

MURILO TOMAZINI MUNHOZ MOYA

**ESTUDO DOS CATALISADORES TiO_2 P25 E TiO_2 KRONOS ATIVADOS
POR LUZ SOLAR PARA DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA POR MEIO DE
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

São Paulo
2015

MURILO TOMAZINI MUNHOZ MOYA

**ESTUDO DOS CATALISADORES TiO_2 P25 E TiO_2 KRONOS ATIVADOS
POR LUZ SOLAR PARA DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA POR MEIO DE
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos
Silva Costa Teixeira

São Paulo
2015

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 26 de junho de 2015.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Moya, Murilo Tomazini Munhoz

Estudo dos catalisadores TIO_2 P25 e TIO_2 Kronos ativados por luz solar para degradação de atrazina por meio de fotocatalise heterogênea / M.T.M. Moya. -- São Paulo, 2015.

92 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Pesticidas 2.Catalisadores 3.Fotocatálise 4.Simulador solar I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho especialmente aos meus pais Sérgio e Elizabeth, a meus irmãos Caio e Amanda, a meus amigos e a toda minha família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus pais Sérgio Munhoz Moya e Elizabeth Tomazini Munhoz, sempre por me apoiarem incondicionalmente, pelo amor, pelo carinho, pela paciência e pela minha formação como pessoa e cidadão.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira, pela enorme paciência que teve comigo, além das análises e discussões que colaboraram e muito ao longo do Mestrado para que eu conseguisse concluir este trabalho.

Aos meus irmãos Caio Tomazini Munhoz Moya e Amanda Maria Tomazini Munhoz Moya, simplesmente por fazerem parte da minha vida.

Aos meus tios (a) José Munhoz Moya e Ana Maria Souza Munhoz, além dos seus filhos José Munhoz Moya Júnior, Marcelo Munhoz Moya e Fernando Munhoz Moya, por me acolherem com amizade e carinho durante a minha estadia em São Paulo.

Ao meu amor Ana Maria Nievas, por sempre estar ao meu lado em todos os momentos.

Aos meus amigos do CESQ-LSCP, Katia, Christiane, Arlen, Marcela, Carol, Andressa, Bruno, Álvaro, Leandro, José Otavio e Fernando que me acompanharam ao longo dessa trajetória em nosso laboratório tornando-o um lugar sempre agradável para se trabalhar e a outros colegas que vêm e vão deixando sempre sua contribuição.

Aos funcionários Rodrigo, Joel, Fernando, Valquíria, Alexandre, Antonio, Carminha, Elisete, Graça, Terezinha, Silvia entre outros, pela ajuda prestada.

Ao Centro de Engenharia de Sistemas Químicos (CESQ/PQI-EPUSP), pela infraestrutura e aos técnicos Rodrigo Ramos e Joel Mendes.

Ao Grupo de Pesquisa em Química Ambiental (GPQA/IQ-USP) e ao Dr. Thiago Hower, pela colaboração com a análise de reflectância difusa.

Ao Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol/PMT-EPUSP) e a Valquiria Justo, pelo auxílio prestado com as análises de BET e DRX .

A Syngenta, pelo fornecimento de amostras de atrazina.

A Evonick Degussa GmbH (Brasil) e a Kronos Titan GmbH (Alemanha), pelo fornecimento das amostras de catalisadores.

À CAPES, pela concessão da bolsa durante a minha pesquisa.

A todos que direta e indiretamente contribuíram para execução deste trabalho.

Eu perdi mais de 9000 cestas em minha carreira. Eu perdi quase 300 jogos. Em 26 ocasiões me foi confiada a jogada final e eu perdi. Eu falhei e falhei repetidamente mais de uma vez na minha vida e foi justamente por isso que eu venci.
(Michael Jordan)

RESUMO

A atrazina (ATZ) é um herbicida utilizado em larga escala no Brasil de forma intensiva em culturas de cana-de-açúcar, milho e sorgo. A ATZ possui caráter persistente e recalcitrante, de forma que os tratamentos convencionais de efluentes não são capazes de removê-lo. Nesse contexto, os processos oxidativos avançados, como a fotocatalise heterogênea, têm se mostrado eficientes para remoção deste poluente. Este trabalho tem por objetivo avaliar o desempenho dos fotocatalisadores TiO_2 P25 e C- TiO_2 Kronos vlp 7000 modificado com carbono para a degradação do pesticida atrazina em solução aquosa, utilizando um reator fotoquímico com coletor parabólico composto irradiado por um simulador solar. Os catalisadores TiO_2 P25 e C- TiO_2 Kronos foram caracterizados por meio de difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, área superficial específica BET e análise de reflectância difusa. As concentrações de TiO_2 P25 e C- TiO_2 Kronos empregadas foram 500 e 100 mg L^{-1} , respectivamente. Os resultados obtidos mostraram significativa remoção de ATZ ao final de 120 minutos (100; 98; 98; 93; 86% para concentrações iniciais de ATZ de 1; 5; 10; 20 e 30 mg L^{-1} , respectivamente) com emprego do catalisador TiO_2 P25. No entanto, as análises de carbono orgânico total (COT) indicaram que não houve mineralização significativa da ATZ, com valores inferiores a 20% com o uso do TiO_2 P25. Para o catalisador C- TiO_2 Kronos não se obteve remoção importante da ATZ ao final de 120 minutos de experimento, quando comparado com o TiO_2 P25. Neste caso, o catalisador C- TiO_2 Kronos permitiu obter remoções do pesticida de 37; 35; 38; 39 e 45%, aproximadamente, para as concentrações iniciais de ATZ de 1; 5; 10; 20 e 30 mg L^{-1} , respectivamente. Apesar disso, o catalisador C- TiO_2 Kronos apresentou melhor desempenho em mineralizar a ATZ a CO_2 e H_2O em relação ao proporcionado pelo TiO_2 P25, com aproximadamente 38% de mineralização. O modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH) constitui uma aproximação adequada para a cinética de degradação da atrazina para ambos os catalisadores estudados, com valores de K_r e K_{ads} iguais a 1,54 $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ e 15,47 L mg^{-1} , respectivamente, para o catalisador TiO_2 P25 e de 1,34 $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ e 132,95 L mg^{-1} , respectivamente para o catalisador C- TiO_2 Kronos vlp 7000.

Palavras-chave: C-TiO₂ Kronos. TiO₂ P25. Fotocatálise Heterogênea. Simulador Solar. Atrazina (ATZ).

ABSTRACT

Atrazine (ATZ) is a widely used herbicide in Brazil, where it is intensively applied in sugarcane, corn and sorghum cultivations. However, conventional wastewater treatments are not able to remove ATZ due to its persistent and recalcitrant properties. Advanced oxidation processes, such as heterogeneous photocatalysis, have been proved effective for the removal of this pollutant. This study aims to evaluate the performance of TiO₂ P25 and carbon-modified TiO₂ Kronos vlp 7000 photocatalysts in the degradation of ATZ in aqueous systems using a tubular photochemical reactor equipped with a compound parabolic collector (CPC) irradiated by simulated solar light. Catalysts TiO₂ P25 and C-TiO₂ Kronos were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, BET analysis and diffuse reflectance analysis. The concentrations of TiO₂ P25 and C-TiO₂ Kronos were 500 and 100 mg L⁻¹, respectively. For TiO₂ P25, the results showed significant ATZ removals after 120 minutes of irradiation (100; 98; 98; 93; 86% for initial ATZ concentrations of 1; 5; 10; 20, and 30 mg L⁻¹, respectively). In contrast, the total organic carbon (TOC) analyses indicated that no significant ATZ mineralization occurred, with values lower than 20% for TiO₂ P25. In comparison with TiO₂ P25, C-TiO₂ was not able to completely remove ATZ at the end of 120 minutes of irradiation. In this case, pesticide removals of about 37; 35; 38; 39 and 45% were obtained for initial ATZ concentrations of 1; 5; 10; 20, and 30 mg L⁻¹, respectively. Nevertheless, C-TiO₂ Kronos showed better performance for ATZ mineralization to CO₂ and H₂O in comparison with TiO₂ P25, with approximately 38% total carbon organic removal. The Langmuir-Hinshelwood (LH) model was shown to be an appropriate approximation for the degradation kinetics of atrazine for both catalysts, with values of K_r and K_{ads} equal to 1.54 mg L⁻¹ min⁻¹ and 15.47 mg L⁻¹, respectively, for the P25 TiO₂ and 1.34 mg L⁻¹ min⁻¹ and 132.95 mg L⁻¹, respectively, for C-TiO₂ Kronos vlp 7000.

Keywords: C-TiO₂ Kronos. TiO₂ P25. Heterogeneous Photocatalysis. Solar Simulator. Atrazine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural da atrazina.	22
Figura 2: Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador TiO ₂ . (Adaptado de SURI <i>et al.</i> , 1993).	30
Figura 3: Espectro de radiação da luz artificial e solar, comparando o espectro de absorção entre o C-TiO ₂ Kronos vlp 7000 com o TiO ₂ Kronos vlp 7050. (Adaptado de http://www.nl-ind.com/khome.nsf/KRONOS%20vlp%20-%20Cleaning%20with%20light.pdf).	35
Figura 4a: Esquema simplificado do equipamento experimental. 1 - pH-metro; 2 - medidor de oxigênio dissolvido; 3 - cilindro de oxigênio com 99,8 % de pureza; 4 - tanque de recirculação; 5 - válvula de descarga; 6 - reator tubular com coletor CPC; 7 – bomba centrífuga; 8 - válvula agulha; 9 - rotâmetro; 10 - lâmpada do simulador e 11 - acionamento da lâmpada.	40
Figura 4b: Reator CPC irradiado pelo simulador solar.	40
Figura 5: Espectro de emissão da lâmpada de arco xenônio. Irradiância medida na superfície do reator, para duas lâmpadas de arco de xenônio.	41
Figura 6: Padrões de difração de raios X dos catalisadores TiO ₂ P25 e C-TiO ₂ Kronos vlp 7000. ● fase cristalina anatase. ◆ fase cristalina rutilo.	50
Figura 7: Isoterma de adsorção de N ₂ para o catalisador TiO ₂ P25.	52
Figura 8: Isoterma de adsorção de N ₂ para o catalisador C-TiO ₂ Kronos vlp 7000.	53
Figura 9: Obtenção da energia de <i>band gap</i> por análise de reflectância difusa utilizando o método de Kubelka-Munk para o catalisador C-TiO ₂ Kronos vlp 7000.	54
Figura 10: Obtenção da energia de <i>band gap</i> por análise de reflectância difusa utilizando o método de Kubelka-Munk para o catalisador TiO ₂ P25.	55
Figura 11: Comparação da reflectância (%) para os catalisadores TiO ₂ P25 e C-TiO ₂ Kronos vlp 7000 obtidos por análise de reflectância difusa sem a utilização do método de Kubelka-Munk.	55
Figura 12: Espectros de infravermelho do C-TiO ₂ Kronos vlp 7000 (A) e TiO ₂ P25 (B).	56
Figura 13: Espectro de absorção UV-VIS da atrazina em solução aquosa a diferentes pH.	57
Figura 14: Método de estimativa do pKa da atrazina em solução aquosa.	58
Figura 15: Espectro de absorção molar da atrazina a diferentes pH.	59

