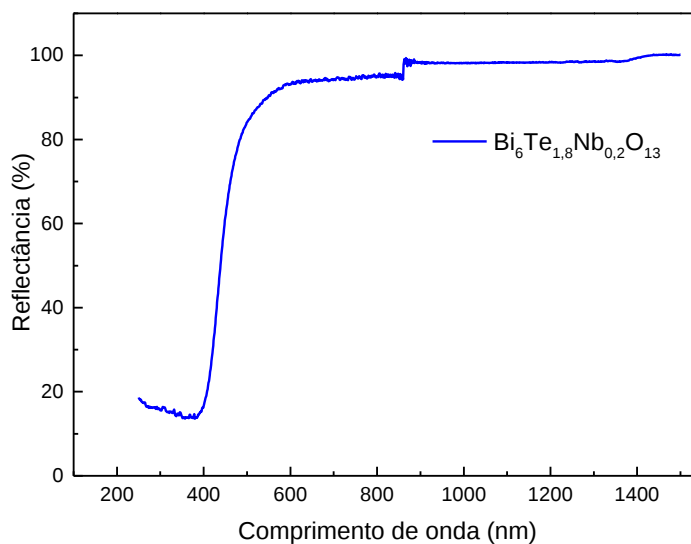
Os espectros de refletância difusa das amostras $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$, $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$ e Bi_3NbO_7 estão apresentados nas figuras 16, 17 e 18. Observa-se uma elevada refletância, acima de 80%, na região visível e infravermelho próximo.

Figura 16 - Espectro de refletância difusa na região UV/Vis/NIR para a composição $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$.



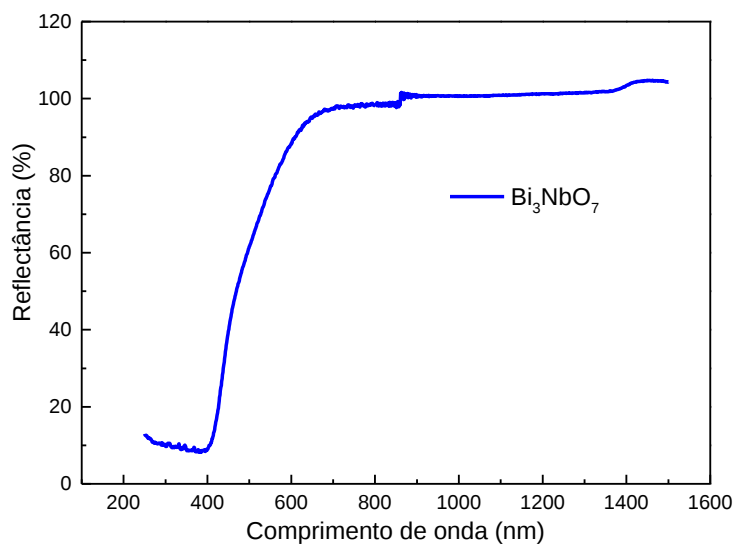
Fonte: Autoria própria.

Figura 17- Espectro de refletância difusa na região UV/Vis/NIR para a composição $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$.



Fonte: Autoria própria.

Figura 18- Espectro de refletância difusa na região UV/Vis/NIR para a composição Bi_3NbO_7 .

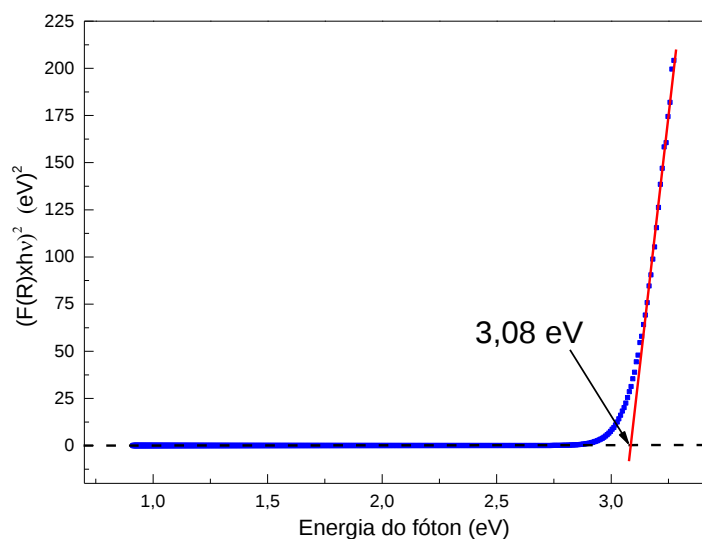


Fonte: Autoria própria.

Os dados das medidas de refletância óptica difusa foram empregados na determinação do band gap óptico através dos métodos de Kubelka-Munk (KUBELKA; MUNK, 1931) usando o procedimento detalhado por Morales *et. al*(2007). O modelo para transição direta foi a que melhor ajustou a curva. Os valores de 3,08, 2,95 e 2,91 para as amostras $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$, $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$ e

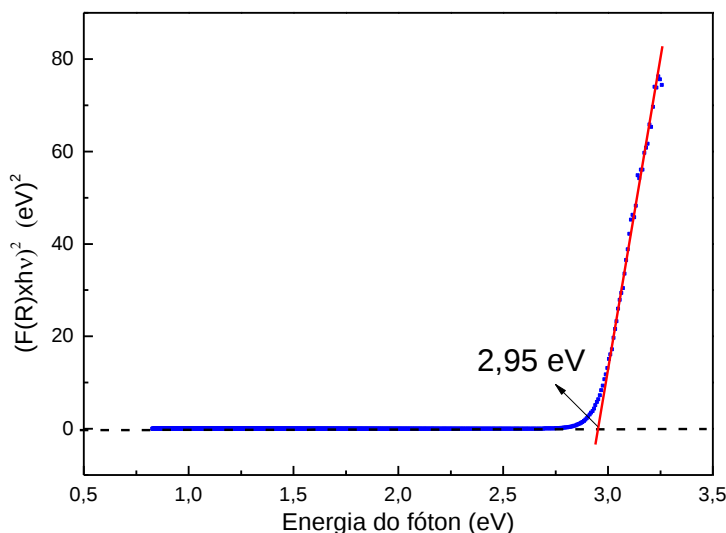
Bi_3NbO_7 respectivamente, foram estimados através da extrapolação da curva exponencial até o eixo x, como pode ser visto nos gráficos das figura 19, 20 e 21. Estes valores são menores que o apresentado para o TiO_2 (3,1eV) (CERVANTES *et. al*, 2009), muito usado em fotocatalise. Isso evidencia que os semicondutores são promissores para aplicação fotocatalítica, uma vez que pode otimizar o uso de luz solar, com energia mais baixa, nos ensaios fotocatalíticos.

