



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
CÂMPUS INHUMAS
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA
LICENCIATURA EM QUÍMICA

Samuel Neves de Melo Silva

**Síntese, caracterização e utilização de nanotubos de titânio na
fotodegradação de pesticidas**

Inhumas, 2019

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS

CAMPUS INHUMAS

COORDENAÇÃO DE QUÍMICA

LICENCIATURA EM QUÍMICA

Samuel Neves de Melo Silva

**Síntese, caracterização e utilização de nanotubos de titânio na
fotodegradação de pesticidas**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao IFG/Câmpus Inhumas, como parte dos requisitos para obtenção do título em Licenciatura Plena em Química.

Orientador: Dr. Leonardo Lopes da Costa.

Inhumas, 2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S586 Silva, Samuel Neves de Melo
 Síntese, caracterização e utilização de nanotubos de titânio na
 fotodegradação de pesticidas [Manuscrito]. / Samuel Neves de Melo Silva.
 -- Inhuma: IFG, 2020.
 34 f. : figs.
 Bibliografia.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Lopes da Costa

Trabalho de conclusão de curso de graduação em Licenciatura em
Química – IFG/Câmpus Inhuma, 2019.

1. Fotodegradação. 2. Nanotubos de titânio. 3. Herbicida. 4. Costa,
Leonardo Lopes da (orientador). I. Título.

CDD 632.95

Ficha catalográfica elaborada pela bibliotecária Maria Aparecida Rodrigues de Souza
CRB/1-1497

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Câmpus Inhuma – Biblioteca Atena



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: Samuel Nervo de Melo Silva

Matrícula: 20161030020082

Título do Trabalho: *Tratado, Conscientização e utilização de materiais de titânio no futuro da odontologia*

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial: ☒ Não ☐ Sim, justifique: _____

Informe a data que poderá ser disponibilizado no ReDi/IFG: 07/02/2020

O documento está sujeito a registro de patente? ☐ Sim ☒ Não

O documento pode vir a ser publicado como livro? ☐ Sim ☒ Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

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

- 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;
- obteve autorização de quaisquer materiais incluídos 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;
- 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.

Inhumas, 07/02/2020
Local Data

Samuel Nervo de Melo Silva

Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

SAMUEL NEVES DE MELO SILVA

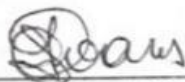
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE TITÂNIO
NA FOTODEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS

Monografia apresentada à banca examinadora da Coordenação de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – Câmpus Inhumas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciada em Química.

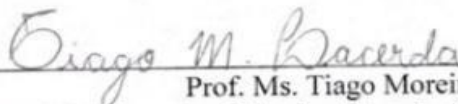
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Leonardo Lopes da Costa
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás/Câmpus Inhumas



Prof. Ms. Francielle Queiroz Soares
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás/Câmpus Inhumas



Prof. Ms. Tiago Moreira de Lacerda
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás/Câmpus Inhumas

Inhumas, 03 de dezembro de 2019

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a Deus, a minha mãe Sandra, a meu pai Jânio, a meu irmão Daniel e a minha esposa

Gabrielle.

Ao meu orientador Leonardo pela enorme paciência, força de vontade e acima de tudo companheirismo.

RESUMO

A contaminação de efluentes e do solo pela utilização excessiva de agrotóxicos tem sido um grande problema, e os métodos de tratamento da água muitas vezes não são eficazes contra esse tipo de contaminante. Os processos oxidativos avançados vêm sendo amplamente estudado em especial a fotocatalise heterogênea que tem sido bastante eficiente na degradação de contaminantes orgânicos. O presente trabalho consiste em realizar a síntese, caracterização e utilização de nanotubos de titânio na fotodegradação de pesticidas químicos, no caso específico o Atrazina. Os nanotubos de titânio serão caracterizados superficialmente e estruturados por difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e infravermelho. Estudos de fotodegradação serão feitos com o intuito de verificar a capacidade dos nanotubos de titânio de degradar o pesticida em água na presença de diversas fontes de radiação e em diversas condições reacionais, como concentração do semicondutor no meio reacional e concentração hidrogeniônica. Os nanotubos de titânio mostraram-se ser uma alternativa eficiente uma vez que o mesmo apresentou grande capacidade de adsorção sobre o contaminante, podendo também ser reciclado e reutilizado em diversos ciclos catalíticos.

Palavras-chaves: Fotodegradação, Nanotubos de titânio, Herbicida.

ABSTRACT

Contamination of effluents and soil by the excessive use of pesticides has been a major problem, and water treatment methods are often not effective against this type of contaminant. Advanced oxidative processes have been widely studied in particular heterogeneous photocatalysis that has been quite efficient in the degradation of organic contaminants. The present work consists of performing the synthesis, characterization and use of titanium nanotubes in the photodegradation of chemical pesticides, in the specific case diuron. Titanium nanotubes will be characterized superficially and structured by x-ray diffraction, scanning electron microscopy and infrared. Photodegradation studies will be carried out in order to verify the ability of titanium nanotubes to degrade pesticide in water in the presence of various radiation sources and in several reactional conditions, such as semiconductor concentration in the middle and hydrogenic concentration. Titanium nanotubes were shown to be an efficient alternative since it presented great adsorption capacity on the contaminant, and can also be recycled and reused in several catalytic cycles.

Keywords: Photodegradation, titanium nanotubes, herbicide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura Molecular do Diuron.....	13
Figura 2 – Esquema do mecanismo geral da foto-catálise na superfície da partícula de um semicondutor.....	15
Figura 3 – Formas alotrópicas do TiO ₂	17
Figura 4 – Autoclave.....	20
Figura 5 – Fotoreator.....	22
Figura 6 - Nanotubos de titânio em meio aquoso (a) e TiO ₂ (b) na mesma concentração (2,0 g em 150 mL). Destaca-se a rápida deposição do catalisador após 60 segundos de repouso..	23
Figura 7 - Microscopia Eletrônica de Varredura: a) TiO ₂ anatase, b) Nanotubos de TiO ₂ sintetizados.....	24
Figura 8 – Difratoograma de TiO ₂ Anatase.....	25
Figura 9 – Difratoograma de Raio X contendo amostra com o nanotubo de TiO ₂	25
Figura 10 - Espectro de Infravermelho para TiO ₂ anatase e nanotubos de TiO ₂	26
Figura 11 - Curvas de degradação do Diuron. Nanotubos na concentração de 1 g L ⁻¹ ; pH 2 e 12; potência da lâmpada 125 e 250 W.....	27
Figura 12 - Curvas de degradação do Diuron. Nanotubos na concentração de 5 g L ⁻¹ ; pH 2 e 12; potência da lâmpada 125 e 250 W.....	28