Figura 16: Espectro de emissão do simulador solar.....	60
Figura 17: Comparação entre os diferentes espectros de emissão.	61
Figura 18: Evolução da concentração de Fe(II) na solução actinométrica em função do tempo de irradiação para os ensaios 1 (a) e 2 (b).	62
Figura 19: Resultados dos experimentos de hidrólise para a atrazina.	63
Figura 20: Resultado do experimento de adsorção de ATZ para o catalisador TiO ₂ P25.	64
Figura 21: Resultado do experimento de adsorção de ATZ para o catalisador C-TiO ₂ Kronos.	64
Figura 22: Evolução da concentração média da ATZ no experimento de fotólise.	65
Figura 23: Influência da concentração do catalisador C-TiO ₂ Kronos vlp 7000 na degradação da atrazina.	66
Figura 24: Influência da concentração do catalisador TiO ₂ P25 na degradação da atrazina.	67
Figura 25: Evolução do carbono orgânico total nos experimentos de degradação de atrazina realizados com os catalisador TiO ₂ P25 e C-TiO ₂ Kronos vlp 7000.	69
Figura 26: Resultados dos experimentos de degradação de atrazina a diferentes concentrações iniciais para o catalisador TiO ₂ P25.	70
Figura 27: Taxa inicial de degradação (r ₀) em função da concentração inicial de ATZ. Condições experimentais: [TiO ₂ P25] = 500 mg L ⁻¹ ; pH = 6; 25°C.	71
Figura 28: Determinação dos parâmetros K _r e K _{ads} do modelo Langmuir-Hinshelwood (LH) para o fotocatalisador TiO ₂ P25.	72
Figura 29: Exemplo de cromatograma obtido nos estudos de degradação de atrazina para o catalisador TiO ₂ P25.	73
Figura 30: Espectro de massas para o composto 2-cloro-4-metiletanolamino-6-isopropilamino-S-triazina.	73
Figura 31: Espectro de massas para o composto 2-cloro-4-etilamino-6-amino-S-triazina.	73
Figura 32: Espectro de massas para o composto 2-hidróxi-4-acetamino-6-isopropilamino-S-triazina.	74
Figura 33: Fórmulas estruturais dos produtos de degradação da atrazina: (a) 2-cloro-4-metiletanolamino-6-isopropilamino-S-triazina; (b) 2-hidróxi-4-acetamino-6-isopropilamino-S-triazina; e (c) 2-cloro-4-etilamino-6-amino-S-triazina.	74

Figura 34: Resultados das medidas de COT para os experimentos de degradação de ATZ a diferentes concentrações iniciais usando o catalisador TiO ₂ P25.	75
Figura 35: Resultados dos experimentos de degradação de atrazina a diferentes concentrações iniciais para o catalisador C-TiO ₂ Kronos vlp 7000.	76
Figura 36: Taxa inicial de degradação (r ₀) em função da concentração inicial de ATZ. Condições experimentais: [C-TiO ₂ Kronos vlp 7000] = 100 mg L ⁻¹ ; pH = 7; 25°C.	77
Figura 37: Determinação dos parâmetros K _r e K _{ads} do modelo Langmuir-Hinshelwood (LH) para o fotocatalisador C-TiO ₂ Kronos vlp 7000.	78
Figura 38: Espectro de massas para os compostos 2-hidróxi-4-amino-6-(1-metil-1-etanol)-amino-S-triazina e 2-hidróxi-4-acetamino-6-isopropilamino-S-triazina. .	79
Figura 39: Fórmulas estruturais dos produtos de degradação da atrazina: (a) 2-hidróxi-4-amino-6-(1-metil-1-etanol)-amino-S-triazina; (b) 2-hidróxi-4-acetamino-6-isopropilamino-S-triazina.	80
Figura 40: Resultados das medidas de COT para os experimentos de degradação de ATZ a diferentes concentrações iniciais usando o catalisador C-TiO ₂ Kronos vlp 7000.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais trabalhos encontrados na literatura com relação à ocorrência e concentrações de atrazina no meio ambiente.	26
Tabela 2: Potencial-padrão de redução de algumas espécies químicas.	28
Tabela 3: Diferentes tipos de processos oxidativos avançados.	29
Tabela 4: Diferença nas propriedades físicas para os catalisadores da linha Kronos e Degussa.	35
Tabela 5: Principais trabalhos utilizando POA na degradação de pesticidas com atrazina.	37
Tabela 6: Principais parâmetros morfológicos dos catalisadores P25 e Kronos.	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATZ	Atrazina
BC	Banda de Condução
BET	Área Superficial Específica
BV	Banda de Valência
COT	Carbono Orgânico Total
CI	Carbono Inorgânico
CO	Carbono Orgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPC	Coletor Parabólico Composto
DRX	Difração de raios X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	Environmental Protection Agency (EUA)
FWHM	Largura do pico de difração a meia altura
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IV	Espectroscopia na Região do Infravermelho
MS	Ministério da Saúde
OD	Oxigênio Dissolvido
POA	Processos Oxidativos Avançados
SINDAG	Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola
UFLC	Ultra-fast liquid chromatography
UV	Ultravioleta
UVA	Ultravioleta A
Vis	Visível
VMP	Valor Máximo Permitido

LISTA DE SÍMBOLOS

b	Alargamento instrumental	-
B_{hkl}	Largura do pico a meia altura	-
C_{ATZ}	Concentração de atrazina	mg L ⁻¹
D_{hkl}	Tamanho de cristalito	Å
$F_{(R \infty)}$	Reflectância da amostra	-
k	Constante de absorção	-
K_a	Constante de equilíbrio ácido-base	-
K_{ads}	Constante de adsorção da ATZ nas partículas de TiO ₂	L mg ⁻¹
K_r	Constante do modelo Langmuir-Hinshelwood (LH)	mg L ⁻¹ min ⁻¹
R_∞	Coefficiente de reflexão	-
s	Coefficiente de espalhamento	-

símbolos gregos

β_{hkl}	alargamento devido ao tamanho do cristalito	-
ε	Coefficiente de absorção molar	L mol ⁻¹ cm ⁻¹
λ	Comprimento de onda	nm
θ	Ângulo	-

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	20
2 OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DA ATRAZINA	21
3.2 CONTAMINAÇÃO DE MATRIZES HÍDRICAS POR PESTICIDAS	23
3.3 LEGISLAÇÃO E OCORRÊNCIA DA ATRAZINA	24
3.4 EFEITO DA ATRAZINA EM SERES VIVOS E NO MEIO AMBIENTE	26
3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)	28
3.6 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	29
3.6.1 Influência de compostos inorgânicos	31
3.6.2 Efeito da temperatura na reação	31
3.6.3 Concentração do fotocatalisador	32
3.6.4 Concentração inicial do poluente orgânico	32
3.6.5 Energia radiante incidente e comprimento de onda	33
3.6.6 Concentração de oxigênio dissolvido	33
3.6.7 pH	33
3.7 FOTOCATALISADOR TiO ₂	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 REAGENTES E FOTOCATALISADORES	38
4.2 DETERMINAÇÃO DO VALOR DE pKa DA ATRAZINA	38
4.3 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO MOLAR DA ATRAZINA (ϵ)	39
4.4 PROCEDIMENTOS	39
4.4.1 Reator fotoquímico com coletor CPC	39

4.4.2 Simulador solar	41
4.5 ENSAIOS DE CONTROLE	41
4.5.1 Ensaio de hidrólise.....	41
4.5.2 Ensaio de adsorção	42
4.5.3 Ensaio de fotólise.....	42
4.6 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE	43
4.7 ENSAIO DE ACTINOMETRIA.....	44
4.8 MEDIDAS E ANÁLISES.....	45
4.8.1 pH.....	45
4.8.2 Temperatura	45
4.8.3 Oxigênio dissolvido (OD)	45
4.8.4 Espectrorradiômetro UV-visível.....	45
4.8.5 Carbono orgânico total (COT)	46
4.8.6 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....	46
4.8.7 Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas (LC-MS).....	46
4.8.8 Análise de reflectância difusa.....	47
4.8.9 Análise de difração de raios X (DRX).....	48
4.8.10 Determinação da área superficial específica BET	48
4.8.11 Análise de infravermelho (IV).....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES TiO ₂ (P25) e C-TiO ₂ (Kronos vlp 7000)	50
5.1.1 Difração de raios X	50
5.1.2 Área superficial específica BET	51
5.1.3 Energia de <i>band gap</i>	54
5.1.4 Espectro de infravermelho	56
5.2 DETERMINAÇÃO DO pKa DA ATRAZINA	57

5.3 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO MOLAR (ϵ) da ATRAZINA	58
5.4 AJUSTE DO SIMULADOR SOLAR.....	59
5.5 CARACTERIZAÇÃO ACTINOMÉTRICA DO REATOR.....	61
5.6 ENSAIOS DE CONTROLE	62
5.6.1 Ensaio de hidrólise.....	62
5.6.2 Ensaio de adsorção da atrazina nos fotocatalisadores.....	63
5.6.3 Ensaio de fotólise.....	65
5.7 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DOS CATALISADORES TiO ₂ P25 DEGUSSA e C-TiO ₂ KRONOS vlp 7000 NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA	66
5.8 ESTUDO CINÉTICO	69
5.8.1 Fotocatálise heterogênea da atrazina com o uso do catalisador TiO ₂ P25.....	69
5.8.2 Fotocatálise heterogênea da atrazina com o uso do catalisador C-TiO ₂ Kronos vlp 7000.....	75
6. CONCLUSÕES	81
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais há uma crescente preocupação com o monitoramento da qualidade ambiental, notadamente com relação à contaminação da matriz hídrica pelos macropoluentes e micropoluentes orgânicos. Normalmente estes podem ser introduzidos no meio ambiente com o descarte de resíduos oriundos das atividades industriais, tais como na fabricação de agrotóxicos. Além disso, a aplicação incorreta de fertilizantes e pesticidas no meio ambiente vem ganhando importância no cenário atual com relevância na contaminação dos recursos hídricos.

Os poluentes orgânicos de caráter não biodegradável, recalcitrantes e refratários, dissolvidos em águas, podem ser ingeridos pelos seres humanos através do consumo da água e da fauna aquática. Tais compostos orgânicos têm ação prejudicial à saúde dos seres humanos, sendo muitos destes compostos cancerígenos, mutagênicos e perturbadores endócrinos (GULYAS, 1997).

Neste sentido, estudos para o monitoramento e quantificação das concentrações de pesticidas nos sistemas aquáticos superficiais e subterrâneos têm sido realizados durante as últimas décadas. Os países europeus e os EUA possuem uma legislação bastante restritiva no tocante ao limite de concentração de pesticidas em fontes de água para consumo, principalmente com relação às águas subterrâneas (D'ARCHIVIO *et al.*, 2007).

Dentre os pesticidas mais utilizados no mundo está a classe dos herbicidas triazínicos, que estão na lista de poluentes químicos que precisam ser monitorados devido à sua toxicidade, persistência e acúmulo no meio ambiente (ZHAO *et al.*, 2008).

As classes de pesticidas mais utilizados na agricultura brasileira são as dos herbicidas (59%), inseticidas (19%) e fungicidas (12%). Dos herbicidas utilizados no Brasil, 39% têm como ingrediente ativo a atrazina em suas formulações. De acordo com o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG, 2010), foram utilizados mais de 168 mil toneladas de atrazina nos campos brasileiros em 2009, o que representa mais de 5 kg de atrazina pura por hectare.

Segundo PIMENTEL *et al.* (1986) a quantidade de pesticidas que realmente atinge a praga ou patógeno é extremamente pequena, menos que 1% do total aplicado, o que significa que 99% ou mais da aplicação têm potencial para se mover em diferentes compartimentos ambientais, tais como o solo, águas residuais e subterrâneas.

O pesticida atrazina (ATZ) apresenta risco significativo ao ambiente aquático sendo incluído na lista de poluentes prioritários na União Europeia (UNIÃO EUROPEIA, 2001). Na Alemanha, por exemplo, seu uso está proibido desde 1991. Entretanto, nos Estados Unidos da América (EUA), Brasil e Argentina, é um dos herbicidas mais utilizados em plantações de grãos. De acordo com TRAGHETTA *et al.* (1996), na década de 1990, nos EUA e Europa, a concentração de atrazina atingiu níveis superiores aos permitidos em águas superficiais (3,0 e 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ nos EUA e na Europa, respectivamente) e foi identificada também em aquíferos. No Brasil, há uma grande dificuldade em se obter dados desta natureza.