Figura 19- Gráfico de $(F(R) \times h\nu)^2$ versus energia do fóton para determinação do band gap direto da composição $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$.



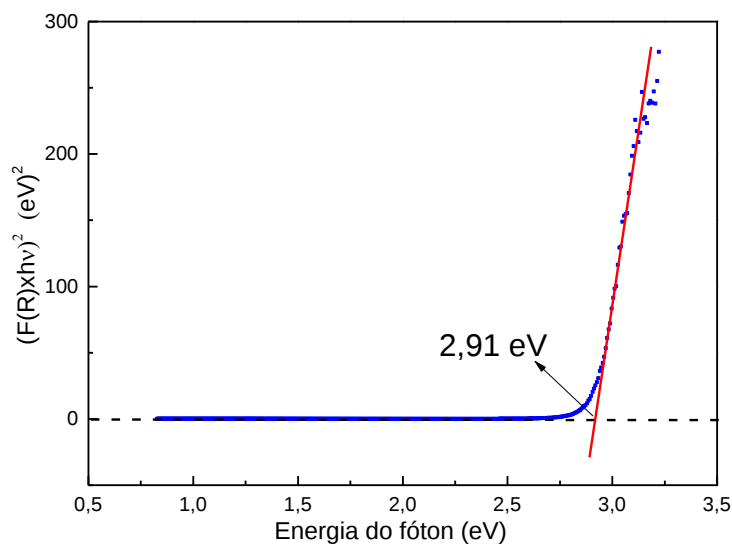
Fonte: Autoria própria.

Figura 20- Gráfico de $(F(R) \times h\nu)^2$ versus energia do fóton para determinação do band gap direto da composição $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$.



Fonte: Autoria própria.

Figura 21- Gráfico de $(F(R) \times hv)^2$ versus energia do fóton para determinação do band gap direto da composição Bi_3NbO_7 .

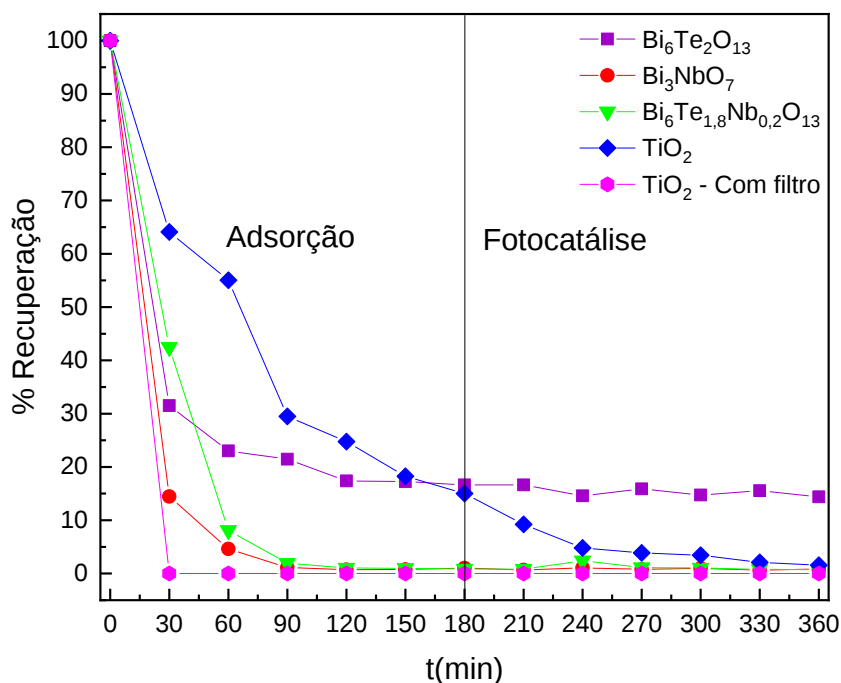


Fonte: Autoria própria.

4.2 Ensaios fotocatalíticos

O primeiro ensaio foi o de fotólise para compreender melhor o comportamento do agrotóxico. Os resultados deste apresentaram um percentual de degradação de 48,13%, um resultado considerável, como mostrado no trabalho de Perreira, 2014, onde é utilizado a fotólise por flash para fotodegradação do agrotóxico, apresentando resultados favoráveis e listando alguns possíveis produtos de degradação.

Os resultados analíticos dos primeiros ensaios de fotocatalise estão apresentados na figura 22. Os resultados das análises podem ser observados pela taxa de recuperação do agrotóxico em função do tempo de retenção na técnica CLAE-UV.

Figura 22 – Resultados dos testes fotocatalíticos obtidos por CLAE-UV

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que, para o ensaio com TiO_2 em que foi usado o filtro para retirar a alíquota do sistema, a recuperação do clorpirifós foi 0 (zero), apresentando assim uma possível retenção no filtro de 100%. Além disso, para todos os outros ensaios, a recuperação do clorpirifós foi muito baixa, tanto durante o tempo de equilíbrio de adsorção quanto da fotocatalise. O filtro utilizado, figura 23, apresenta em sua composição interna o polietersulfona, que possui excelentes propriedades mecânicas, além de resistência química e estabilidade térmica, mas também possui baixa hidrofobicidade que permite interações intermoleculares entre a estrutura e moléculas com baixa polaridade, como o clorpirifós, o que explicaria a eliminação do clorpirifós na alíquota, devido sua adsorção no filtro (LULA, 2020).

Figura 23 - Filtro para seringa PES 25mm 0,45um 100und/cx Kasvi



Fonte: Autoria própria.