LISTA DE ABREVIATURAS

MEV.....	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
DRX.....	DIFRAÇÃO DE RAIO X
POA's.....	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS
TiO ₂	DIÓXIDO DE TITÂNIO

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	Poluição ambiental	9
1.2	Recursos Hídricos.....	10
1.3	Agrotóxicos	10
1.3.1	Diuron	12
1.4	Processos Oxidativos avançados	13
1.5	Dioxido de Titânio (TiO_2)	16
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo Geral	19
2.2	Objetivos Específicos	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1	Reagentes	20
3.2	Síntese dos nanotubos.....	20
4	Caracterização	21
4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	21
4.2	Difração de Raio X (DRX)	21
4.3	Infravermelho	21
4.4	Experimento Fotocatalítico	21
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
5.1	Síntese dos nanotubos de titânio e Caracterizações do semicondutor.....	23
5.1.1	Síntese dos nanotubos de titânio	23
5.1.2	Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	23
5.1.3	Difração de Raios X (DRX)	24
5.1.4	Infravermelho	26
5.1.5	Atividade Fotocatalítica	27
6	CONCLUSÕES	30
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	31

1 INTRODUÇÃO

1.1 Poluição ambiental

O planeta terra atualmente tem sofrido grandes variações climáticas, e isso se deve ao aumento exorbitante da poluição dos recursos naturais, como, água, solo e ar, gerando assim graves problemas ambientais que de forma direta coloca em risco a qualidade de vida dos seres vivos que compõe o ecossistema do planeta. Fato esse que se deve a fragilidade das legislações propostas para o uso indevido dos recursos naturais. A verdade é que devido essa preocupação, formas de se preservar estes recursos, onde com a inserção das novas tecnologias tem facilitado estudos científicos para melhor atender o problema em questão.

O capitalismo vivido atualmente em boa parte do mundo, traz consigo grandes atividades que vem a prejudicar o ecossistema. A prática de desmatamento, muitas vezes motivado pelo comércio ilegal de madeira, ou pelo cultivo excessivo da monocultura e de pastagens para o gado, traz consequências gravíssimas à fauna e flora, e com isso espécies tem sido extintas cada vez mais, como por exemplo, os tigres que ao longo da história perderam 93% do seu habitat para a expansão urbana e agricultura (PLATT, 2014).

Dentre os recursos naturais, a água é um recurso imprescindível para os seres vivos e seres humanos, assim também como para as atividades agrícolas e industriais. Com isso a uma grande preocupação com as maneiras de utilização e formas de devolução ao meio natural. Precauções devem ser tomadas para que este recurso não venha a ser algo danoso ao seres vivos e que não estendam problemas já presenciados.

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

1.2 Recursos Hídricos

O planeta terra possui em sua formação grande quantidade de água, sendo assim a substância com maior abundância e responsável pela vida do ecossistema e dos seres humanos. Ela é utilizada em todo mundo de várias formas, como por exemplo, para o abastecimento de água, geração de energia, irrigação, navegação e na agricultura (SPERLING, 1993). Atualmente os recursos hídricos vem sendo cada vez mais poluído causando grandes prejuízos para os seres dependente deste recurso.

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

A utilização indevida dos recursos hídricos, e os impactos causados pela atividade agrícola são problemas a serem tratados com extrema atenção (LACERDA 2016). E justamente por esse problema, faz-se necessário estudos para desenvolvimento de métodos tanto para a prevenção quanto para a remediação dos danos causados pela prática humana como principalmente a atividade agrícola.

1.3 Agrotóxicos

Desde os primórdios agricultores desenvolvem maneiras de lidar com insetos, plantas e outros seres vivos que se difundem nos cultivos, competido pelo alimento. Entretanto, há cerca de 60 anos, o uso de agrotóxicos vem se difundindo intensamente na agricultura, e também no tratamento de madeiras, construção e manutenção de estradas, nos domicílios e até nas campanhas de saúde pública de combate à malária, doença de chagas, dengue, etc.

Esse crescimento no uso de agrotóxicos se inicia a partir da segunda metade do século XX, quando pesquisadores e empreendedores de países industrializados prometiam, através de um conjunto de técnicas, aumentar estrondosamente a produtividade agrícola e resolver o problema da fome nos países em desenvolvimento. Conformava-se a chamada Revolução Verde, como modelo de produção racional, voltado à expansão das agroindústrias, com base na intensiva utilização de sementes híbridas, de insumos industriais (fertilizantes e agrotóxicos),

mecanização da produção, uso extensivo de tecnologia no plantio, na irrigação e na colheita, assim como no gerenciamento (Moreira, 2000).

Com a criação do Plano Nacional de Desenvolvimento – PNDA no Brasil, lançado em 1975, incentivava e exigia o uso de agrotóxicos, oferecendo investimentos para financiar estes “insumos” e também ampliar a indústria de síntese e formulação no país, passando de 14 fábricas em 1974 para 73 em 1985 (FIDELES, 2006).

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

As estatísticas de mercado apresentam a categoria de produtos mais utilizados em tal atividade. Os herbicidas, por exemplo, representaram 45% do total de agrotóxicos comercializados. Os fungicidas respondem por 14% do mercado nacional, os inseticidas 12% e, as demais categorias de agrotóxicos, 29% (ANVISA; UFPR, 2012).

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

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

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

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

3) Herbicidas – São responsáveis por combater ervas daninha. Os principais

herbicidas no mercado são: Glifosato, Pentaclorofenol, derivados do ácido fenoxiacético e dinitrofenóis.

Outras classes de agrotóxicos que também são encontrados comercialmente, no entanto não os faz menos importantes como:

- 1) Rodenticidas: Combate a roedores;
- 2) Acaricidas: Combate a Ácaros em geral;
- 3) Nematicidas: Combate a Nematoides; 4) Moluscicidas: Combate a moluscos.

O conhecimento quanto aos tipos de agrotóxicos existentes possui grande importância. Primeiramente para que se tenha um diagnóstico preciso em caso de acidente, ou intoxicação e também para que se tenha um uso correto destes produtos, haja vista que muitos produtores rurais usam agrotóxicos sem o mínimo de conhecimento necessário, causando prejuízos à própria saúde e ao meio ambiente (LACERDA, 2016).