De acordo com DOMÈNECH *et al.* (2001) os processos oxidativos avançados (POA) são especialmente úteis para degradação contaminantes resistentes à biodegradação, como a atrazina, tanto como pré-tratamento antes de tratamento biológico, como pós-tratamento de efluentes aquosos antes do descarte nos corpos receptores. O que explica a eficiência destas técnicas é a velocidade de oxidação devido à presença de radicais hidroxila, que possuem capacidade de degradar ampla gama de moléculas orgânicas e reagir de 10^6 a 10^{12} mais rapidamente que outros oxidantes, como o ozônio (DOMÈNECH *et al.*, 2001). Além disso, esses radicais podem levar à mineralização parcial ou total de diversos compostos a CO_2 e H_2O .

Dentre os POA destaca-se a fotocatalise heterogênea por apresentar como principais vantagens: amplo espectro de compostos orgânicos que podem ser mineralizados; a possibilidade de reutilização do fotocatalisador; e a radiação solar pode ser empregada como fonte de luz para ativar o catalisador (SURI *et al.*, 1993). Esse processo envolve uma reação redox induzida pela radiação na superfície de semicondutores minerais (catalisadores) como, por exemplo, TiO_2 , CdS , ZnO , WO_3 , ZnS , BiO_3 e Fe_2O_3 . Há pesquisas que relatam o potencial da utilização da radiação solar no processo fotocatalítico para

degradação de poluentes. Segundo BAHNEMANN *et al.* (1991), em princípio somente 5% da radiação solar que alcançam a superfície da Terra poderia ser utilizados quando o TiO_2 é empregado como catalisador.

A proposta deste trabalho foi avaliar o desempenho dos catalisadores TiO_2 P25 Degussa e C- TiO_2 Kronos vlp 7000 modificado com carbono, mediante a utilização de uma fonte de emissão da radiação no UV-visível que simula o espectro de emissão solar para degradar o pesticida atrazina (ATZ). A escolha de uma fonte de emissão no UV-visível fez-se necessária, já que o catalisador modificado com carbono C- TiO_2 absorve radiação na faixa do visível, enquanto que o TiO_2 P25 absorve em grande parte na região do UV. A degradação foi realizada através da fotocatalise heterogênea, as soluções aquosas foram caracterizadas antes e após o tratamento fotocatalítico da atrazina com relação às variações das concentrações do pesticida e de carbono orgânico total (COT), a fim de analisar e avaliar a eficiência dos catalisadores em estudo.

1.1 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação apresenta-se dividida em seis capítulos. A introdução trata de alguns aspectos relevantes ao tema abordado e os objetivos são descritos na sequência. Na revisão bibliográfica são apresentadas as principais propriedades físicas e químicas dos catalisadores TiO_2 (P25) e C- TiO_2 (Kronos), além de se abordarem os fundamentos dos processos oxidativos avançados (POA) e da fotocatalise heterogênea. Além disso, este capítulo aborda ainda a frequência e recorrência com que a atrazina é detectada em rios e/ou águas subterrâneas e os prejuízos que podem ser causados ao meio ambiente.

Nos materiais e métodos são detalhados os procedimentos e métodos experimentais, bem como os equipamentos empregados no trabalho. Em resultados e discussões estão descritos e discutidos os resultados e análises obtidas ao longo dos experimentos. Seguem-se as principais conclusões do trabalho e algumas sugestões para sua continuidade futura.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO

O objetivo desse trabalho foi avaliar o desempenho dos fotocatalisadores TiO_2 (Degussa P25) e C- TiO_2 (Kronos vlp 7000) modificado com carbono, para a degradação do pesticida atrazina em solução aquosa, utilizando um reator fotoquímico com coletores parabólicos compostos irradiado por um simulador solar.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar a atividade fotocatalítica dos catalisadores TiO_2 (P25-Degussa) e C- TiO_2 (Kronos vlp 7000), ambos em suspensão aquosa;
- Estudar o efeito da concentração dos catalisadores sobre a degradação de atrazina;
- Investigar os possíveis compostos intermediários e ou finais gerados provenientes da degradação da atrazina para os dois catalisadores utilizados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DA ATRAZINA

As propriedades das triazinas, grupo do qual a atrazina faz parte, foram descobertas em 1952, com estudos realizados no crescimento seletivo de plantas (JAVARONI *et al.*, 1999). Esses compostos foram introduzidos como herbicidas em 1954, sendo que o primeiro produto estudado foi a clorazina, usada na destruição da vegetação que crescia nos cultivos de algodão, tomate, cebola e batata. Posteriormente, foram introduzidas outras triazinas como a simazina, atrazina, terbutilazina, propazina e prometrona.

De acordo com SANLAVILLE *et al.* (1996), os herbicidas triazínicos estão entre os pesticidas mais usados no mundo e a atrazina é o principal composto desta família. Segundo ACKERMAN (2007), a atrazina foi proibida na Itália e Alemanha no ano de 1991 e, ainda, de acordo com LOOS e NIESSNER (1999), a atrazina e seus produtos de degradação ainda são detectados nas águas desses países.

O herbicida atrazina com denominação IUPAC 6-cloro-*N*-etil-*N'*-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina, tem sua estrutura química representada na Figura 1. A ATZ é um dos herbicidas mais utilizados no mundo principalmente nos países produtores de grãos, como Argentina, Estados Unidos e Brasil. Seu mecanismo de ação se dá pela inibição da fotossíntese (RODRIGUES e ALMEIDA, 1995). Este herbicida é classificado com sistêmico, seletivo e utilizado no controle pré- e pós-emergente de ervas de folhas largas, principalmente nas culturas de milho, cana-de-açúcar e soja (OCHI, 2006; JAVARONI *et al.*, 1999).

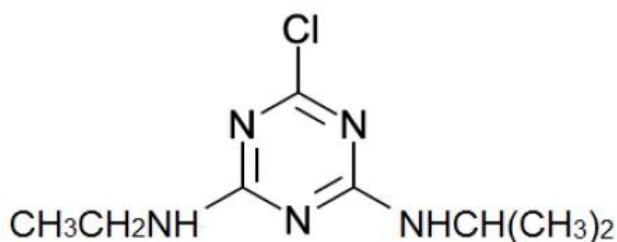


Figura 1: Fórmula estrutural da atrazina.

A atrazina consiste em um sólido branco que apresenta ponto de ebulição entre 171-174 °C, solubilidade em água igual a 33 mg L⁻¹ a 25 °C. O pKa referente à protonação do nitrogênio no anel aromático é igual a 1,68. Quanto à toxicidade, o valor LD50 = 1750 mg kg⁻¹ para camundongos e 3080 mg kg⁻¹ para ratos são mencionados (DEAN *et al.*, 1996); o parâmetro LD50 corresponde à quantidade da substância necessária para provocar efeito letal a 50% da população envolvida no estudo dentro das condições utilizadas (BARBOSA, 2004). Sendo assim, Esse composto pertence à classe toxicológica III e de acordo com a classificação ambiental é considerado muito perigoso.

A principal ação dos herbicidas do grupo das triazinas é associada à presença de cloro na posição 2 do anel heterocíclico que também determina seu nome comercial com a terminação (-azina). No Brasil existem cerca de vinte formulações comerciais registradas com o ingrediente ativo atrazina (VASCONCELOS, 2007).

Segundo EGLER (2002) a molécula da atrazina possui tempo de meia-vida de mineralização, no solo, que varia de 4 a 57 anos e em água superficiais de um ano. Além disso, este pesticida em condições de baixa temperatura se torna bastante estável, e tem um baixo potencial de adsorção, o que lhe permite movimentar-se rapidamente através do solo. No meio ambiente a atrazina pode ser degradada e os compostos provenientes dessa degradação podem ser até mesmo mais tóxicos do que o próprio pesticida (BARREIRO, 2005). Alguns desses compostos, de acordo com GRAYMORE *et al.* (2001) são: didealquilatrazina, hidroxiatrazina, dietilhidroxiatrazina, desisopropilhidroxiatrazina, didealquilhidroxiatrazina, sendo que os principais produtos de degradação, segundo (BARREIRO, 2005), são desetilatrazina (DEA) e desisopropilatrazina (DIA). Sabe-se que a molécula de ATZ é formada por um anel aromático heterocíclico clorado e N-alkilado e não é facilmente biodegradada. O anel heterocíclico (Figura 1) explica a estabilidade destes compostos.

Dessa forma, diante do contexto acima apresentado, a atrazina se tornou um pesticida de grande interesse ambiental por possuir uma baixa biodegradabilidade e alto potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Segundo DOMBECK *et al.* (2004), estes herbicidas são relativamente persistentes no ambiente e encontrados frequentemente em fontes de água potável. Por esses motivos a atrazina foi selecionada como contaminante-modelo neste trabalho.

3.2 CONTAMINAÇÃO DE MATRIZES HÍDRICAS POR PESTICIDAS

Apesar do aumento da produtividade agrícola e diminuição de custos com a utilização dos agrotóxicos, esses produtos químicos e seus metabólitos

podem colocar em risco o ambiente e a saúde humana (HAPEMAN *et al.*, 2003). Esses produtos têm sido encontrados como poluentes de águas subterrâneas (FAVA *et al.*, 2005) e superficiais (GAYNOR *et al.*, 1992), em solos (CRAVEN e HOY, 2005) e na atmosfera (DUYZER, 2003).

Segundo WINTERLIN *et al.* (1989) *apud* UETA *et al.* (2007), a atrazina é um contaminante potencial da água em virtude de suas características: facilidade de transporte, elevada persistência em solos, hidrólise lenta, baixa pressão de vapor, solubilidade baixa para moderada em água e adsorção moderada em matéria orgânica e argila.

As condições ambientais do local de estudo também influenciam a dinâmica dos pesticidas no ambiente. As características e propriedades do solo ou do sistema aquático são determinantes na dissipação e na possível degradação dos pesticidas (BARCELÓ e HENNION, 1997). O pH do ambiente (solo, água) pode influenciar a degradação dos pesticidas, por exemplo, a degradação de organofosforados e carbamatos é maior em pH>7 (BARCELÓ e HENNION, 1997).

ARMAS *et al.* (2007), em seu estudo sobre a ocorrência de pesticidas nas águas superficiais e nos sedimentos do Rio Corumbataí (São Paulo) e principais afluentes, verificaram que as triazinas foram os herbicidas presentes em níveis mais elevados (ametrina > atrazina > simazina), o que era previsível em virtude de sua mobilidade, persistência, solubilidade em água e adsorção relativamente pequena ao solo, que favorecem o seu transporte via escoamento superficial, lixiviação e deposição atmosférica, além do seu amplo uso.

3.3 LEGISLAÇÃO E OCORRÊNCIA DA ATRAZINA

A Portaria MS nº 518, de 25 de março de 2004, em seu Artigo 14, determina que a água potável apresente conformidade com os limites de substâncias químicas que representam risco à saúde. A atrazina apresenta o valor máximo permitido de 2 µg L⁻¹. Assim, de acordo com a atual legislação brasileira de potabilidade de água, Portaria MS nº 518/2004, regulamenta 54

substâncias químicas que representam riscos à saúde humana, dentre as quais cerca de vinte são pesticidas (FERNANDES NETO *et al.*, 2009).

Em relação à Resolução CONAMA nº 357, de 2005 e 2008, do Conselho Nacional do Meio Ambiente, a atrazina também apresenta o valor máximo de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ para águas doces de classe 1.