O clorpirifós pode interagir com outras moléculas por meio de diversas interações químicas, dentre estas, interações de dipolo-dipolo. Essa interação pode ocorrer com outras moléculas presentes no ambiente, como outras substâncias químicas ou componentes orgânicos, bem como com materiais poliméricos, solo, sedimentos (HAZARIKA, GANGULY, MAHANTA, 2019).

Os estudos de Urucu, *et. al.* 2020, apresentam que o uso de polímeros, principalmente polímeros molecularmente impressos (MISPE), vêm se provando muito eficaz para isolar agrotóxicos organofosforados, dentre eles o clorpirifós, principalmente para limpeza e para o isolamento destas moléculas, sendo este um método de pré-concentração seletiva melhor que a extração líquido-líquido.

Diante dessas informações, inferiu-se que os resultados apresentados na figura 22 estão relacionados aos altos níveis de adsorção do clorpirifós nos polímeros (bomba e mangueira para fluxo – figura 07 e 25). Assim fez-se necessária a retirada do sistema em fluxo e procedeu-se novos ensaios com recolhimento de alíquotas direto do béquer dentro do reator catalítico (Figura 26).

Figura 24 – Bomba de aquário e mangueiras de silicone que interferiram nos resultados, adsorvendo o clorpirifós



Fonte: Autoria própria.

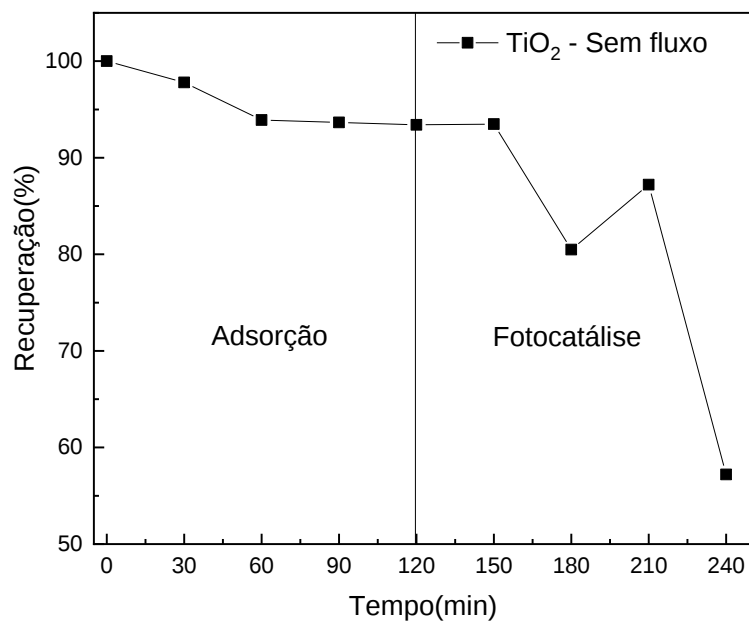
Figura 25 – Ensaio fotocatalítico sem fluxo com retirada de alíquotas direto do béquer com a solução.



Fonte: Autoria própria.

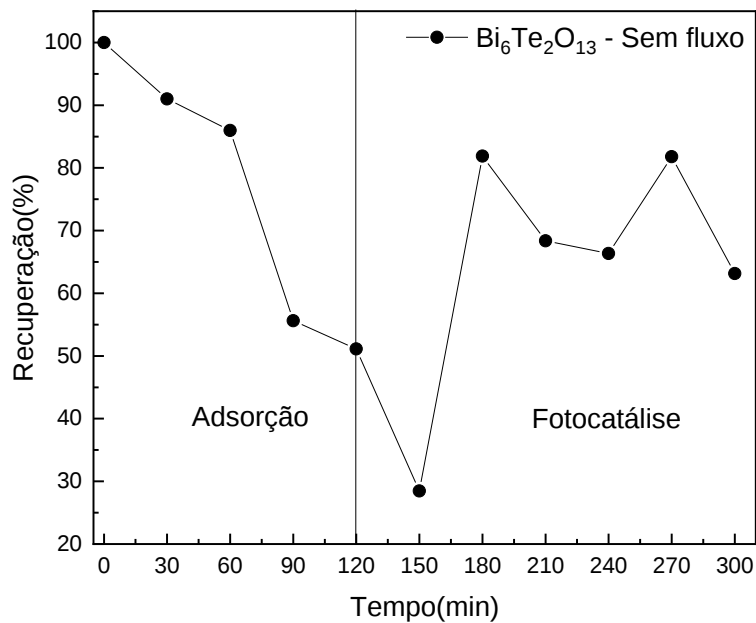
Os resultados destes novos ensaios podem ser observados nas figuras 26, 27, 28, 29, para o TiO_2 , $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$, Bi_2NbO_7 e $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$ respectivamente.

Figura 26 – Resultados TiO_2 – Sem fluxo.

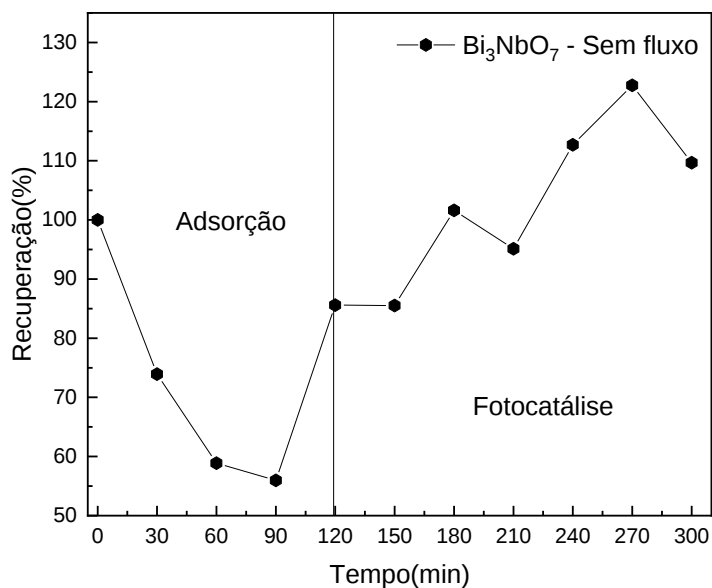


Fonte: Autoria própria.