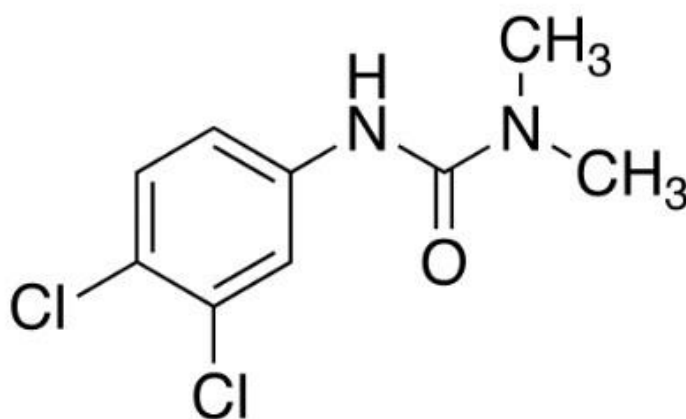
1.3.1 Diuron

O Diuron é um agrotóxico largamente utilizado, especialmente no Brasil. Ele é um herbicida sistêmico apresentado sob a forma de pó molhável com eficiência no controle de uma larga faixa de plantas daninhas, tanto em pré como em pós-emergência. Pertencente às classes da fenilamida e da feniluréia. Indicado para as culturas de cana-de-açúcar, citros, algodão, abacaxi, videira, cacau, banana, alfafa e seringueira (NORTOX, 2017).

O Diuron é uma substância que causa grandes impactos ao meio ambiente. O total conhecimento sobre os danos causados por ele, tanto a saúde humana quanto a natureza, é de extrema importância para se avaliar quais as melhores alternativas de tratamento ou degradação dessa substância (COSTA, 2009).

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

Figura 1 – Estrutura Molecular do Diuron



Fonte: Trc-canada, 2017.

Os tratamentos convencionais utilizados no abastecimento público não possuem nenhum sistema de remoção de agrotóxicos. O mesmo tratamento consiste de um processo com vários estágios que envolvem coagulação e floculação, sedimentação ou flotação, filtração, desinfecção e correção de pH (BOTERO, 2009). Devido essas técnicas serem muito limitadas, procedimentos técnicos são empregados com o intuito de remover esse tipo de contaminante na água, utilizando: adição de polímeros, pré-oxidação, adsorção em carvão ativado ou associação destes.

Devido tal problemática, se faz necessário a utilização de processos limpos que possam degradar agrotóxicos sem gerar com isso produtos mais nocivos, mas sim que proporcionem a mineralização do contaminante.

1.4 Processos Oxidativos avançados

Estudos mostram que existem uma grande busca por processos limpos e de grande eficiência para a manutenção dos ecossistemas. O uso de tratamentos químicos tem apresentado bons resultados na purificação de ar, desinfecção e purificação de água e efluentes industriais (HOFFMANN, 1995). Diante desta necessidade, novas técnicas de tratamento vêm sendo estudadas, e uma delas são os Processos Oxidativos Avançados (POA). Os POAs têm se

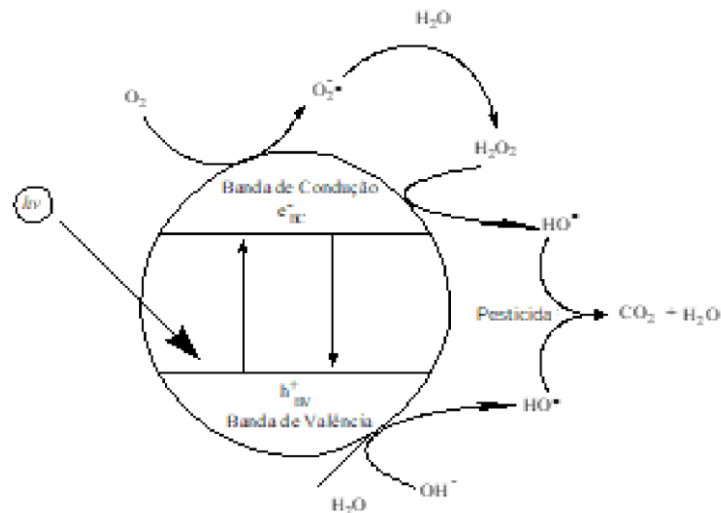
apresentado como um tratamento alternativo de compostos orgânicos recalcitrantes. Eles se baseiam na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que tem alto poder oxidante promovendo a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos (HIRVONEN , 1996; VINODGOPAL, 1998). Existem vários processos capazes de gerar radicais hidroxila, que utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatalise homogênea e heterogênea.

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

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

A figura 2 a seguir mostra como acontece as transferências de elétrons no mecanismo da fotocatalise heterogênea por radiação ultravioleta.

Figura 2. Esquema do mecanismo geral da foto-catálise na superfície da partícula de um semiconductor (TIBURTIUS ET AL, 2005)



Fonte: (ALMEIDA, 2004; CHATTERJEE, 2002; LIU, 2006; MELO, 2009).

Dentre os processos oxidativos avançados, a fotocatálise heterogênea vem sendo amplamente estudada ao longo dos últimos anos. A fotocatálise heterogênea possui alta capacidade de degradação a partir de substratos que são altamente refratários em relação aos métodos de tratamento convencionais, os processos oxidativos alcançados têm sido investigados no tratamento de muitos poluentes orgânicos. Assim dessa forma, os POA's apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar: (MARIELE FIOREZE ET AL, 2013)

- Os POA's introduzem importantes modificações químicas no substrato, podendo inclusive levar a sua completa mineralização;
- A inespecificidade dos POA's viabiliza a sua utilização para a degradação de substratos de qualquer natureza química, sendo destaque a degradação de contaminantes refratários e tóxicos, cujo tratamento biológico pode ser viabilizado através da oxidação avançada parcial;

- Os POA's podem ser aplicados para reduzir a concentração de compostos formados em etapas de pré-tratamento, como por exemplo, aromáticos halogenados formados durante a desinfecção convencional;
- Na maioria dos casos, os POA's não geram resíduos, com exceção de alguns processos que podem envolver precipitação (por exemplo, óxidos férricos);
- Os contaminantes orgânicos podem ser oxidados pelo radical hidroxil de acordo com diferentes mecanismos básicos. Estes mecanismos dependem da estrutura do contaminante orgânico, sendo estes: a) abstração de átomo de hidrogênio; b) transferência eletrônica; e c) adição eletrofílica;