A atrazina é encontrada em muitos compartimentos ambientais, contaminando solos e reservas de água. Isto levou muitos países da Europa a limitar ou até mesmo proibir seu uso (CHAN e CHU, 2005; SANLAVILLE *et al.*, 1996; ACKERMAN, 2007). De acordo com a EPA (2010), em seu programa de monitoramento para atrazina, considera que valores acima de 3 ppb em água bruta, a longo prazo, são considerados um risco à saúde humana.

Segundo o padrão de potabilidade adotado pela Comunidade Europeia, são estipulados valores mais restritivos que a Portaria 518/04 do MS, de modo a não ultrapassar $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ por pesticida e $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para a soma de todos os pesticidas. No Brasil, são poucos os estudos que investigaram e quantificam a ocorrência de pesticidas como a atrazina em águas superficiais e subterrâneas. A Tabela 1 mostra alguns trabalhos realizados nesse sentido.

Tabela 1: Principais trabalhos encontrados na literatura com relação à ocorrência e concentrações de atrazina no meio ambiente.

Autor	Localização	Concentração Encontrada/Monitoramento
CURINI <i>et al.</i> (2001)	Região da Calábria (Itália)	Monitoraram a presença de dezesseis dos pesticidas mais usados no sul da Itália em dez amostras de água de superfície. A concentração de atrazina detectada foi de 28 $\mu\text{g L}^{-1}$.
CARABIAS e MARTINEZ <i>et al.</i> (2003)	Salamanca e Zamorra (Espanha)	A atrazina foi encontrada em 35% das amostras de águas de superfície e subterrâneas. As concentrações mais elevadas de atrazina (0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$) foram encontradas no rio Gamo, que pertence à bacia de Almar na Espanha.
OCHI <i>et al.</i> (2006)	Itacemópolis-SP (Brasil)	A concentração de atrazina (0,0956 ng L^{-1}) foi detectada na represa Moro Azul, pertencente à microbacia do Ribeirão Cachoeirinha.
HIDELBRANDT <i>et al.</i> (2008)	Rio Duero (Espanha)	A atrazina foi detectada em níveis máximos de 2,46 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água subterrânea e 0,63 mg L^{-1} em águas de superficiais no rio Duero.
HLADIK <i>et al.</i> (2008)	Água de ETA (EUA)	Água potável oriunda de 12 ETA dos EUA foram coletadas entre 2003 e 2004. A atrazina foi o herbicida encontrado com a concentração média mais elevada (77 ng L^{-1}).
ARMAS <i>et al.</i> (2008)	Analândia-SP (Brasil)	As amostras de água coletada na bacia do Rio Corumbataí apresentaram concentração de atrazina em 2,7 $\mu\text{g L}^{-1}$, além de outros pesticidas como a ametrina e simazina.
CERDEIRA <i>et al.</i> (2010)	Região de Ribeirão Preto-SP (Brasil)	Neste trabalho autores coletaram amostras de águas superficiais e subterrâneas pertencentes ao Aquífero Guarani na região de Ribeirão Preto-SP. Quatro amostras de água superficial apresentaram atrazina nas seguintes concentrações: duas com 0,04 e as outras com 0,05 e 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$. Em água subterrânea a amostra continha 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$ de atrazina.
NOGUEIRA <i>et al.</i> (2012)	Campo Verde-MT, Lucas do Rio Verde-MT (Brasil)	A atrazina foi detectada em águas superficiais na concentração de 9,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 18,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ em águas subterrâneas no município de Campo Verde. No município de Lucas do Rio Verde, a concentração detectada foi de 4,92 $\mu\text{g L}^{-1}$ para água superficiais.

3.4 EFEITO DA ATRAZINA EM SERES VIVOS E NO MEIO AMBIENTE

Alguns trabalhos na literatura têm relatado que a presença da atrazina pode alterar certas características dos seres vivos em diversos ecossistemas naturais. Mudanças comportamentais em peixes provocadas pela exposição à atrazina foram observadas por DONG *et al.* (2009). XING *et al.* (2012) observaram que a atrazina causou a degeneração de alguns tipos de células do cerebelo, prejudicando suas atividades fisiológicas causando danos renais e morte. Além disso, TILLIT *et al.* (2010) relataram efeitos neuroendócrinos em

peixes provocados pela exposição à atrazina. Esses impactos também foram relatados por ZUPAN e KALAFATIC (2003), em mexilhões zebra mostrando que esses herbicidas também podem afetar invertebrados. QUARANTA *et al.* (2009) mediram um maior potencial de absorção da atrazina por anfíbios devido a sua permeabilidade cutânea. SHENOY *et al.* (2012) constataram que larvas de *Xenopus laevis* (espécie de sapo) apresentavam alterações na estrutura e no tamanho de sua laringe mesmo expostos a baixas concentrações de atrazina. Para essa espécie a laringe é uma importante estrutura de sinalização para o acasalamento primário, logo este poluente pode influenciar no ciclo embrionário e reprodutivo desses animais. PAULINO *et al.* (2012) mostraram que a atrazina levou a um estresse oxidativo das brânquias de peixes da espécie *Prochilodus lineatus*, provavelmente devido à exposição primária a este poluente pela respiração. Todos esses trabalhos mostraram alguns danos que a atrazina pode provocar devido sua exposição no meio ambiente.

Com relação à saúde humana, resíduos de atrazina podem permanecer estáveis no leite e na água (GARCÍA *et al.*, 2011). Logo, podem ser ingeridos e causar possíveis problemas à saúde humana, dentre os quais efeitos neurológicos e reprodutivos (GILDEN *et al.*, 2010 apud ABASS *et al.*, 2012). MUNGER *et al.* (1997) constataram altas taxas de nascimento de crianças prematuras em Iowa (EUA) em comunidades que consumiam água com altas concentrações de atrazina. Na Bretanha (noroeste da França), CHEVRIER *et al.* (2011) encontraram atrazina em várias amostras de urina de mulheres grávidas, sendo que a maioria dos bebês apresentaram restrição fetal de crescimento e circunferência cefálica reduzida; no entanto, essas anomalias não puderam ser associadas à contaminação ambiental. CRAGIN *et al.* (2011) mostraram que a atrazina pode ter provocado desregulação no ciclo menstrual das mulheres que consumiam água contaminada pelo herbicida, sendo evidenciada sua ação antiestrogênica. HASE *et al.* (2008) relataram que a exposição à atrazina pode levar à redução da qualidade do sêmen. Vários estudos têm mostrado certa relação entre a contaminação por atrazina ou seus produtos de degradação e anomalias pré-natais na população em geral, nascimentos prematuros e/ou abortos espontâneos, interferência no ciclo

menstrual e redução da fertilidade (HASE *et al.*, 2008; CHEVRIER *et al.*, 2011; CRAGIN *et al.*, 2011).

3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Os processos oxidativos avançados são tratamentos químicos e/ou fotoquímicos que podem ser empregados para remoção de toxicidade, purificação ou remediação, desinfecção, controle de odor e tratamento de efluentes. Esses processos baseiam-se na oxidação da maioria dos contaminantes orgânicos a CO₂, água e íons inorgânicos, por meio de reações em que estão envolvidas espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (PIGNATELLO *et al.*, 2006). Para comparação, potenciais-padrão de redução de diferentes espécies são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Potencial-padrão de redução de algumas espécies químicas.

Espécie	Potencial padrão (E°) (V EPH)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: TEIXEIRA e JARDIM, 2004 (adaptado).

Os POA podem ser homogêneos e heterogêneos. Em ambos os sistemas os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) são gerados com ou sem irradiação UV-visível. Entre os principais processos, podem-se citar os que envolvem a utilização de semicondutores na fotocatalise heterogênea, como no caso do dióxido de titânio, óxido de zinco e óxido de alumínio dentre outros (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). O radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) é uma espécie química com tempo de meia-vida muito pequeno, de aproximadamente 10^{-9} s (OPPENLÄNDER, 2003). Possui alto potencial-padrão de redução (2,80 V EPH) e é capaz de

oxidar compostos orgânicos, principalmente via abstração de hidrogênio e adição a insaturações e a anéis aromáticos. A Tabela 3 apresenta alguns POA (PARSONS, 2004; ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Tabela 3: Diferentes tipos de processos oxidativos avançados.

Processos Oxidativos Avançados	
Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$)	Mn^{+2} / ácido oxálico/ O_3
Foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}/\text{UV}$)	Oxidação supercrítica
Fotocatálise ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$)	Ultrassom
Fotólise UV	UV/vácuo
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Oxidação ar úmido
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Radiação ionizante
O_3/UV	Micro-ondas
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$	Plasma pulsado

Fonte: PARSONS, 2004; ANDREOZZI *et al.*, 1999 (adaptado).

3.6 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

De maneira geral, o processo de geração do radical hidroxila no processo da fotocatalise heterogênea consiste na irradiação de um fotocatalisador semicondutor. O semicondutor absorve fótons com energia maior ou igual à energia do *band gap* (quantidade mínima de energia requerida para excitar elétrons do semicondutor). Elétrons do semicondutor são promovidos da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando sítios oxidantes e redutores que catalisam reações químicas, oxidando compostos orgânicos até CO_2 e H_2O e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes (OPPENLÄNDER, 2003), respectivamente. A Figura 2, ilustra o mecanismo para a fotoativação do TiO_2 .

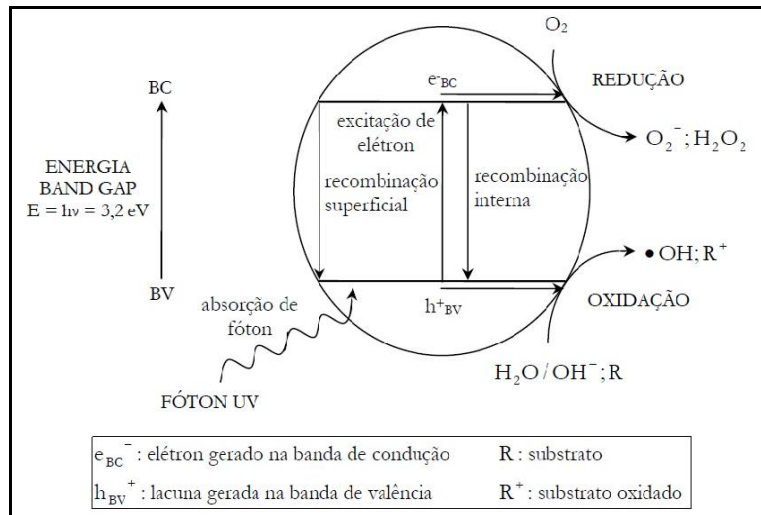


Figura 2: Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador TiO₂. (Adaptado de SURI *et al.*, 1993).

O mecanismo de fotoativação do TiO₂, bem como as principais reações que ocorrem quando uma partícula semicondutora é irradiada, estão resumidos a seguir (TEIXEIRA e JARDIM, 2004):



Além disso, existem algumas teorias para explicar o mecanismo do processo apresentado na Figura 2, como detalhado em PARSONS (2004) e mencionado a seguir:

(i) oxidação direta do substrato na lacuna fotogerada na banda de valência (h_{BV}^+);

(ii) oxidação indireta através do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) gerado pela lacuna na superfície do TiO_2 . Neste caso são várias as possibilidades para a reação entre o substrato e os radicais hidroxila na superfície do catalisador. O radical hidroxila pode atacar uma molécula adjacente adsorvida; pode atacar uma molécula em solução; pode difundir-se pela superfície e posteriormente reagir com o adsorbato ou molécula em solução; e pode, ainda, liberar-se da superfície do semicondutor e migrar para a solução como radical livre. A maioria dos estudos sobre fotocatalise heterogênea com TiO_2 indica o ataque do radical hidroxila sobre o substrato como o primeiro passo no mecanismo oxidativo;

(iii) oxidação envolvendo tanto o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) quanto a lacuna fotogerada (h_{BV}^+). Esta possibilidade é descrita por (RICHARD *et al.*, 1995) *apud* ZIOLLI e JARDIM (1998).