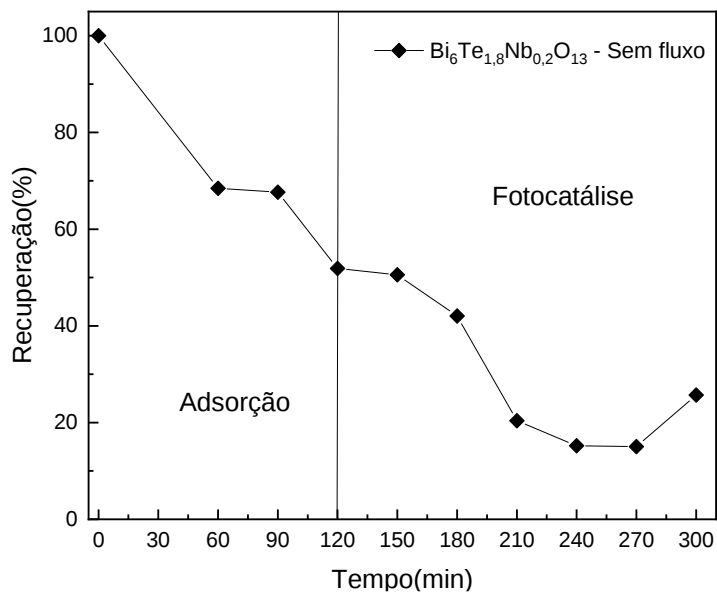
Figura 27 – Resultados $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$ – Sem fluxo.



Fonte: Autoria própria.

Figura 28 – Resultados Bi_3NbO_7 – Sem fluxo.

Fonte: Autoria própria.

Figura 29 – Resultados $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$ – Sem fluxo.

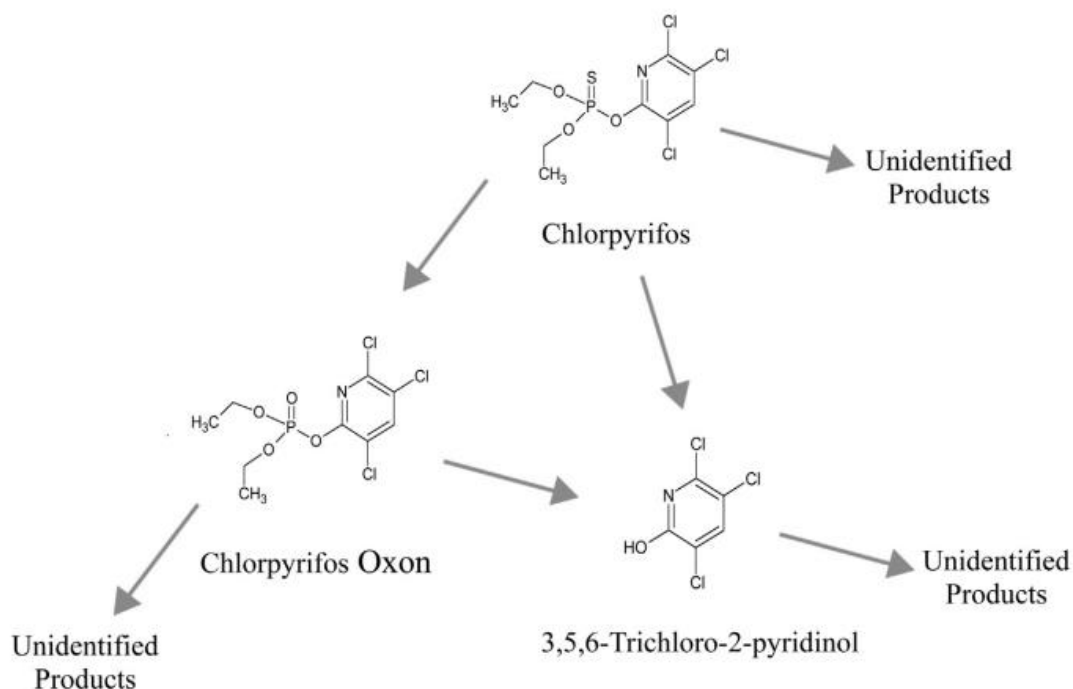
Fonte: Autoria própria.

Os resultados apresentados nas figuras 26, 27 e 28 para os óxidos TiO_2 , $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$, Bi_3NbO_7 , respectivamente, apresentaram certa inconsistência devido ao fato da recuperação do agrotóxico aumentar, após um tempo favorável de degradação. Observa-se uma variação com

aumento e diminuição do clorpirifós em função do tempo de exposição das amostras nos ensaios de fotocatalise. Uma hipótese para este comportamento pode estar relacionada à saída de produtos de degradação do clorpirifós no mesmo tempo de retenção do agrotóxico na sua forma não degradada, como a forma oxon que possui uma semelhança com a estrutura do clorpirifós, levantando a hipótese de saírem em tempos de retenção próximos.

Uma característica dos agrotóxicos organofosforados, é a formação no ambiente de alguns produtos de degradação mais tóxicos que as substâncias originais, no caso do clorpirifós há a formação de 2 principais produtos de degradação, o clorpirifós-oxon e o piridinol, que podem levar ainda a outros subprodutos (Figura 30), sendo o grau de toxicidade dado da seguinte maneira: piridinol < clorpirifós < clorpirifós-oxon (BATISTA, ARAUJO, 2015).

Figura 30 – Principais produtos de degradação do clorpirifós.