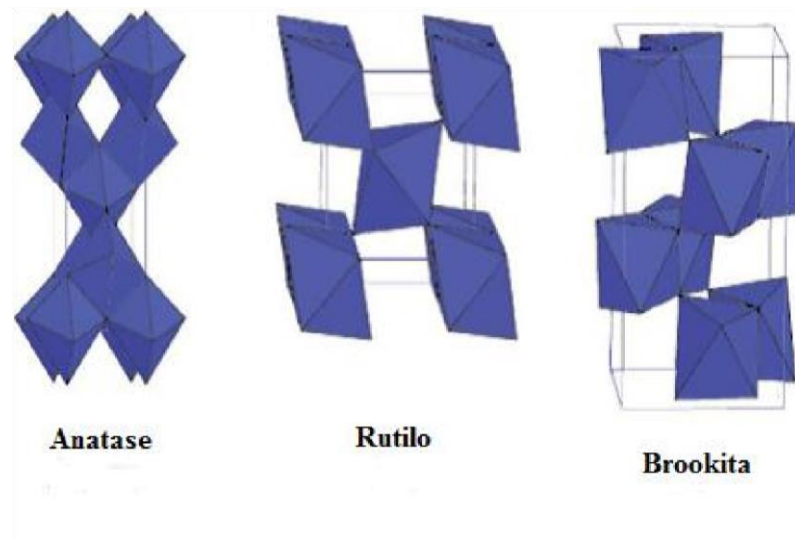
Neste processo os catalizadores mais utilizados no processo de fotocatalise são o TiO_2 na estrutura anatase e o ZnO . Estes dois óxidos são eficientes devido formarem hidrocolóide estável em meio aquoso, o que permite uma melhor interação com o contaminante de interesse. No entanto devido à alta estabilidade destes hidrocolóides a recuperação e a reutilização desde semicondutores são difíceis, pois a precipitação dos mesmos é dificultada. Além disso, a reutilização destes catalisadores em sucessivos processos de fotodegradação é limitada, pois se observa após sucessivos ciclos de aplicação destes catalisadores que ocorre progressiva e significativa redução no percentual de degradação das amostras (BOLZON, 2007; COSTA, 2009).

1.5 Dioxido de Titânio (TiO_2)

O Dióxido de Titânio é um semicondutor, ou seja, em estado normal seus níveis de energia não são contínuos e, com isso, não conduz eletricidade. No entanto quando o mesmo é irradiado com fótons ($h\nu$) de energia igual ou superior à energia de “band-gap” (3,2 eV), ocorre uma excitação eletrônica e o elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna. Suas características são sólido de cor branca, insolúvel em água, não volátil e com um elevado ponto de fusão (1830°C) (IQBC, 2004). O TiO_2 possui três formas alotrópicas distintas anatase, rutilo e a brookite, sendo as duas primeiras as mais comuns. Também é utilizado como pigmento de tintas, em protetores solar, em pomadas e em cremes dentais.

A seguir a figura 3 mostra as três formas alotrópicas do dióxido de titânio:

Figura 3 – Formas alotrópicas do TiO_2



Fonte: NOGUEIRA, 2014.

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

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

Estudos já realizados com o Dióxido de Titânio (fase anatase) e os nanotubos de

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

2OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

A aplicação dos Nanotubos de Titânio na fotodegradação do pesticida Diuron como uma proposta alternativa de fotocatalizador na degradação de contaminante orgânico.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os nanotubos de titânio;
- Caracterizar os nanotubos de Titânio a partir da difração de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e infravermelho.
- Utilizar fotoreator já desenvolvido para estudos de atividades fotocatalíticas utilizando os nanotubos de Titânio;
- Realizar estudos de pH utilizando os nanotubos de Titânio;

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

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

3.2 Síntese dos nanotubos

Para a síntese foi utilizado um método hidrotermal. TiO_2 (Anatase) em pó foi utilizado como material de partida. Um total de 2 g de TiO_2 em pó e 150 mL de uma solução aquosa de NaOH 10 mol L^{-1} foram colocados em autoclave expressa na figura 4. O sistema foi aquecido a uma temperatura de 170°C por um período de 72 h. Após este período, foi esperado que o sistema atingisse a temperatura ambiente, para que o produto obtido fosse lavado com H_2O e filtrado em vácuo. Ao precipitado obtido foi adicionado 500 mL de solução aquosa de HCl a um pH igual a 2 e agitada por um período de 4 horas. Esse procedimento foi repetido por 3 vezes. O pó obtido por este procedimento foi seco em estufa a 110 °C e o mesmo é constituído por nanotubos com um resíduo de íons Na^+ .

Figura 4: Imagens da autoclave utilizada



Fonte: Própria

4 Caracterização

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV permite observar a morfologia e o tamanho das partículas do óxido. A amostra dos nanotubos TiO_2 foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO 50 no laboratório de química da UFG. A amostra foi fixada com fita adesiva dupla face em suporte próprio para o MEV e submetida à metalização em ouro em um metalizador Baltec SCD 050.

O equipamento foi operado com um feixe de elétrons de 20 keV.

4.2 Difração de Raio X (DRX)

A DRX permite verificar se a estrutura possui plano de cristalinidade característico, ou diferenciar se a amostra apresenta uma espécie de polimorfismo que a classifica em algum grupo cristalino. Para isso será utilizado difratômetro Rigaku D/Max-2A/C.

4.3 Infravermelho

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

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

A caracterização utilizando o infravermelho foi realizada no laboratório de Bromatologia no Instituto Federal de Goiás no campus Inhumas.

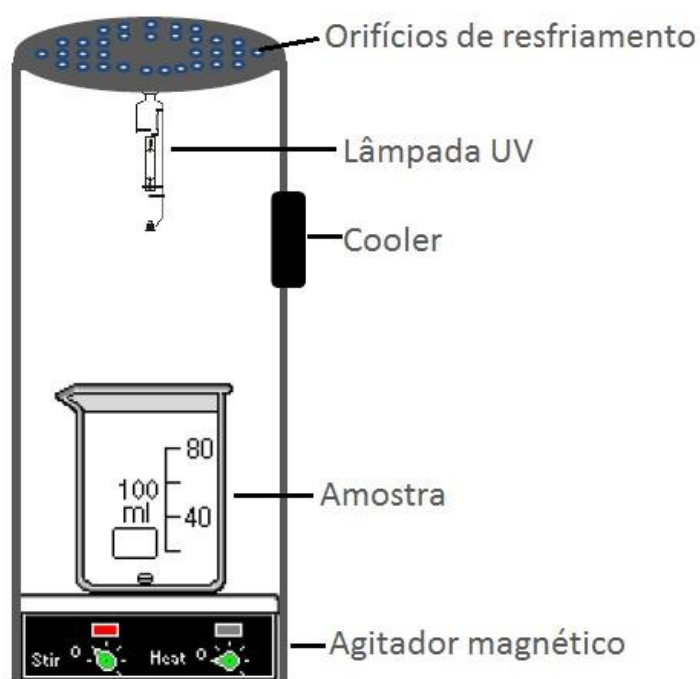
4.4 Experimento Fotocatalítico

Para realização dos experimentos fotocatalíticos foi utilizado um fotoreator expresso na figura 5 já desenvolvido pelo grupo de estudos da área estudada. Sua estrutura é formada por um cilindro de aço com altura igual a 40 cm e um diâmetro de 19 cm. Na parte superior do tubo foram feitos alguns furos para obter alívios de temperatura dentro do cilindro e para que

obtivesse um maior resfriamento foi instalado um cooler de 12 V. Foi fixada na parte superior tubo uma lâmpada de vapor de mercúrio sem o bulbo com potencias que foram variadas entre 125 W e 250 W. A utilização do cilindro é para que não haja excessivas perdas de radiação ultravioleta para o ambiente externo.