(iv) oxidação envolvendo outras espécies reativas de oxigênio, como o ânion-radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (ZIOLLI e JARDIM, 1998).

3.6.1 Influência de compostos inorgânicos

De acordo com ABDULLAH *et al.* (1990) ânions como SO_4^{2-} e PO_4^{3-} em concentrações da ordem de mmol L^{-1} são adsorvidos rapidamente pelo TiO_2 , diminuindo as taxas de fotodegradação de 20 a 70%. Os efeitos dos ânions ClO_4^- e NO_3^- nesse sentido são pouco pronunciados. Além disso, os autores LIPCZYNSKA-KOCHANY *et al.* (1995) indicam que os íons Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- e HPO_4^- são prejudiciais aos POA, pois podem atuar como sequestradores de radicais $\bullet\text{OH}$.

3.6.2 Efeito da temperatura na reação

A velocidade das reações fotocatalíticas não se modifica significativamente com a variação da temperatura do sistema (GÁLVEZ *et al.*,

2001b; FOX e DULAY, 1993). Este comportamento é típico de reações iniciadas por absorção de fótons (GALVEZ *et al.*, 2001). Poucos casos relatados na literatura relatam dependência da taxa de reação segundo a lei de Arrhenius durante processo fotocatalítico (CARDONA, 2001).

3.6.3 Concentração do fotocatalisador

Como afirma HERRMMAN (1999), as taxas iniciais de degradação fotocatalítica são diretamente proporcionais à quantidade de catalisador até certo valor limite. Para TiO₂ imobilizado, o valor limite varia de 1 a 3 mg cm⁻³, já em suspensão o valor limite aproximado de TiO₂ é 2,5 mg cm⁻³, o que depende da geometria do fotoreator e das condições de operação no mesmo. Esses limites correspondem à máxima quantidade de TiO₂ em que as partículas são totalmente iluminadas. Acima desse valor, o excesso de catalisador confere opacidade ao meio reacional reduzindo a absorção de energia pelas partículas e aumentando o efeito de espalhamento da luz.

3.6.4 Concentração inicial do poluente orgânico

A cinética da degradação fotocatalítica depende da adsorção dos contaminantes na superfície do catalisador, sendo que a velocidade de degradação varia proporcionalmente com o grau de recobrimento do semicondutor até uma concentração igual ou superior ao número de sítios superficiais (saturação). Além disso, também se observa que, para soluções mais concentradas, a interação do composto-alvo com a radiação torna-se um fator limitante (GOGATE e PANDIT, 2004). FREUDENHAMMER *et al.* (1997) sugerem que para elevadas concentrações iniciais dos poluentes a diminuição da taxa de degradação deve-se à competição do substrato e/ou dos produtos de oxidação, por sítios da superfície ativa do fotocatalisador irradiado, diminuindo a sua atividade.

3.6.5 Energia radiante incidente e comprimento de onda

A reação fotocatalítica pode variar em função do comprimento de onda empregado, correlacionando-se com o espectro de absorção do catalisador. Para o TiO_2 tem-se um valor de energia de *band gap* $E_g = 3,02$ eV, que requer radiação com comprimento de onda menor ou igual a 384 nm (UVA) para que ocorra a excitação eletrônica do semicondutor. Para a obtenção da eficiência máxima em relação a este parâmetro, é importante que as demais espécies presentes absorvam pouco a radiação nessa faixa de comprimento de onda (QOURZAL *et al.*, 2005).

3.6.6 Concentração de oxigênio dissolvido

A eficiência da degradação fotocatalítica de substratos orgânicos depende da concentração de oxigênio dissolvido. Essa dependência deve-se à própria natureza redox do processo fotocatalítico, uma vez que é necessária uma espécie que receba os elétrons gerados no processo. Na ausência de oxigênio dissolvido, é aumentada a taxa de recombinação das cargas fotogeradas (elétrons e vacâncias), diminuindo assim a taxa de reação de fotodegradação (YAMAZAKI *et al.*, 2001 apud GOGATE e PANDIT, 2004; WANG *et al.*, 2003).

3.6.7 pH

O ponto isoelétrico do TiO_2 corresponde aproximadamente ao valor de pH 6,8. A variação do pH para valores maiores ou menores proporciona a formação de cargas superficiais negativas ou positivas, respectivamente (KIM e ANDERSON 1996; FOX e DULAY, 1993). O pH influencia também o tamanho dos agregados formados pela partículas de TiO_2 (GIMENEZ *et al.*, 1999). Apesar disso, segundo FOX e DULAY (1993), variações na taxa de reação fotocatalítica são pequenas.

3.7 FOTOCATALISADOR TiO₂

Entre os vários semicondutores conhecidos, o dióxido de titânio (TiO₂) provou ser o mais adequado para uma ampla faixa de aplicações ambientais. É o catalisador mais utilizado na fotocatalise heterogênea por reunir as seguintes características: natureza não tóxica, baixo custo, insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização sobre sólidos e de ativação pela luz solar (NOGUEIRA e JARDIM, 1996). Além disso, um bom catalisador deve apresentar área superficial específica adequada e distribuição uniforme de tamanhos de partícula (GALVEZ e RODRÍGUEZ, 2001).

A atividade de um fotocatalisador é influenciada por diversos fatores tais como: morfologia do cristal, área superficial da partícula, capacidade de adsorção e prevenção da recombinação dos pares elétron/lacuna (SURI *et al.*, 1993). Dentre as estratégias para melhorar a atividade fotocatalítica do TiO₂, estão a modificação da superfície específica e a dopagem com íons metálicos e substâncias capazes de transferir carga ao semicondutor (CANDAL *et al.*, 2001). SURI *et al.* (1993) avaliaram diversos catalisadores comercialmente disponíveis e também preparados em laboratório, tais como TiO₂, Pt-TiO₂, SrTiO₃ e NiOSrTiO₃ utilizados na degradação de diferentes poluentes orgânicos. A deposição de platina e óxido de níquel na superfície do catalisador teve como função reduzir a recombinação elétron/lacuna. Ficou evidente o aumento da eficiência fotocatalítica com a deposição de íons metálicos. Foi observado que o tempo necessário para degradar 90% de uma solução com concentração inicial de 10 mg L⁻¹ de tricloroetileno, sob luz solar, foi aproximadamente cinco vezes menor quando se utilizou Pt-TiO₂ em relação ao TiO₂. De acordo com SAKTHIVEL e KISCH (2003), a descoberta de que a dopagem do TiO₂ conduz à extensão da região fotoativa do UV para a luz visível aumentou o interesse no TiO₂ modificado, devido ao potencial de aplicação para a luz visível. A fotoatividade no visível é atribuída ao estreitamento do *band gap* energético. Segundo ZABEK *et al.* (2009) o fotocatalisador para luz visível comercial denominado (KRONOS vlp 7000) contém um sensibilizador orgânico atribuído a um grupo arilo carboxilato, que é

responsável pela atividade de luz visível. A Figura 3 mostra o espectro de absorção da luz pelo fotocatalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000, enquanto a Tabela 4 apresenta algumas diferenças entre as propriedades físicas para os catalisadores C-TiO₂ Kronos vlp 7000, TiO₂ Kronos uvlp 7050 e TiO₂ P25.

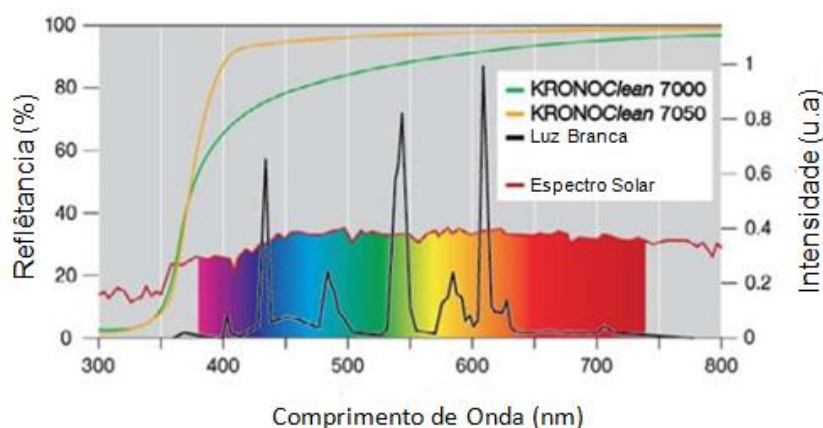


Figura 3: Espectro de radiação da luz artificial e solar, comparando o espectro de absorção entre o C-TiO₂ Kronos vlp 7000 com o TiO₂ Kronos vlp 7050. (Adaptado de <http://www.nl-ind.com/khome.nsf/KRONOS%20vlp%20-%20Cleaning%20with%20light.pdf>).

Tabela 4: Diferença nas propriedades físicas para os catalisadores da linha Kronos e Degussa.

Catalisadores	Diâmetro de partícula (nm)	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Estrutura cristalina	Observação
TiO ₂ Aeroxide P25	21	50±15	Anatase (80%) e rutilo	Não modificado
TiO ₂ Kronos vlp 7000	15	>250	Anatase (100%)	Modificado com carbono
TiO ₂ Kronos uvlp 7050	15	>225	Anatase (100%)	Não modificado

Fonte: <http://kronostio2.com/en/component/jdownloads/finish/43/101>

Fonte: Massanero *et al.* (2013).

As principais diferenças entre os catalisadores apresentados na Tabela 4 estão relacionadas ao diâmetro de partícula, área superficial específica, estrutura cristalina e principalmente se o catalisador é modificado ou não. Vale ressaltar que neste trabalho foram utilizados apenas C-TiO₂ Kronos vlp 7000 e TiO₂ P25. Além disso, a Figura 3 evidencia principalmente a absorção da radiação na faixa do visível para o catalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000.

A Tabela 5 apresenta alguns trabalhos relevantes sobre processos oxidativos avançados para degradação da ATZ, expondo as condições de operação (tipo de reator, lâmpada, concentrações dos pesticidas e das substâncias utilizadas, e a técnica para degradação dos pesticidas). As formas com que os autores apresentam os resultados são bastante distintas, sendo às vezes em função do COT residual, do tempo de reação necessário para

completa remoção do pesticida entre outros. A Tabela 5 apresenta poucos trabalhos referentes à utilização do catalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000. Durante a revisão bibliográfica realizada não foi possível encontrar trabalhos que relacionaram a ATZ com o C-TiO₂ Kronos vlp 7000; até o momento foram encontrados apenas dois artigos que utilizaram esse fotocatalisador (GOLDSTEIN *et al.*, 2009; MANASSERO *et al.*, 2013).

Tabela 5: Principais trabalhos utilizando POA na degradação de pesticidas com atrazina.