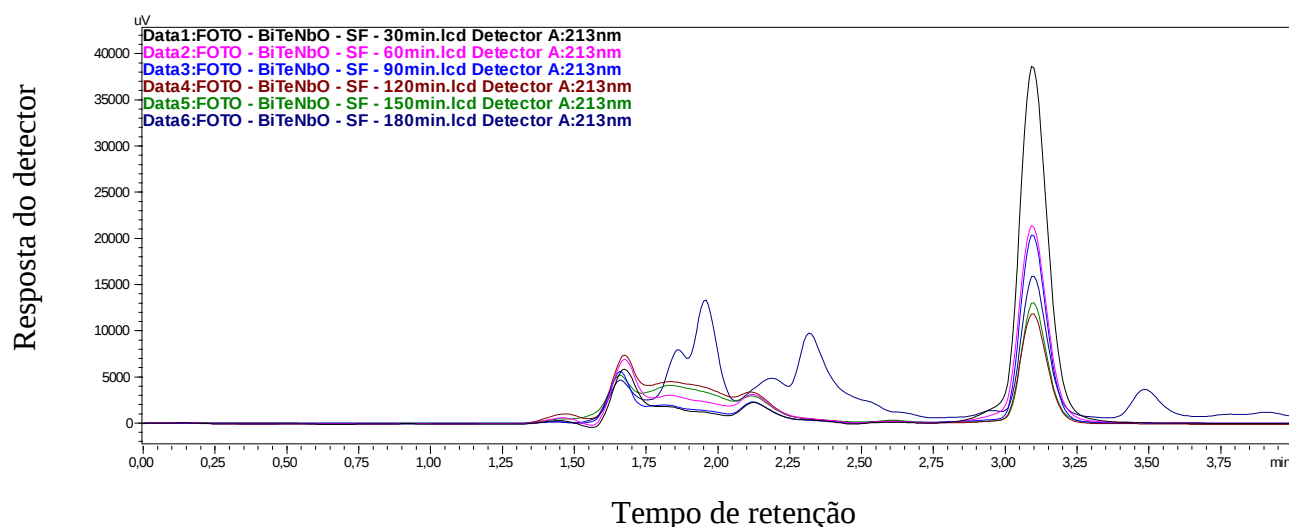
Fonte: BULDARZ, *et. al*, 2019

De acordo com o trabalho de Buldarz, *et. al*, 2019, durante os testes de degradação do clorpirifós, cerca de 84% dos produtos resultantes do processo foi o clorpirifós-oxon e 16% resultaram no 3,5,6-Tricloro-2-piridinol. Deste modo, o aumento de concentração pode estar relacionado a saída de algum deste produto de degradação junto com o clorpirifós, assim como a

diminuição da concentração pode estar relacionada a degradação do clorpirifós residual ou mesmo o produto de degradação levando a outros produtos.

Quanto ao ensaio fotocatalítico com o óxido, $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$ (figura 29), os resultados apontam uma degradação constante, crescente e promissora com degradação de até 84% do clorpirifós depois de 150 min. A figura 31, apresenta os cromatogramas obtidos para as amostras de fotodegradação do clorpirifós com este óxido em função do tempo de exposição da amostra aos ensaios.

Figura 31 – Cromatograma resultante do teste com o $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$.



Fonte: Autoria própria.

Observa-se que no tempo de retenção do clorpirifós, entre 3,02 e 3,25, apresenta uma redução de área de forma gradativa, indicando que o agrotóxico foi sendo degradado durante a fotocatalise, chegando a um valor, de até 84,98% de decomposição, no minuto 150 da fotocatalise. É interessante notar que, para este óxido em específico, picos extras, como o que pode ser observado no tempo 3,50, podem indicar a saída de produtos de degradação, em tempos de retenção diferentes àquele do clorpirifós, que, portanto, não interferem nos resultados, levando a resultados experimentais mais coerentes, com diminuição constante da concentração do agrotóxico devido a degradação por fotocatalise (BULDARZ, *et.al*, 2019; BATISTA, ARAUJO, 2015; SCHWACK, FLOBER-MULLER, 1990; MUHAMAD, 2010).

Os resultados experimentais indicam que produtos de degradações diferentes podem ser gerados, a depender dos semicondutores óxidos usados na fotocatalise. Alguns destes produtos de

degradação poderiam sair no mesmo tempo de retenção do clorpirifós nas análises por CLAE-UV outros em tempos diferentes, o que justificaria as variações nas concentrações do agrotóxico com o tempo dos ensaios. No entanto, essas hipóteses só podem ser confirmadas com padrões dos produtos de degradação para análises na CLAE-UV, mudando as condições cromatográficas como fase móvel, coluna, etc., ou usando a técnica de espectrometria de massas para identificação dos produtos de degradação (BULDARZ, *et. al*, 2019).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese dos semicondutores $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$, $\text{Bi}_6\text{Te}_{1,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{13}$ e Bi_2NbO_7 foram bem-sucedidas, e resultaram em amostras que, apesar de apresentarem tamanhos de grãos micrométricos, possuem promissores valores de band gap, estimados em 3,08, 2,95 e 2,91, respectivamente. Esses valores de band gap, menores que o do TiO_2 (3,1eV) podem propiciar ensaios fotocatalíticos em luz solar.

Com base nos resultados apresentados, conclui-se que o clorpirifós possui alta adsorção em polímeros e os ensaios fotocatalíticos para degradação deste agrotóxico sofre muita interferência, caso haja este tipo de material no sistema. Por outro lado, conclui-se que esses materiais poliméricos poderiam ser usados para isolar o agrotóxico em sistemas aquosos.

Os ensaios fotocatalíticos usando os óxidos binários e ternários do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:Nb}_2\text{O}_5\text{:TeO}_2$ se mostraram muito eficientes, com altos percentuais de degradação do clorpirifós, mesmo que os semicondutores utilizados tenham apresentado alto tamanho de grãos. No entanto, os resultados experimentais sofreram forte interferência da formação de produtos de degradação, que não puderam ser identificados. Estes subprodutos muito provavelmente, na maioria dos casos, saíram no mesmo tempo do clorpirifós nas análises por CLAE-UV, aumentando erroneamente a concentração do clorpirifós na análise. Tais hipóteses poderiam ser comprovadas pelo uso de padrões dos produtos de degradação do clorpirifós ou pela técnica de espectrometria de massas.

Como proposta para ensaios futuras está a identificação destes produtos de degradação.