Para que a amostra obtivesse homogeneidade e movimentação do catalizador foi colocada na base do corpo cilíndrico um agitador magnético e um backer favorecendo a reação.

Figura 5: Representação esquemática do fotoreator



Fonte: COSTA; 2009.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese dos nanotubos de titânio e Caracterizações do semicondutor

5.1.1 Síntese dos nanotubos de titânio

A Figura 6 (a) apresenta o semicondutor nanoestruturado de titânio em meio aquoso, após 60 segundos de repouso antecedido por agitação. Observa-se que o catalisador demonstra ser de rápida deposição e com o aspecto diferente da suspensão leitosa, característica do TiO_2 (Figura 6-b)

Figura 6: Nanotubos de titânio em meio aquoso (a) e TiO_2 (b) na mesma concentração (2,0 g em 150 mL). Destaca-se a rápida deposição do catalisador após 60 segundos de repouso



a) Fonte: Própria.

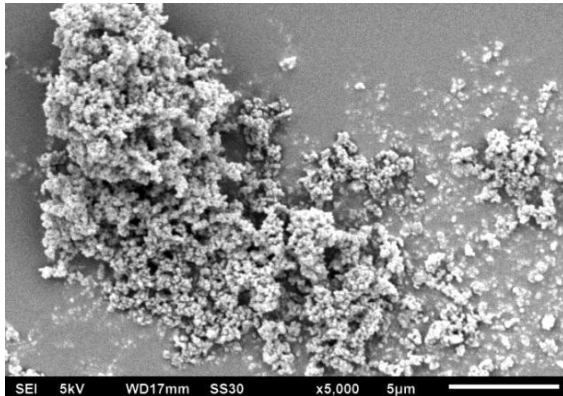


b) Fonte: Própria.

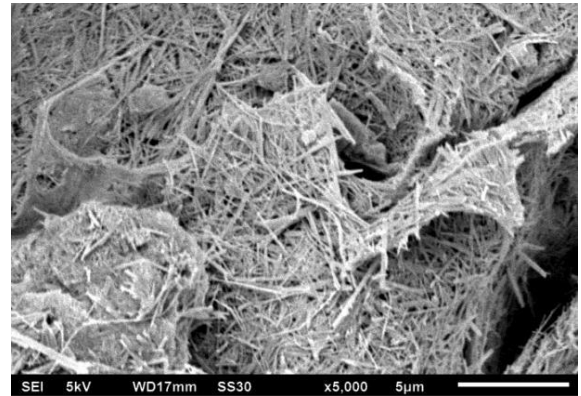
5.1.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A figura 7a e 7b são resultados da análise de microscopia eletrônica de varredura para o TiO_2 em sua fase anatase e para os nanotubos de TiO_2 após serem sintetizados.

Figura 7 : Microscopia Eletrônica de Varredura: a) TiO_2 anatase, b) Nanotubos de TiO_2 sintetizados



a) Fonte: COSTA; 2009.



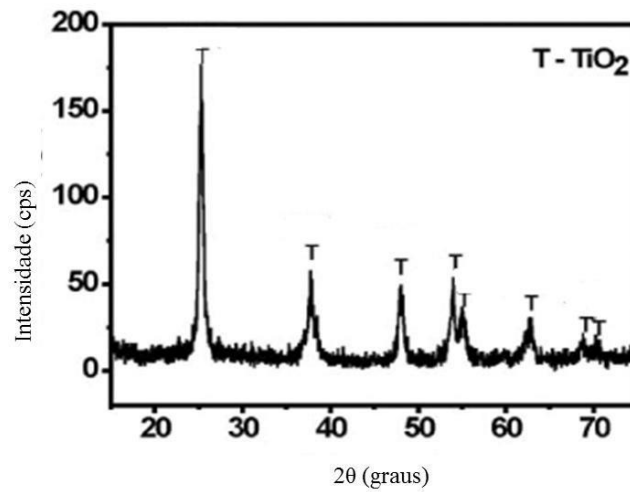
b) Fonte: CRTI; 2017

Os resultados obtidos na figura 7a podemos observar que o produto submetido à análise possui sua morfologia parecida com pequenos grãos com acumulados porosos. Já na análise do material sintetizado, pode se ver estruturas lineares parecidas com agulhas o que é um indicativo que a síntese do material obteve sucesso conforme a figura 7b. No entanto pode ser visto também que em alguns pontos da imagem que os nanotubos se encontraram compactados visto que houve uma aglutinação da síntese do material, fato este que pode ser justificados durante a síntese do catalizador, devido aos aumentos de pressão e temperatura o material se compactou aos outros.

5.1.3 Difração de Raios X (DRX)

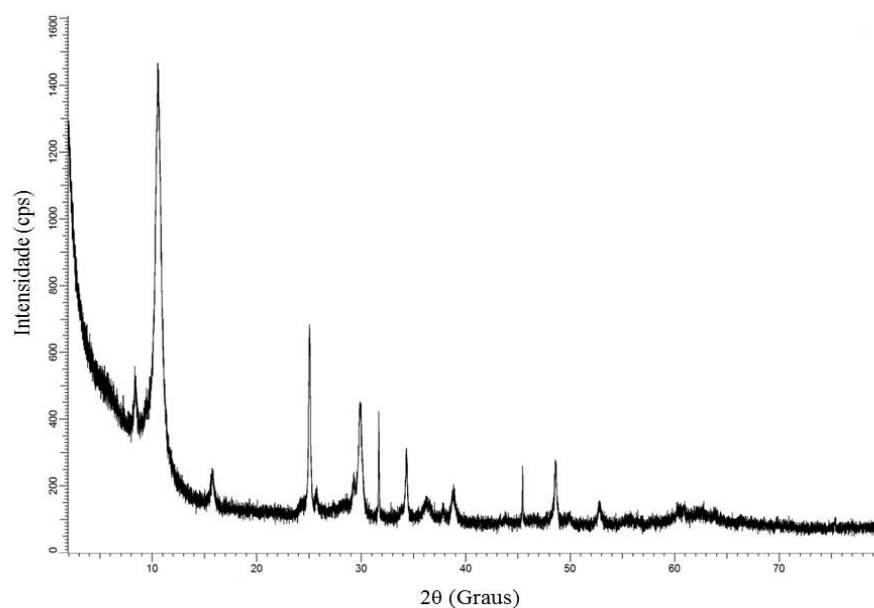
Foi realizada também a caracterização do material por meio da análise de difração de raios-X (DRX).