Autor	Processos	Observações
PELIZZETTI <i>et al.</i> (1990)	Fotocatálise da ATZ por TiO_2/UV	Utilizaram uma lâmpada de xenônio com filtro de corte em 340 nm. Utilizou-se concentração de atrazina de $0,116 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{TiO}_2] = 5 \text{ mg L}^{-1}$. A atrazina foi totalmente degradada em 20 min de experimento.
MINERO <i>et al.</i> (1996)	Fotocatálise da ATZ por TiO_2	Realizaram os experimentos em um reator CPC. A $[\text{ATZ}]_0$ foi igual a 20 mg L^{-1} e $[\text{TiO}_2] = 200 \text{ mg L}^{-1}$. Após 40 min de experimento, o COT era de 40%. Além disso, identificaram intermediários e propuseram um mecanismo de degradação.
SANLAVILLE <i>et al.</i> (1996)	Fotocatálise da ATZ por TiO_2/UV e H_2O_2	Por meio de um reator de 100 mL e uma lâmpada de xenônio (290 nm) para fotocatalise com uma concentração de TiO_2 de 72 mg L^{-1} e de atrazina com $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A ATZ foi degradada em 30 min, com formação do ácido cianúrico.
IOANNIS <i>et al.</i> (2001)	Fotocatálise de s-triazinas com TiO_2 em suspensão.	O reator tinha um volume de 100 mL e foi irradiado por meio de uma lâmpada de arco de 1500 W. A [ATZ] utilizada foi de 10 e 1 mg L^{-1} , já a $[\text{TiO}_2]$ foi de 100 mg L^{-1} . A cinética foi descrita conforme Langmuir-Hinshelwood. Além disso, propuseram rotas de degradação para ATZ.
ZAHRAA <i>et al.</i> (2003).	Fotocatálise da ATZ com TiO_2 P25 em suspensão	O reator de 2 L irradiador por uma lâmpada PHILIPIS 36 W. A [ATZ] foi variada em 20, 50, 70, 90 e 140 mmol L^{-1} . A $[\text{TiO}_2]$ foi de 1 g L^{-1} . A cinética foi descrita conforme Langmuir-Hinshelwood.
CHATTERJEE <i>et al.</i> (2004).	Formação do radical superóxido na fotodegradação da ATZ com TiO_2 e luz solar.	Realizaram ensaios de controle como fotólise da ATZ e adsorção do TiO_2 . Durante todo o experimento mantiveram a concentração de OD constante e utilizaram $[\text{TiO}_2] = 100 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{ATZ}] = 0,0686 \text{ mmol L}^{-1}$. Observaram que o COT foi removido no máximo em 40%. Neste trabalho os autores identificaram os intermediários da fotodegradação da ATZ e
BIANCHI <i>et al.</i> (2006)	Fotocatálise da ATZ por TiO_2/UV .	propuseram as suas respectivas rotas de formação. Além disso, $[\text{ATZ}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{TiO}_2] = 100 \text{ mg L}^{-1}$. Por fim, realizaram ensaios de fotólise e de adsorção.
MCMURRAY <i>et al.</i> (2006)	Fotocatálise da ATZ por nanopartícula de TiO_2 imobilizada.	A remoção completa do herbicida se deu após 150 min de experimento. A degradação seguiu uma cinética de pseudo primeiro ordem. O COT diminuiu 40%, de $10,6 \text{ mg L}^{-1}$ para $6,3 \text{ mg L}^{-1}$ após 300 min. Foi sugerida a formação de desisopropilatrizona, 2-hidroxisisopropil atrazina e 2-hidroxi-4-amino-6-(1-metil-1-etanol) amino- 1,3,5-triazina.
PÉREZ <i>et al.</i> (2006)	Fotocatálise da ATZ por TiO_2 e foto-Fenton.	Utilizaram radiação solar (30 W m^{-2}) com concentração de $\text{TiO}_2 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ e atrazina $[\text{ATZ}] = 25 \text{ mg L}^{-1}$. O COT/COT ₀ chegou a 37,5% em 380 min, sendo que a [ATZ] chegou a zero com 50 min de tratamento. A formação de ácido cianúrico foi observada com 10 horas de experimento.
JAIN <i>et al.</i> (2009)	Fotocatálise da ATZ por TiO_2/UV .	A degradação da atrazina com $[\text{ATZ}]_0 = 1,39 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando uma lâmpada de baixa pressão de Hg ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Após 120 min de experimento não se detectou atrazina. A concentração do TiO_2 inicial foi igual a 1 g L^{-1} .
GOLDSTEIN <i>et al.</i> (2009)	Fotocatálise do metanol com utilização do TiO_2 Kronos vlp 7000.	Os autores utilizaram o C- TiO_2 modificado com carbono em suspensão na concentração de 1 g L^{-1} em $\text{pH} = 7$. Além disso, mantiveram a [OD] constante ao longo do experimento. Por fim, realizaram alguns teste com adição de H_2O_2 ao C- TiO_2 , que implicou no aumento na degradação do metanol.
MUÑOZ <i>et al.</i> (2011)	Fotocatálise de s-triazinas com TiO_2/UV .	A degradação ocorreu em um reator com volume de 1 L sendo irradiado por uma lâmpada de mercúrio de média pressão (150W). A [ATZ] foi igual a 25 mg L^{-1} e a $[\text{TiO}_2]$ foi variada. Os autores realizaram ensaios de fotólise e de adsorção. Além disso, analisaram a toxicidade da ATZ por meio do teste Microtox pela bactéria <i>Vibrio fischeri</i> . Por fim, indentificaram possíveis rotas de formação de intermediários e propuseram um mecanismo de degradação.
FENOLL <i>et al.</i> (2012)	Fotocatálise de s-triazinas com TiO_2 em uma planta solar.	Os experimentos foram realizados na planta piloto localizada em Murcia (Espanha). Os autores obtiveram remoção de 25% da atrazina. Além disso, também estudaram a influência da concentração do P25, pH, OD e concentração do poluente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E FOTOCATALISADORES

As soluções aquosas do herbicida contendo os fotocatalisadores empregados nos experimentos de degradação fotocatalítica foram preparadas com água purificada por osmose reversa produzida pelo equipamento PURELAB (ELGA). O herbicida utilizado nos experimentos foi a atrazina (ATZ, grau técnico $\geq 92\%$ m/m) fornecido pela empresa Syngenta. Os fotocatalisadores TiO_2 Aeroxide[®] (P25) e C- TiO_2 Kronos vlp 7000 modificado com carbono foram cedidos pelas empresas Evonick Degussa GmbH (Brasil) e Kronos Titan GmbH (Alemanha), respectivamente.

Na obtenção da curva de calibração cromatográfica, realizou-se o preparo das soluções com água mili-Q (Millipore). Na preparação da fase móvel utilizou-se acetonitrila grau HPLC (J. T. Baker) e ácido acético 100% (Merck). Para ajuste de pH das soluções foram utilizadas solução aquosa de ácido sulfúrico 1 mol L^{-1} (preparada a partir de H_2SO_4 98% m/m, Vetec) ou solução aquosa de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} (preparada a partir de NaOH 97% m/m, Vetec).

4.2 DETERMINAÇÃO DO VALOR DE pKa DA ATRAZINA

O valor do pKa da atrazina foi determinado a partir de sete soluções aquosas com concentração do herbicida constante e igual a 5 mg L^{-1} em todos experimentos. O pH para esses ensaios ficou entre 1 e 7, sendo que os espectros de absorção UV-visível foram obtidos por meio do espectrofotômetro (Varian Cary 50). A partir dos gráficos de absorbância em função do pH para os comprimentos de onda em que foram verificados os máximos valores correspondentes às formas desprotonada e protonada para a atrazina, foi possível calcular o valor de pKa correspondente.

4.3 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO MOLAR DA ATRAZINA (ϵ)

O coeficiente de absorção molar (ϵ) foi obtido com uso de um espectrofotômetro UV-visível (Varian Cary 50) a partir do coeficiente angular da curva de absorbância em função da concentração da atrazina, para cada comprimento de onda entre 200 a 340 nm, conforme a Lei de Beer. As soluções utilizadas para a determinação de ϵ foram preparadas com as seguintes concentrações: 1; 3; 5; 7 e 9 mg L⁻¹. Além disso, essas soluções tiveram o seu pH ajustados para 1; 3 e 7 (pH = 7 é o valor aproximando do pH natural para as soluções aquosas de atrazina), usando soluções de NaOH ou H₂SO₄, ambas a 1 mol L⁻¹.

4.4 PROCEDIMENTOS

4.4.1 Reator fotoquímico com coletor CPC

Para o estudo da degradação de atrazina por fotocatalise os experimentos foram realizados em batelada em reator tubular com coletor parabólico composto (CPC). O reator foi equipado com um tubo de vidro borossilicato *Duran*[®] (28,6 mm de diâmetro interno, espessura de 2,0 mm e 355 mm de comprimento). O coletor foi feito de alumínio polido com as seguintes características: ângulo de interceptação da luz, 180°; separação óptica, 1,4 mm; fator de concentração, 1,0; superfície refletora, 0,04 m². O volume total de solução utilizado em todos os experimentos foi de 2 L, sendo que o volume irradiado foi de 0,23 L e a vazão de recirculação foi mantida constante em 175 L h⁻¹. As Figuras 4a mostra esquematicamente o reator com o sistema de iluminação empregado (simulador solar). O sistema irradiado é apresentado na Figura 4b.

O reator foi irradiado por meio de um simulador solar, sendo a distância entre ambos de 3 m. A circulação entre o tanque e o reator é feita por bomba centrífuga (Bomax); a tubulação e conexões são todas em PVC. A vazão é ajustada por meio de válvula agulha e indicada por um rotâmetro. As amostras

foram retiradas pela mangueira de silicone que conecta o reator tubular com o tanque de alimentação.

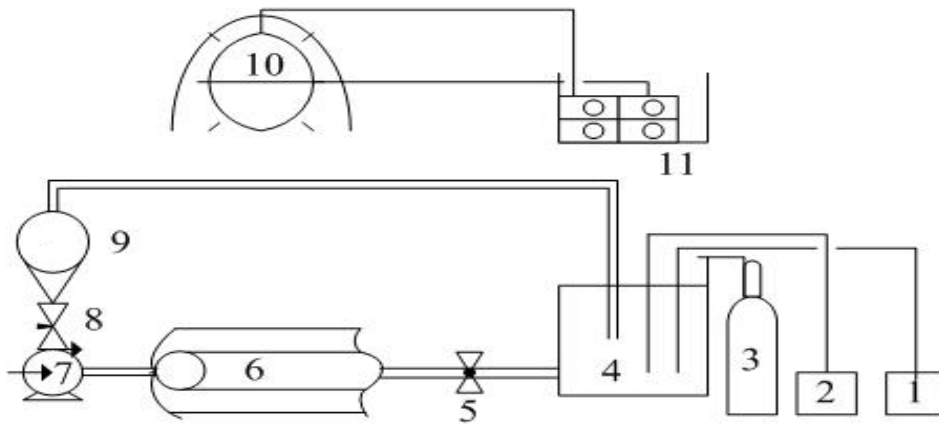


Figura 4a: Esquema simplificado do equipamento experimental. 1 - pH-metro; 2 - medidor de oxigênio dissolvido; 3 - cilindro de oxigênio com 99,8 % de pureza; 4 - tanque de recirculação; 5 - válvula de descarga; 6 - reator tubular com coletor CPC; 7 - bomba centrífuga; 8 - válvula agulha; 9 - rotâmetro; 10 - lâmpada do simulador e 11 - acionamento da lâmpada.



Figura 4b: Reator CPC irradiado pelo simulador solar.

4.4.2 Simulador solar

O sistema constituído por lâmpada e fontes, empregado neste trabalho como simulador solar, pertence ao Instituto de Química da USP (IQ-USP) e está instalado na Central Analítica do IQ. O sistema possui quatro lâmpadas de arco de xenônio (1000 W por fonte); neste trabalho utilizaram-se apenas duas fontes. Durante o período de experimento, o espectro de emissão foi medido usando um espectrorradiômetro (Luzchem SPR-4002). A Figura 5 mostra a distribuição espectral da luz gerada pela fonte, medida na superfície do reator.