REFERÊNCIAS

- AEGERTER, M. A. **Solgel niobium pentoxide: a promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis.** Sol Energy Mater Sol Cells, 68, 422, 2001.
- AGUADO, E.; ENJALBERT, R.; ROJO, J. M.; CASTRO, A. **Calculated from ICSD using POWD-12++.** Mater. Res. Bull, v.33, page 31, 1998.
- ANPO, M.; NAKAYA, H.; KODAMA, S.; KUBOKAWA, Y.; DOMEN, K.; ONISHI, T.. **Photocatalysis over binary metal oxides. Enhancement of the photocatalytic activity of titanium dioxide in titanium-silicon oxides.** J. Phys. Chem, 90,8, 1633-1636, Abr 1986.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Agrotóxicos e Toxicologia – Monografia de Agrotóxicos.** Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br>> . Acessado em maio. de 2023.
- ARRUDA, T. F.; **Agrotóxicos e Sistema Penal.** Dissertação, Maringá: Universidade Estadual de Maringá; 2008.
- BATISTA, S. R. S.; ARAUJO, R. M. T. **AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DO CLORPIRIFÓS E DE ALGUNS DOS SEUS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO FRENTE AO TESTE DE INIBIÇÃO DA ENZIMA ACETILCOLINESTERASE.** CONEP, II CONGRESSO DE EXTENSÃO E PESQUISA, 2015.
- BARBOSA, L. C. A. **Os pesticidas, o homem e o meio ambiente.** Minas Gerais: Ed. UFV, 2004.
- BENCINA, M. **Synthesis and photocatalytic properties of novel nanostructured pyrochlores from Bi₂O₃-Fe₂O₃-Nb₂O₅ and Bi₂O₃-Fe₂O₃-TeO₂ systems.** Materials Research Laboratory, University of Nova Gorica, Vipavska 13, SI-5000 Nova Gorica, 2013.
- BLANCHANDIN, S.; THOMAS, P.; MARCHET, P.; CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C.; FRIT, B. **New heavy metal oxide glasses: investigations within the TeO₂-Nb₂O₅-Bi₂O₃ system.** Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface, U.M.R. 6638 CNRS, Faculté des Sciences, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges, Cedex, France, Mar. 2002.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. **Luminescent Materials.** Springer-Verlag. Berlin, 1994.

BLEICHER, Lucas; SASAKI, José Marcos. **Introdução à Difração de Raios-X em Cristais**. Universidade Federal do Ceará. Set. 2000.

BOMBARDI, L. M.. **AGROTÓXICOS E AGRONEGÓCIO: ARCAICO E MODERNO SE FUNDEM NO CAMPO BRASILEIRO**. Direitos humanos no Brasil 2012: relatório da Rede Social de Justiça e Direitos Humanos. Tradução . São Paulo: Rede Social de Justiça e Direitos Humanos, 2012. . . Acesso em: 29 abr. 2023.

BORTOLUZZI, E. C.; RHEINHEIMER, D. S.; GONÇALVES, C. S.; PELLEGRINI, J. B.R.; ZANELLA, R.; COPETTI, A. C.C. **Contaminação de águas superficiais por agrotóxicos em função do uso do solo numa microbacia hidrográfica de Agudo, RS**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, 10, n. 4, p. 881- 887, 2006.

BRAIBANTE, F. E. M.; ZAPPE, A. J.. **A Química dos Agrotóxicos**. Química Nova Na Escola, Vol. 34, Nº 1, p. 10-15, Fev 2012.

BRASIL. Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. **Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, [...] e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências**. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, ano 139, n. 5, p. 1-12, 8 jan. 2002.

BULDARZ, F. J; COOPER, M. E.; GARDNER, C.; HODZIC, E.; FERGUSON, L. P.; GUNSCH, K. C.; WIESNER, R. M. **Chlorpyrifos degradation via photoreactive TiO₂ nanoparticles: Assessing the impact of a multi-component degradation scenario**. Journal of Hazardous Materials, v.372, p. 61–68, 2019.

CALDAS, E. D.; SOUZA, L. C. K. R. **Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira**. Revista de Saude Pública, 34, n. 5, p. 529-537, 2000.

CARIOCA, C. A. **CARACTERIZAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO POR ESPECTROSCOPIA DE REFLETANCIA DIFUSA**. Tese (Pós-Graduação). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Mar. 2010.

CARMO, R. J. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ELÉTRICA DE COMPOSTOS CERÂMICOS À BASE DE SOLUÇÕES DE TITANATO DE ESTRÔNCIO, TITANATO DE CÁLCIO E ÓXIDO DE FERRO**. Tese (Doutorado); Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2011.

CERIOTTI, M., PIETRUCCHI, F.; BERNASCONI, M. **Ab initio study of the vibrational properties of crystalline TeO₂: The α , β , and γ phases**. Phys Rev, 2006.

CERVANTES, M. T.; ZAIA M. A. D.; SANTANA, H. **ESTUDO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOBRE Ti/TiO₂ NA DESCOLORAÇÃO DE CORANTES SINTÉTICOS**. Quim. Nova, Vol. 32, No. 9, 2423-2428, Out. 2009.

CHAN, S.; WU, T.; JUAN, J.; THE, C. **Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water**, J. Chem. Technol. Biotechnol. 86, 1130–1158, 2011.

CHEN, F.; YU, Q.; QIAO, B.; DAI, S.; ZHANG, Q. **Influence of TiO₂ on thermal stability and crystallization kinetics of tellurite glasses within TeO₂-Bi₂O₃-Nb₂O₅ pseudo-ternary system**. Journal of Non-Crystalline Solids, 404, 32-36, 2014.

COLPINI, S. M. L.; REAL, R. L.; MAKUDA, L. J.; NICOLINI S. V. M.; ABREU, E.; FIDELIS, Z. M.; LENZI, G. G. **Descoloração do corante azul de metileno utilizando sistemas Nb₂O₅/UV e Nb₂O₅/solar**. Braz. J. of Develop., Curitiba, v. 6, n. 5, p.30859-30880, Maio. 2020.

DEDAVID, A. B.; GOMES, I. C.; MACHADO, G. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA Aplicações e preparação de amostras**. Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise (CEMM), PUCRS, Porto Alegre, 2007.

DENARI, B. G.; CAVALHEIRO, G. T. E. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, Ago. 2012.