Nas figuras 8 e 9 pode se ver os resultados obtidos pela DRX para o TiO_2 em sua fase anatase e também para os nanotubos após sua síntese.

Figura 8: Difratoograma do TiO₂ Anatase

Fonte: COSTA et. al., 2006.

Na figura 8 apresenta os resultados de difração de Raios X para o TiO₂ anatase, onde seus planos de difração se encontram em $2\theta = 25, 39, 48, 54, 55, 63, 69$ e 70° . Este mesmo resultado se encontra de acordo com o padrão JCPDS (89-4921), que indica justamente a fase anatase do material. Através destes resultados foi possível verificar também alargamentos, que indica características nanométrica do TiO₂ anatase por meio dos picos de difração (COSTA et. al. 2006).

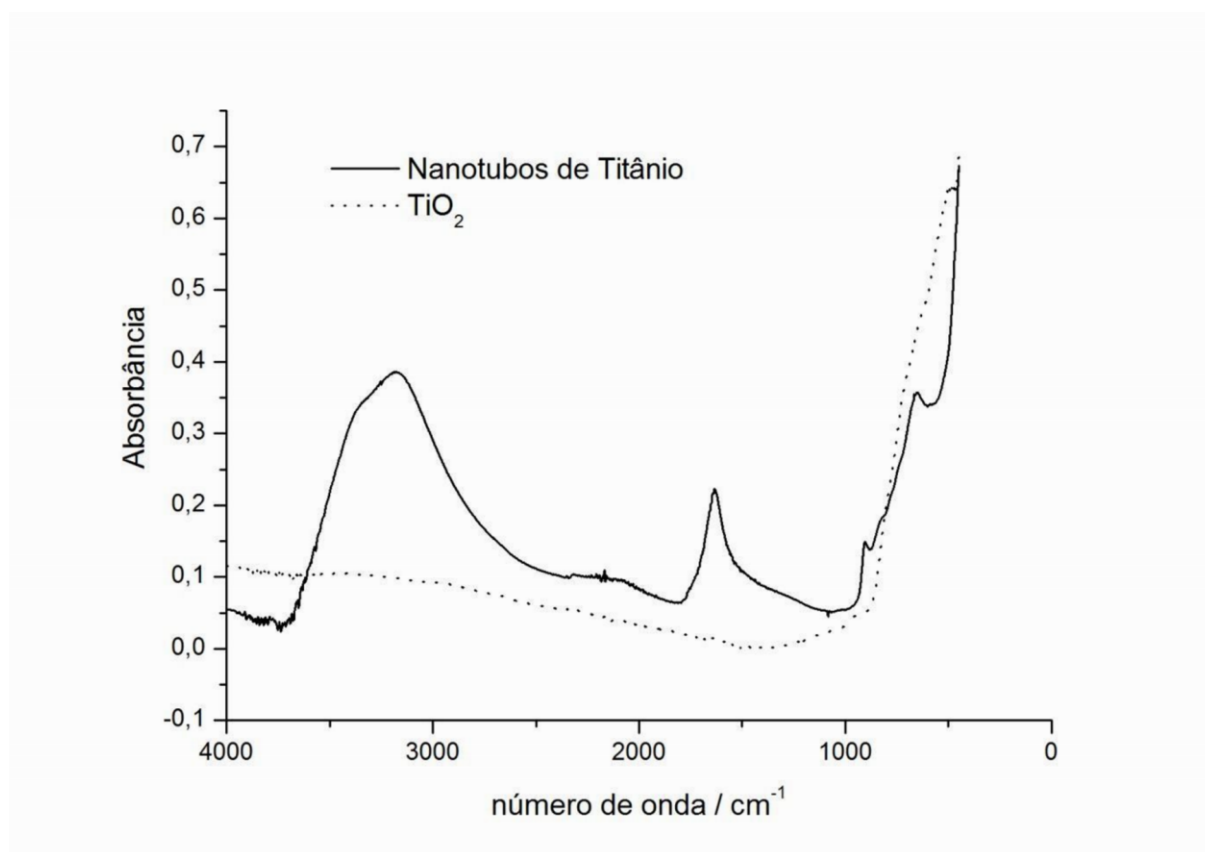
Figura 9: Difratoograma de Raios-X da amostra contendo nanotubos de TiO₂

Na figura 9 os resultados de DRX para os nanotubos de TiO_2 mostraram planos de difração em $2\theta = 25$ e 49° . Conforme imagem podemos ver a presença de um pico em $2\theta = 45^\circ$ que se relaciona com a fase de rutila, outra forma alotrópica do TiO_2 . Quanto a formação dos nanotubos de TiO_2 é devido a composição em que se encontra chamada de titanato $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, que é averiguado a partir dos picos presentes em $2\theta = 10$ e 31° . Fatos estes comprovam a formação do material (KUKOVICZ, 2005; BAVYKIN, 2006).

5.1.4 Infravermelho

Os resultados espectroscópicos de infravermelho para o TiO_2 anatase e para os nanotubos estão esboços na figura a seguir:

Figura 10: Espectro de Infravermelho para TiO_2 anatase e nanotubos de TiO_2



A técnica de infravermelho é de extrema importância para a caracterização de um material. Os espectros de infravermelho apresentam bandas que caracterizam o TiO_2 anatase e também caracterizam os nanotubos de Titânio.

Conforme à figura podemos observar que na região de 3300 cm^{-1} há um estiramento O–H proveniente de água residual e dos sítios Ti–OH presentes na superfície dos nanotubos.