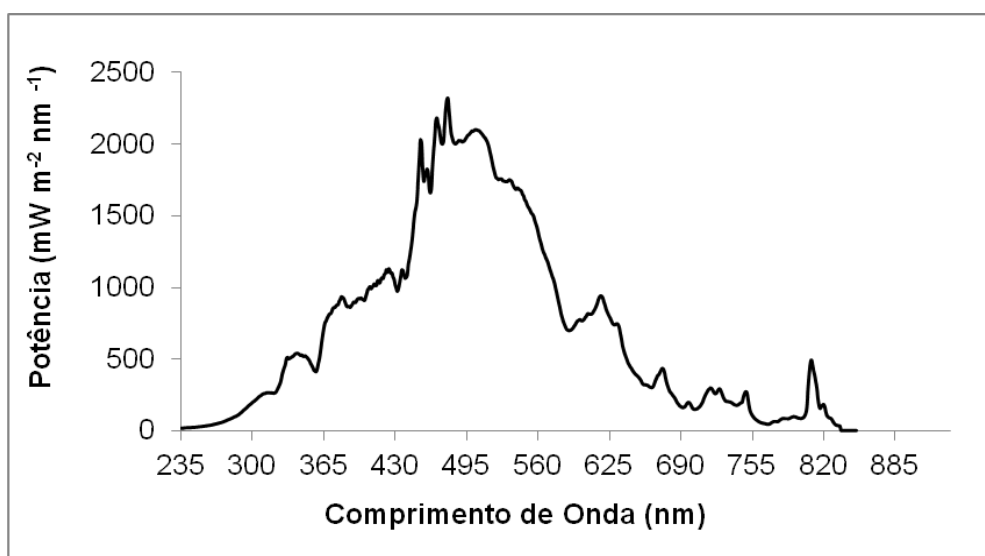


Figura 5: Espectro de emissão da lâmpada de arco xenônio. Irradiância medida na superfície do reator, para duas lâmpadas de arco de xenônio.

4.5 ENSAIOS DE CONTROLE

4.5.1 Ensaio de hidrólise

Os ensaios de hidrólise da atrazina foram realizados em solução aquosa com concentração igual a 30 mg L⁻¹, a 25 °C e com pH igual a 6. A solução contendo o pesticida foi adicionada a frascos âmbar, sendo acondicionados em uma incubadora rotativa e mantidos na ausência de luz, sob agitação de 200 rpm com termostatização (Tecnal, modelo TE-421). As amostras foram retiradas nos tempos 0, 6 e 24 h, para posterior análise da

concentração de ATZ por HPLC, conforme o método apresentado no item 4.8.6. Os experimentos foram realizados em triplicata.

4.5.2 Ensaio de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados com concentração de atrazina em solução aquosa igual a 30 mg L⁻¹, variando-se somente a concentração dos catalisadores TiO₂ P25 ou C-TiO₂ Kronos vlp 7000, respectivamente em 100 e 500 mg L⁻¹. A suspensão aquosa contendo o herbicida e o catalisador foi adicionada a frascos âmbar, acondicionada em uma incubadora rotativa e mantida na ausência de luz, sob agitação de 200 rpm com termostatização a 25 °C (Tecnal, modelo TE-421) e com pH igual a 6. As amostragens foram realizadas em 0; 5; 10; 15; 30; 45; 60; 90 e 120 minutos, filtradas através de um filtro de membrana com diâmetro de 0,22 µm e analisadas no HPLC, conforme o método apresentado no item 4.8.6. Este conjunto de experimentos foi realizado em triplicata.

4.5.3 Ensaio de fotólise

Os experimentos de fotólise direta da ATZ foram realizados no reator fotoquímico descrito anteriormente. Inicialmente preparou-se a solução aquosa de atrazina conforme o método apresentado em 4.6, porém na ausência de ambos os catalisadores utilizados neste estudo. Os ensaios foram realizados em duas horas, sendo: concentração de ATZ, 30 mg L⁻¹; pH 6; concentração de oxigênio dissolvido igual a 8,5 mg L⁻¹, simulador solar em 2000 W, temperatura constante em 25 °C e tempo de amostragem em 0; 5; 10; 15; 30; 45; 60; 90 e 120 minutos. Ao término dos experimentos, as amostras foram analisadas por HPLC e TOC, para quantificar se houve degradação da ATZ e mineralização do poluente. Este ensaio exploratório foi realizado em duplicata.

4.6 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE

O reator foi montado e os experimentos de degradação da atrazina usando os fotocatalisadores TiO_2 (P25) ou C- TiO_2 Kronos vlp 7000 foram realizados. Antes de realizar qualquer ensaio de degradação, foi realizada a limpeza do reator com água destilada. Inicialmente foi preparada a solução aquosa do herbicida contendo o fotocatalisador em suspensão, pesando-se a massa de ATZ e do catalisador separadamente em uma balança analítica (Mettler Toledo, modelo XS205 Dual Range). Em seguida as massas de ATZ e do catalisador foram acrescentadas à água, transferida para um balão volumétrico de 2 L adicionando água purificada através da osmose reversa, sendo então mantido em banho ultrassônico (Fisher Scientific, modelo FS110) por 30 minutos. Após os 30 minutos no sonicador, o balão volumétrico foi completado com água e a solução foi transferida para um béquer de 2 L. Neste béquer o pH foi ajustado ao valor inicial desejado com solução aquosa de H_2SO_4 1 mol L^{-1} e/ou NaOH 1 mol L^{-1} . Por fim, a suspensão, contendo o herbicida e um dos catalisadores, foi transferida ao tanque do reator e recirculada por cerca de 30 minutos com borbulhamento de oxigênio gasoso (99,8%), de modo a atingir a saturação à temperatura ambiente (8,5 mg L^{-1}).

O reator foi em seguida coberto completamente com papel alumínio e então o simulador solar foi ligado para estabilizar a espectro de emissão na potência de 2000 W. Após os 15 minutos de recirculação da solução, coletou-se a amostra inicial no tempo zero, retirou-se o papel alumínio para iniciar-se a degradação da ATZ, sendo que as demais amostras foram coletadas em tempos pré-determinados (0; 5; 10; 15; 30; 45; 60; 90 e 120 minutos). As amostras foram caracterizadas segundo as técnicas analíticas descritas posteriormente. Ao final do experimento, a suspensão foi descartada em bombonas plásticas e em seguida foi realizada a limpeza do equipamento.

A sala em que os experimentos foram realizados no IQ-USP é completamente vedada e com temperatura controlada, o que colaborou para que a temperatura da solução contida no reator fosse mantida a 25 °C durante todo o tempo dos experimentos.

4.7 ENSAIO DE ACTINOMETRIA

Empregou-se a actinometria de ferrioxalato descrita por BRAUN *et al.* (1991). Uma solução aquosa contendo ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ e Fe^{3+} a partir de $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ a $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada na ausência de luz externa. O volume de solução do actinômetro foi de 1 L, sendo diluído no reator inicialmente carregado com 2 L de água destilada, totalizando assim um volume total de 3 L. A solução contida no reator foi recirculada durante 15 minutos antes de ser irradiada. Ao mesmo tempo, ligou-se a lâmpada do simulador solar para estabilizar o espectro de emissão pelo mesmo período de tempo da recirculação da solução. Durante esta etapa, bem como ao longo de todo experimento, foi borbulhado continuamente N_2 (Air Products, 99%) na solução para remoção de oxigênio dissolvido. Posteriormente à recirculação da solução e estabilização da lâmpada, o reator foi descoberto e deu-se início à contagem de tempo, coletando-se amostras de 0,25 mL nos seguintes tempos: 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 9; 11; 13; 15 e 30 minutos.

As amostras foram transferidas a frascos âmbar com capacidade de 50 mL protegidos com papel alumínio, contendo cada um 24,75 mL de solução complexante composta por ácido acético $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; acetato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e orto-fenantrolina $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; após adição, o conteúdo dos frascos foi agitado vigorosamente. As soluções foram deixadas repousar no escuro por cerca de 90 minutos, para ocorrer complexação completa entre os íon Fe(II) e 1,10-fenantrolina (complexo tri(1,10-fenantrolina)- Fe^{2+} , $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$), conforme o método descrito por (BRAUN *et al.*, 1991). Após os 90 minutos de repouso, mediu-se a absorbância de cada amostra no comprimento de onda fixo em 510 nm, por meio do espectrofotômetro UV-visível Shimadzu. Para o cálculo dos valores de conversão do Fe (III) a Fe(II) de cada amostra, utilizou-se uma curva de calibração obtida previamente. Os experimentos actinométricos foram realizados em duplicata para a potência de 2000 W do simulador solar.

4.8 MEDIDAS E ANÁLISES

4.8.1 pH

As medidas de pH foram realizadas com uso do equipamento Tecnal 3MP, previamente calibrado com soluções-tampão de pH 7 e pH 4.

4.8.2 Temperatura

Para medir a temperatura da solução aquosa, utilizou-se um termopar digital cuja sonda foi introduzida no interior do tanque de recirculação do reator.

4.8.3 Oxigênio dissolvido (OD)

Nos experimentos fotocatalíticos, oxigênio gasoso (Air Liquide Medicinal, 99,8 %) é introduzido no tanque do reator por meio de um difusor poroso. A medição da concentração de OD foi realizada por meio do equipamento Oakton (DO 300 series).

4.8.4 Espectrorradiômetro UV-visível

No transcorrer dos experimentos, utilizou-se o espectrorradiômetro (*Luzchem Research*, modelo SPR-02) para realizar a medida do espectro de emissão do simulador solar nos tempos amostragem (0; 5; 10; 15; 30; 45; 60; 90 e 120 minutos). Os espectros são gerados em mW m^{-2} em função do comprimento de onda em nm. O sensor (módulo integrador de radiação UV-visível) é incorporado ao próprio módulo de controle, que contém um espectrômetro baseado em um sistema de malha de diodos que permite medidas entre 235-850 nm, além de componentes ópticos que possibilitam a detecção na região do UV. Os dados são medidos em intervalos de 0,3 nm. A

radiação não detectada é pequena (na faixa de, <0,05% em 600 nm, <0,1% em 435 nm e <0,1% em 250 nm).

4.8.5 Carbono orgânico total (COT)

A análise de carbono orgânico total (COT) foi realizada usando o equipamento Shimadzu (modelo TOC-L), quantificando as frações de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI), contidas nas amostras. A diferença entre essas medidas fornece como resultado a concentração de carbono orgânico total (COT) da solução.

4.8.6 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

A quantificação da atrazina foi realizada por meio da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Para tanto, amostras de 1 mL foram analisadas usando o cromatógrafo (UFLC, Shimadzu), equipado com uma coluna Phenomenex (C18 de 250 × 4,60 milímetros, 5 mm) com o detector UV/VIS-SPD-10A. A absorvância foi medida em 220 nm. A fase móvel utilizada foi acetonitrila (fase B) e uma mistura de água milli-Q com ácido acético (fase A) a 0,2 % (v/v), fase móvel (50:50) à vazão de 1 mL min⁻¹, com volume de injeção de 50 µL em condições isocráticas. A temperatura da coluna foi mantida em 40 °C. Os limites de detecção e de quantificação obtidos a partir da curva de calibração foram de 0,025 e 0,075 mg L⁻¹, respectivamente, com tempo de retenção para a atrazina igual a 9 min.

4.8.7 Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas (LC-MS)

O sistema de cromatografia líquida (LC) consiste de um equipamento Prominence, equipado com bombas binárias, modelo LC-20AD e um amostrador automático modelo SIL 20AC (Shimadzu). O volume de amostra injetado foi de 5 µL e a vazão da fase móvel igual a 0,2 mL min⁻¹. A fase móvel

utilizada continha (A) água e (B) metanol, adotando-se eluição isocrática 50% água/metanol. Utilizou-se uma coluna C18 Shimpack XR-ODS (30,0 mm × 2,0 mm, 2,2 µm).