DI PAOLA, A.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L. **A survey of photocatalytic materials for environmental remediation**, J. Hazard. Mater. 211–212, 3–29, 2012.

EC –EUROPEANCOMMISSION, **Health & Consumer Protection. Report for the active substance chlorpyrifos, 2005**.Disponível em:
<http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list_chlorpyrifos.pdf>. Acesso em: jun. 2022.

FAO (Food and Agriculture Organization). **Agricultural database, 2003**. Disponível em:
<http://www.fao.org>. Acesso em: 29 abr. 2023.

FERREIRA, K. D. **ESTUDO DE FASES CRISTALINAS COM COMPOSIÇÕES Tb₂TeO₆, Bi₆Te₂O₁₃+ δ (δ = 0 ou 2), Bi_{6-x}Tb_xTe₂O₁₃+ δ e Bi₆Te_{2-y}RyO₁₃+ δ (R= Ti+4 , Ce+4 e Si+4)**. 2020. Tese (Doutorado); Universidade Federal de Goiás (UFG), Goiás, 2020.

FERREIRA, D. K.; GASPAROTTO, G.; MAIA, Q. J. L.; REIS, P. S.; ARAÚJO, E. B.; CARVALHO, F. J. **Phase stability and properties of $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13+\delta}$ ($\delta = 0$ or 2).** *Physica B: Condensed Matter*. Volume 605, 15 Março 2021.

FERREIRA, M. W.; ROCHA, B. L.; SANTOS, D. L.; SANTOS, R. S. L. B.; PITANGA, F. Â.; **Corantes: Uma Abordagem com Enfoque Ciência, Tecnologia e Sociedade (CTS) Usando Processos Oxidativos Avançados.** *Química Nova Escola*. Vol. 40, Nº 4, p. 249-257, Nov. 2018.

FROTA, A. B. T. M.; SIQUEIRA, E. C.. **Agrotóxicos: os venenos ocultos na nossa mesa.** *Cad. Saúde Pública* 37 (2), 2021. <https://doi.org/10.1590/0102-311X00004321>

FU, Y.; WANG, X.. **Magnetically Separable ZnFe_2O_4 -Graphene Catalyst and its High Photocatalytic Performance under Visible Light Irradiation.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 12: 7210-7218, 2011.

GUENTHER, G.. **Size-dependent high-temperature behavior of bismuth oxide nanoparticles.** Tese (Doutorado); Universidade de Tecnologia de Darmstadt, 2013.

HAZARIKA, J.; GANGULY, M.; MAHANTA, R. **Molecular interactions of chlorpyrifos and its environmental degradation products with human sex hormone-binding globulin: an in silico study.** *Journal of Applied Toxicology*, v. 39 issue 7, p. 1002-1011, jun. 2019.

HU, Y., Li, D., Sun, F., Weng, Y., You, S., Shao, Y. Temperature-induced phase changes in bismuth oxides and efficient photodegradation of phenol and p-chlorophenol. **Journal of Hazardous Materials**. V. 301, 362–370 (2016).

HU, W.; LIU, Z.; TIAN, D.; ZHANG, S.; ZHAO, Y.; YAO, K. **Morphological evolution of Nb_2O_5 in a solvothermal reaction: from Nb_2O_5 grains to Nb_2O_5 nanorods and hexagonal Nb_2O_5 nanoplatelets.** *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed* 2009; 24(2): 2458.

INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER JOSÉ ALENCAR GOMES DA SILVA. Exposição no trabalho e no ambiente. **Agrotóxico**. Rio de Janeiro: INCA, 2019.

KGOETLANA, M. C.; MALINGA, P. S.; DLAMINI, N. L. **Photocatalytic Degradation of Chlorpyrifos with $\text{Mn-WO}_3/\text{SnS}_2$ Heterostructure.** *Catalysts* 2020, 10(6), 699; <https://doi.org/10.3390/catal10060699>.

LARA, S. S., PIGNATI, W.A., PIGNATTI, M.G., LEÃO, L. H. C., MACHADO, J. H. M.. **A agricultura do agronegócio e sua relação com a intoxicação aguda por agrotóxicos no Brasil.** *Hygeia (Uberlândia)* 2019; 15:1-19.

LEONTIE, L.; et al. **Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films.** Surface Science. [S.I.], v. 507–510, p. 480–485, 2002.

LI, Y. Y.; FAN, W.; SUN, H.; CHENG, X; LI, P.; ZHAO, X.. **Structural, electronic, and optical properties of α , β , and γ - TeO_2 .** J Appl PHys 2010.

LIMA, C. S. **ESTUDO DA TECNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.** Universidade Estadual de Feira de Santana. 2006.

LIMA, M. R. **ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO PESTICIDA ORGANOFOSFORADO CLORPIRIFÓS POR PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON.** Tese (Graduação); Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). 2015.

LULA, B. M.; **PRODUÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIETERSULFONA MODIFICADAS COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS.** Tese (Graduação), Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (Cefet-MG), Belo Horizonte, 2020

MACHADO, L. D. B.; MATOS, J.R.; **Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial.** In: CANEVAROLO JUNIOR., S.V., (Ed.). Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, p.229-261, 2004.

MACKENZIE, R. C. **Differential Thermal Analysis.** New York: Academic Press, vol. 1 Fundamental Aspects. 775p, 1970.

MARCILLY, C.; COURTY, P.; DELMON, B. **Preparation of Highly Dispersed Mixed Oxides and Oxide Solid Solutions by Pyrolysis of Amorphous Organic Precursors.** J. Am. Ceram. Soc., 53 1, 1970.

MORAES, R. A. L. **Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para a Degradação de Corantes de uma Indústria de Cosméticos.** Tese (Mestrado). Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, 2010.

MOSTAFALOU, S; ABDOLLAHI, M. **Pesticides and human chronic diseases: Evidences, mechanisms, and perspectives.** Toxicology and Applied Pharmacology, 268, 157-177, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.taap.2013.01.025>

MOUFOK, S.; KADI, L.; AMRANI, B.; KHODJA, D. K. **Electronic structure and optical properties of TeO_2 polymorphs.** Results in Physics 13, Maio 2019.