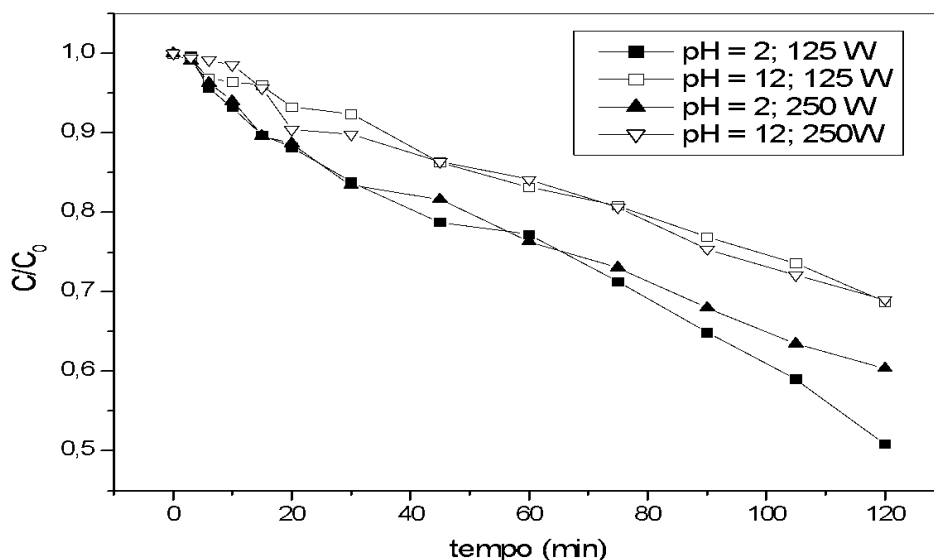
Em 1638 cm^{-1} há uma deformação H–O–H proveniente da água adsorvida no material. O estiramento Ti–O–Ti é observado na região de 914 cm^{-1} como um ombro no espectro, assim como também pode ser observado um ombro na região de $659,06\text{ cm}^{-1}$ que estão relacionados ao estiramento Ti–OH da superfície do material. Já o TiO_2 anatase apresenta um espectro limpo mostrando apenas uma banda de absorção em 500 cm^{-1} que está relacionada ao estiramento Ti–OH (COSTA, 2009).

5.1.5 Atividade Fotocatalítica

A utilização de semicondutores como catalizadores como o TiO_2 no processo de fotodegradação de materiais orgânicos contaminantes tem sido bastante estudado (COSTA, 2009). Por sua vez estudos para a utilização do nanotubo de TiO_2 em processos de fotodegradação tem de pouca forma sido estudada o que diferencia do TiO_2 em sua fase anatase que já possui alguns estudos (BERNARDES et. al., 2011). Por esta justificativa estudos foram realizados utilizando os nanotubos de TiO_2 na degradação do herbicida Diuron, para obtenção dos resultados de capacidade fotocatalítica do material semicondutor. Os resultados obtidos estão presentes a seguir.

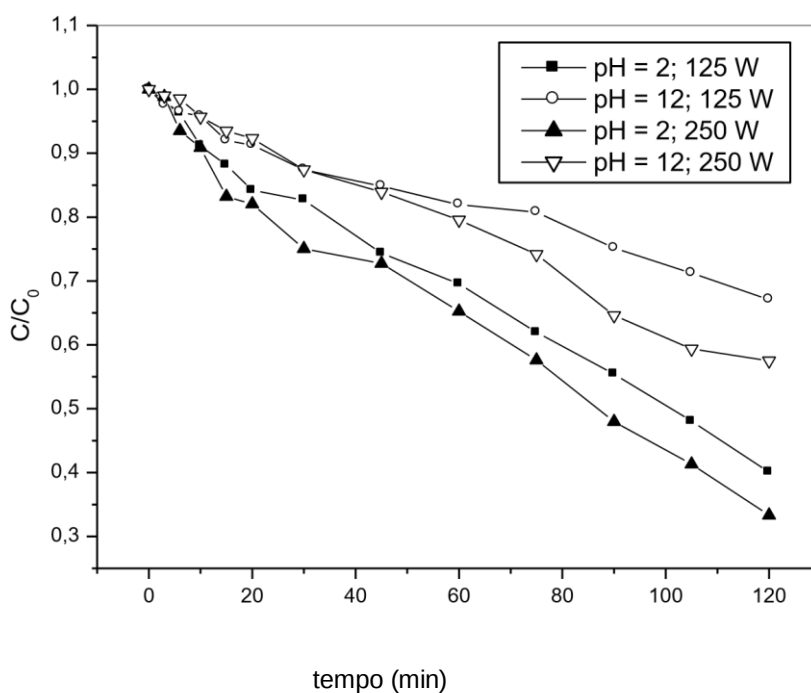
O resultado comportamental da fotodegradação do herbicida Diuron a uma concentração de $10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$, esta concentração foi obtida a partir das diluições do produto e está expresso na figura a seguir.

Figura 11: Curvas de degradação do Diuron. Nanotubos na concentração de 1 g L^{-1} ; pH 2 e 12; potência da lâmpada 125 e 250 W



Na figura 11 foi colocado o catalizador a uma concentração de 1 g L^{-1} aplicado a experimentos utilizando pH 2 e 12 e lâmpadas com potências de 125 e 250 W. Foi verificado que a concentração inicial do herbicida em meio ácido e com a utilização da lâmpada com potência de 125 W teve grande diminuição, chegando a uma concentração de 50% menor. Também foi realizado ensaio trocando a potência da lâmpada, utilizando a de 250 W também em meio a pH ácido, no entanto obteve-se uma redução menor da concentração inicial do herbicida. Nos ensaios com pH alcalino utilizando as lâmpadas de 125 W e 250 W foi possível o averiguar que a redução da concentração do Diuron após 120 minutos de reação foi quase a mesma restando cerca de 70% do contaminante.

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



Foram realizados ensaios com uma concentração maior de 5 g L^{-1} resultados estes comprovados na figura 12.

Neste ensaio foram utilizadas as mesmo padrões, porém com alteração da concentração do nanotubo de TiO_2 , porém os resultado encontrados foram diferentes para todas as tentativas.

Diferente dos demais foi possível observar que em pH ácido e com a lâmpada de 250 W foi obtido o melhor resultado ao final de 120 minutos de reação e restando apenas 30% do contaminante. Utilizando o pH igual a 2 e a lâmpada com potência de 125 W fez com que

restasse 40% do herbicida no meio, o que mostra que houve influência da potência da lâmpada, porém pouco significativa. No ensaio utilizando o pH em básico o resultado melhor obtido foi com a lâmpada de 250 W, no entanto quando analisada comparando a lâmpada de 125 W a diferença de redução da concentração foi de apenas 10%, o que comprova que a lâmpada não teve influência de maneira significativa na degradação do contaminante.

Pelas observações viu-se que em meio ácido com a utilização da lâmpada de 125 W houve maior diminuição da concentração do Diuron, chegando a quase 50%. Já em um novo ensaio mantendo o pH ácido mas usando a lâmpada de 250 W houve menor diminuição da concentração ao final da reação, restando 60% do herbicida.

Já em pH básico e com as diferentes potências das lâmpadas (125 W e 250 W) obtiveram resultados idênticos restando ainda ao final da reação de 120 minutos 70% da concentração do herbicida, mostrando também que a potência da lâmpada não teve uma importância significativa. A análise das concentrações foram realizadas no espectrofotômetro do IFG câmpus inhumas.

6 CONCLUSÕES

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de Raios X (DRX) e de infravermelho utilizadas para caracterização do material sintetizado, apresentou resultados satisfatórios para a formação dos nanotubos de titânio.

Os estudos realizados utilizando os nanotubos de titânio mostrou-se eficiente na fotodegradação do herbicida Diuron, esta técnica pode ser uma alternativa para o tratamento de efluentes, por proporcionar resultados satisfatórios, baixo custo e rapidez de reação, sendo assim capaz de eliminar grande parte do contaminante presente em água. Os resultados obtidos durante os estudos fotocatalíticos envolvendo variações de potencial hidrogenionico, concentração do contaminante e variações de irradiações ultravioletas comprovaram eficiência em tal estudo. Novas formas de caracterização, podem ser estudadas futuramente afim de proporcionar resultados mais específicos para melhor justificar a eliminação do contaminante. Novos trabalhos utilizando está técnica, podem ser realizados aplicando agrotóxicos diferentes, ampliando assim a área de estudo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANA. Agência Nacional de Águas. Disponível em: <<http://www.ana.gov.br/AcoesAdministrativas/CDOC/periodicos.asp>>. Acesso em: Abril de 2015.
- ANVISA, 2011. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 21 de dez. 2012.
- Agrotóxicos**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/monografias/index.htm>>. Acesso em: Fevereiro 2019.
- BARAKAT, M.A. Adsorption and photodegradation of Procion yellow H-EXL dye in textile wastewater over TiO₂ suspension. **Journal of Hydro-environment Research**, n. 5, 2011.
- BAVYKIN, D. V.; FRIEDRICH, J. M.; LAPKIN, A. A.; WALSH, F. C. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1124.
- BERNARDES, A. A.; BULHOSA, M. C. S.; GONÇALVES, F. F.; MONTES D'OCA, M. G.; WOLKE, S. I.; Materiais SiO₂-TiO₂ para a degradação fotocatalítica de Diuron. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 8, 1343-1348, 2011.
- BOLZON, Lucas Bonfim. **Nb₂O₅ como Fotocatalisador para a Degradação de Índigo de Carmina**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2007.
- BOTERO, W. G. Caracterização de Lodo Gerado em Estações de Tratamento de Água: Perspectivas de Aplicação Agrícola. *Quim. Nova*, v. 32, No. 8, p. 2018-2022, 2009.
- CIGANA, C. O Uso de agrotóxicos no Rio Grande do Sul chega quase ao dobro da média nacional. Disponível em: <<http://www.zerohora.clikrbs.com.br>>. Acesso em: Maio de 2019.
- COSTA, Leonardo Lopes. **Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
- COSTA, L. L.; PRADO, A. G. S. J. *Photochem and photob. A. Chem.* **2009** 201, 45.
- FIELD J. A.; REED, R.L.; SAWYER, T.E.; GRIFFITH, S.M.; WIGINGTON, P.J.; 2003. Diuron occurrence and distribution in soil and surface and ground water associated with grass seed production. *J. Environ. Qual.* 32, 171-179.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K.; *Nature (London)* **1972**, 238, 37
- HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69.
- KUNZ, A.; ZAMORA, P. P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
- KUKOVECZ, A.; HODOS, M.; KONYA, Z.; KIRICSI, I. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 411, 445.
- LACERDA, Tiago Moreira de. Avaliação da Atividade Fotocatalítica de Nanotubos de Titânio na Degradação do Herbicida Diuron. Programa de Pós-Graduação stricto sensu em

- Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG (PPG-TPS- IFG) - **Dissertação de Mestrado Profissional**. Goiânia, 2016.
- LIU, Z.; SUBRAMANIA, V.; MISRA, M. Vertically Oriented TiO₂ Nanotube Arrays Grown on Ti Meshes for Flexible Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C*. v 113, p. 14038-14033, 2009.
 - MACAK, J. M.; ZLAMAL, M.; KRYSA, J.; SCHMUKI, P. Self-Organized TiO₂ Nanotube Layers as Highly Efficient Photocatalysts. *Small*. V 3, p. 300-304, 2007a.
 - MACAK, J. M.; TSUCHIYA, H.; GHICOV, A.; YASUDA, K.; HAHN, R.; BAUER, S.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. V 11, p. 3-18, 2007b.
 - NOGUEIRA, M. V., Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista: **Fotocatalisadores a base de dióxido de titânio modificados com nióbio para redução de gás carbônico a metanol**, Araraquara, 24 de fevereiro de 2014.
 - NORTOX. Diuron Nortox. Ficha de informações de uso e segurança do herbicida Diuron. 2017.
 - ORTIZ, F. Um terço dos alimentos consumidos pelos brasileiros está contaminado por agrotóxicos. Disponível em:
<<http://www.noticias.uol.com.br/saude/ultimasnoticias/redacao/2012/05/01/um-terco-dos-alimentos-consumidos-pelos-brasileiros-estacontaminado-por-agrotoxicos.htm>>. Acessado em Fevereiro de 2019.
 - PALMA, D. C.; LOURENCETTI, C. Agrotóxicos em água e alimentos: risco à saúde humana. **Revista Uniara**, v. 14, nº 2, 2011.
 - PLATT, J.; Tigres ameaçados de extinção obrigam medidas extremas. *Scientific American Brasil*, 2014. Disponível em <<http://www2.uol.com.br/sciam/noticias/tigres>>. Acessado em Abril de 2019.
 - SAKTHIVEL, S.; SHANKAR, M. V.; PALANICHAMY, M.; ARABINDOO, B.; BAHNEMANN, D.W.; MURUGESAN, V. 2004 Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst. **Water Research** 38 (13): 3001-3008.
 - SANTOS, M. L.; PYHN, E.G; Idade biológica, comportamento humano e renovação celular. São Paulo: SENAC, 2003.

- SPERLING, E.V.; Considerações sobre a saúde de ambientes aquáticos. *Bio* 1993;2(3):53-6.
- STEFFEN, G.P.K.; STEFFEN, R. B.; Contaminação Do Solo E Da Água Pelo Uso De Agrotóxicos. **Tecnológica**, v. 15, n. 1, p. 15-21, 2011.
- TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. 2005 Treatment of gasolinecontaminated waters by advanced oxidation processes. **Journal Of Hazardous Materials**, 126, 86-90.
- VARGHESE, O. K.; GONG, D. W.; PAULOSE, M.; ONG, K. G.; DICKEY, E. C.; GRIMES, C. A. Extreme Changes in the Electrical Resistance of Titania Nanotubes with Hydrogen Exposure. *Advanced Materials*. V 15, p. 624-627, 2003.
- VINODGOPAL, K.; PELLER, J.; MAKOGON, O.; KAMAT, P. V.; *Wat. Res.* **1998**, 32, 3646.