MUHAMAD, G. S. **Kinetic studies of catalytic photodegradation of chlorpyrifos insecticide in various natural waters.** *Arabian Journal of Chemistry* v.3, p.127–133, 2010.

NEVES, M. D. P.; MENDONÇA, R. M.; BELLINI, M.; PÔSSAS, B. I.; **Intoxicação por agrotóxicos agrícolas no estado de Goiás, Brasil, de 2005-20015: análise dos registros nos sistemas oficiais de informação.** *Ciência saúde coletiva*, 25, jul, 2020.

NOGUEIRA, P. F. R.; JARDIM, F. W.. **A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL.** *Química Nova*, 21 (1), Campinas, São Paulo, 1998.

ODY, S. K. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE NIÓBIO A PARTIR DE UMA PERSPECTIVA COMPUTACIONAL.** Tese (Mestrado). Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Londrina, 2018.

OLIVEIRA JÚNIOR C. I; CARDOSO A. T; GOULART A. C; OLIVEIRA M. A. C.; SANTOS J. P. V.; GOULART, S. M. **Determination of Pesticides in Soybean Seeds Incorrectly Discarded Near a Spring of the Paranaíba River, GO-Brazil.** *Chemistry & Biodiversity*, 18, E202100560, 2021.

PEREIRA, C. **ESTUDO DE FOTODEGRADAÇÃO DO PESTICIDA CLORPIRIFÓS.** Tese (Pós-Graduação). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

PALASTRIM, P. A. M.; FERREIRA, K. D. **Estudo da fase cúbica no Sistema Binário $3\text{Bi}_2\text{O}_3:2\text{TeO}_2$.** Universidade Federal de São João del-Rei. abr. 2021.

PINHO, P. G.; SILVÉRIO, O. F.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, R. L. E. M.; STARLING, M. V. A. **M. Influência dos constituintes químicos dos extratos de diferentes matrizes na resposta cromatográfica de agrotóxicos.** *Quím. Nova* 33 (4), 2010.

PIRES, M. O. J. **Síntese, caracterização e avaliação do potencial fotocatalítico sob luz visível do composto $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{TiO}_2$.** Tese(Mestrado), UFRN, 2018.

RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S. Y.; MARCHI, M. R. R. **Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar.** *Química Nova*, 30, n. 3, p. 688-694, 2007.

SADANAGA, R.; TOSHIYUKI, S.; KAZUMASA, O.; **CLASSIFICATION OF SUPERSTRUCTURES BY SYMMETRY.** Mineralogical Institute, Faculty of Science, University of Tokyo, Hongo, Tokyo, Japan, 1980.

SAKAI, H.; YAMAMOTO, M.; NAKASHIMA, S.; MAEDA, Y. **Investigation of a high-temperature phase of $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TeO}_2$ binary oxide**. Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima University, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 724, Japan bResearch Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori, Sennan, Osaka 590-04, Japan, 1994.

SCHWACK, W., FLOBER-MULLER, H.. **Fungicides and photochemistry**. Photodehalogenation of captan. Chemosphere 21, 905, 1990.

SILVA, C. E.; PAOLA, V. R. V. M.; MATOS, R. J.. **Análise térmica aplicada à cosmetologia**. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, vol. 43, n.3 jul./set., 2007.

SILVÉRIO, F. O.; SILVA, J. G. S.; AGUIAR, M. C. S.; CACIQUE, A. P.; PINHO, G. P. **Análise de agrotóxicos em água usando extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura por cromatografia líquida de alta eficiência**. Química Nova, 35, n. 10, p. 2052-2056, 2012.

SILVESTEIN, R.; BASSLER, G.; MORRILL, T. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. United States of America: John Wiley & Sons, 1991.

TOMLIN, C. D. S. **The Pesticide Manual, A World Compendium**. 14th ed.; British Crop Protection Council: Alton, Hampshire, UK; p 186-187, 2006.

TORRENT, J; BARRÓN, V. **Laboratory measurement of soil color: theory and practice**. In: BIGHAM, J.M. & CIOLKOSZ, E.J., eds. Soil color. Madison, Soil Science, Society of America, p. 21-33, 1993.

URUCU, A. O.; ÇIGIL, B. A.; BIRTANE, H.; YETIMOGLU, K. E.; KAHRAMAN, V. M. **Selective molecularly imprinted polymer for the analysis of chlorpyrifos in water samples**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 87, p. 145-151, 25 jul 2020.

VALANT, M.; JANCAR, B.; PIRNAT, U.; DANILO, S.; **The order-disorder transition in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ fluorite-like dielectrics**. Journal of the European Ceramic Society 25, 2829–2834, abr. 2005.

VIVENZA, D. S.; BIZAWU, S.; **Uso de Agrotóxicos na Agricultura: Uma questão de Saúde Pública**. Revista da Faculdade de Direito da Universidade Federal de Uberlândia, [S. l.], v. 50, n. 1, p. 428–449, 2022. DOI: 10.14393/RFADIR-50.1.2022.62732.428-449. Disponível em: <https://seer.ufu.br/index.php/revistafadir/article/view/62732>. Acesso em: 19 mar. 2023.

WHO –WORLDHEALTH ORGANIZATION. **Specifications and evaluations for public health pesticides chlorpyrifos**. 2009.Disponível em:

<http://www.who.int/whopes/quality/Chlorpyrifos_WHO_specs_eval_Mar_2009.pdf>. Acesso em: jul. 2022.

Yu, K., Yang, S., Boyd, S. A., Chen, H., Sun, C. Efficient degradation of organic dyes by BiAgxOy. **Journal of Hazardous Materials**. V. 197, 88– 96 (2011).

ZAO, Yun; ZHOU, Xiwen; YE, Lin; EDMAN, C. Shik. **Nanostructured Nb2O5 catalysts**. Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai, P.R. China, 2012.

ZHANG, G.; YANG, J.; ZHANG, S.; XIONG, Q.; HUANG, B.; WANG, J.; GONG, W. **Preparation of nanosized Bi₃NbO₇ and its visible-light photocatalytic property**. Journal of Hazardous Materials, 172, 986–992, Jul. 2009.