O espectrômetro de massas utilizado foi um sistema LC-IT-TOF-MS (Shimadzu). A interface entre o HPLC e o espectrômetro de massas consistiu em uma fonte de ionização por electrospray operando no modo positivo (4,5 kV); vazão de gás nebulizador (N₂) igual a 1,5 L min⁻¹; pressão do gás de secagem (N₂) igual a 100 kPa e temperatura da interface (CDL-curved dissolution line) igual a 200 °C. O tempo de acumulação de íons no octapolo foi de 10 ms. Os espectros de massas foram adquiridos no positivo de ionização, com varredura na faixa de 100 a 600 m/z. Para a elucidação estrutural de compostos selecionados foram realizados experimentos de monitoramento de íon selecionado, com seleção de íons específicos no ion-trap submetidos à colisão por argônio (energia e concentração iguais a 50% dos valores máximos).

4.8.8 Análise de reflectância difusa

Os ensaios para obtenção dos espectros de reflectância difusa UV-visível dos catalisadores foram realizados no Grupo de Pesquisa em Química Ambiental (GPQA/IQ-USP). Para a obtenção dos espectros, utilizou-se o espectrofotômetro Shimadzu UV-2550 acoplado com dispositivo de esfera integradora. Os espectros de reflectância dos catalisadores TiO₂ P25 e C-TiO₂ Kronos vlp 7000 foram obtidos com aproximadamente 0,1 g de amostra diluída de cada um dos catalisadores em 1,5 g de BaSO₄. O sulfato de bário foi utilizado como referência na obtenção dos espectros. Por fim, o cálculo de energia de *band gap* foi realizado a partir do espectro de reflectância, com base na função de Kubelka-Munk, dada pela Equação (8). O método é descrito por (KOSHTYAL *et al.*, 2013).

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (8)$$

Em que: $F(R_{\infty})$ é a reflectância da amostra;

R_{∞} é o coeficiente de reflexão;

k é a constante de absorção;

s é o coeficiente de espalhamento.

4.8.9 Análise de difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Philips modelo X' Pert MPD, empregando radiação K_{α} do cobre com passo de 0,02 (2θ), velocidade de 1 s/passos e varredura de 2° - 90° 2θ . Esta análise foi realizada no Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol/PMT-EPUSP).

4.8.10 Determinação da área superficial específica BET

A determinação da área superficial específica dos fotocatalisadores TiO_2 P25 e C- TiO_2 Kronos vlp 7000 foi realizada pela análise de dados de adsorção de nitrogênio através de isotermas BET (BRUNAUER *et al.*, 1938). Este procedimento relaciona a massa de gás adsorvido na superfície do sólido com a variação da pressão. A área superficial dos catalisadores foi avaliada considerando a área transversal a molécula de N_2 de $16,2 \text{ \AA}^2$. Foi utilizado o equipamento Quantachrome, modelo Nova 1000. As amostras foram previamente degaseificadas a $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1h. Esta análise também foi realizada no laboratório LMPSol/PMT-EPUSP.

4.8.11 Análise de infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho para os catalisadores em estudo foram obtidos usando o espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier

marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21, acoplado a um aparato de reflectância total atenuada Pike MIRacle™ com porta amostra de cristal de germânio (CESQ/PQI-EPUSP). Foram adquiridos 32 espectros com uma resolução de 2 cm^{-1} na faixa de comprimento de onda compreendida entre 700 a 4000 cm^{-1} .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES TiO_2 (P25) e C-TiO_2 (Kronos vlp 7000)

5.1.1 Difração de raios X

A difração de raios X foi realizada para verificar a estrutura cristalina dos catalisadores TiO_2 P25 e C-TiO_2 Kronos vlp 7000. Na Figura 6 são apresentados os difratogramas dos catalisadores em estudo.

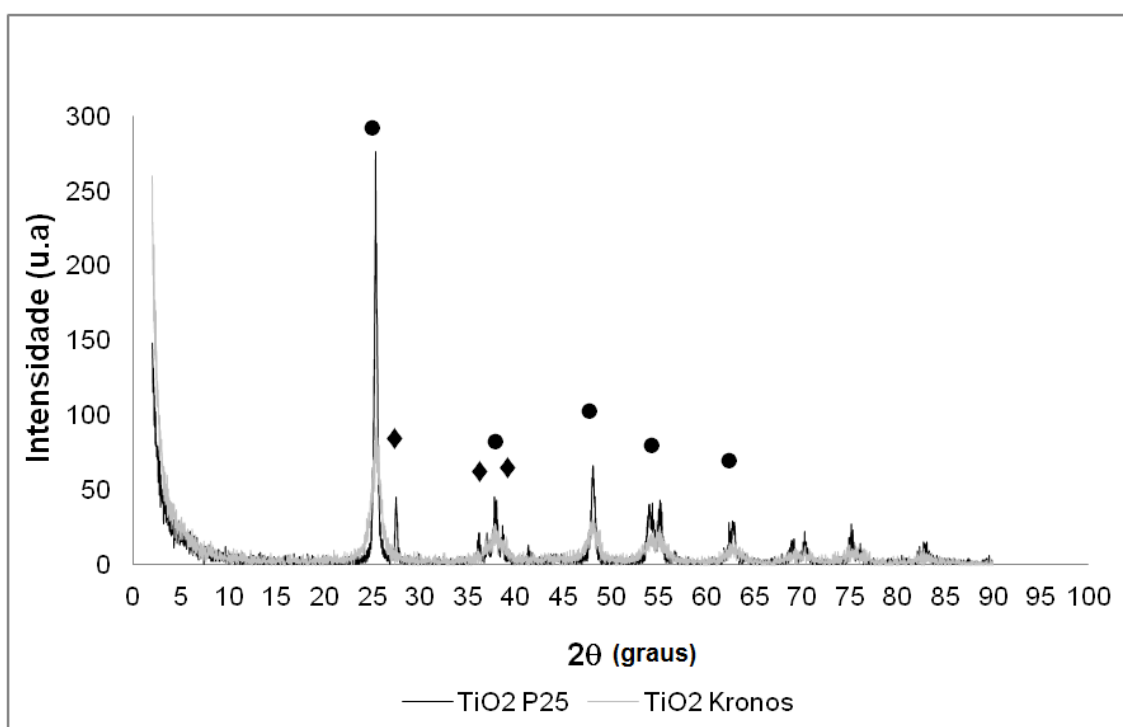


Figura 6: Padrões de difração de raios X dos catalisadores TiO_2 P25 e C-TiO_2 Kronos vlp 7000.

● fase cristalina anatase. ◆ fase cristalina rutilo.

O pico característico da fase cristalina anatase é encontrado em $2\theta = 25,5^\circ$ (pico de maior intensidade para esta fase), sendo que o pico de maior intensidade para o rutilo encontra-se em $2\theta = 27,7^\circ$. O difratograma da amostra de C-TiO_2 Kronos vlp 7000 é similar ao observado para o TiO_2 P25. Porém, contém apenas picos de anatase, o que está de acordo com as informações do fabricante. Os tamanhos dos cristalitos que compõem as amostras foram

obtidos pelo uso da equação de Scherrer (Equação 9) (IKEZAWA e HOMOYARA, 2001):

$$D_{hkl} = \frac{50,00 * \lambda}{B_{hkl} * \cos \theta_{hkl}} \quad (9)$$

Em que:

D_{hkl} = tamanho de cristalito [Å];

λ = comprimento de onda utilizado [1,5418 Å];

B_{hkl} = largura do pico a meia altura (FWHM);

β_{hkl} = alargamento devido ao tamanho do cristalito.

A largura do pico a meia altura, B_{hkl} , depende da contribuição do alargamento instrumental, b ($0,1^\circ$):

$$B_{hkl} = \beta_{hkl} + b \quad (10)$$

Os tamanhos dos cristalitos encontrados para os catalisadores TiO_2 P25 e C- TiO_2 Kronos vlp 7000 foram iguais a 19,8 nm e 13,9 nm, respectivamente. O resultado obtido para o TiO_2 P25 está próximo do valor informado pelo fabricante (Evonik Degussa), que é de 21 nm. O mesmo ocorre para o catalisador C- TiO_2 Kronos, para o qual o valor informado pelo fabricante (Kronos Titan GmbH) é de aproximadamente 15 nm (KRONOS, 2015).

5.1.2 Área superficial específica

A análise para obtenção da área superficial específica foi realizada com a finalidade de obter informações morfológicas dos catalisadores TiO_2 P25 e C- TiO_2 Kronos vlp 7000, tais como: área superficial específica, volume do microporos e diâmetro médio de poros.

As isotermas obtidas (Figuras 7 e 8) são típicas isotermas do tipo IV, nas quais se observa que a condensação capilar ocorreu a uma pressão relativa superior a 0,9 (LUO *et al.*, 2009). Acima deste valor, observa-se que o a isoterma do TiO₂ P25 apresenta histerese similar ao tipo H3, representada na Figura 7. No intervalo entre de pressão relativa entre 0,9 e 1,0 observa-se aumento brusco de volume adsorvido, o que sugere a presença de mesoporos e macroporos. Essa estrutura mesoporosa pode facilitar que moléculas de contaminantes possam se difundir no interior do catalisador durante as reações fotocatalíticas.

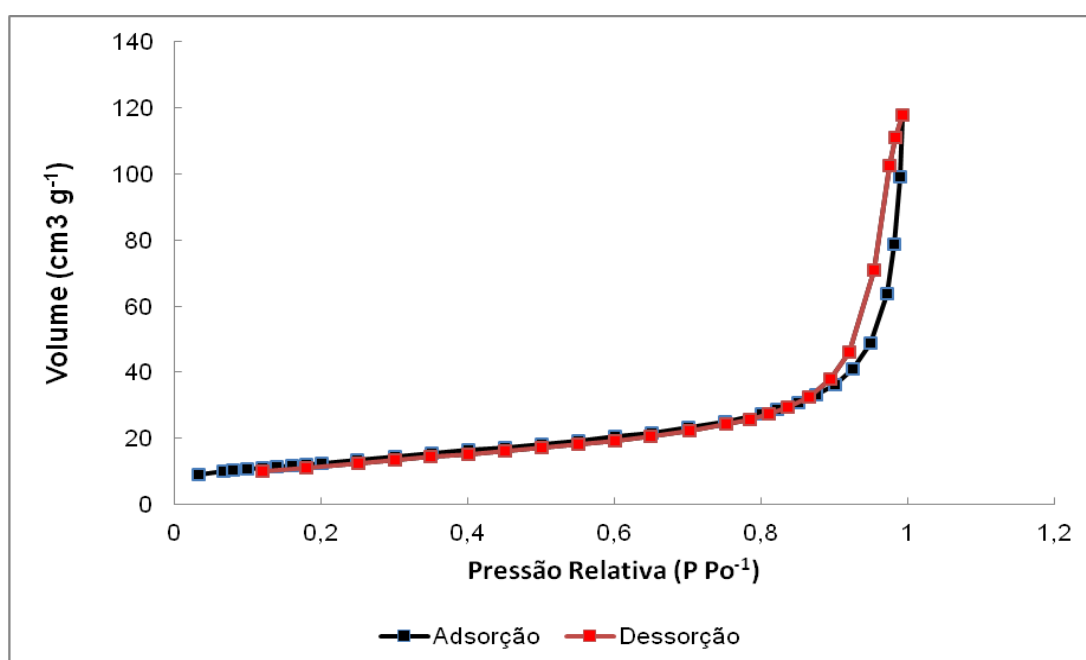


Figura 7: Isoterma de adsorção de N₂ para o catalisador TiO₂ P25.

Na Figura 8 também se observam curvas de adsorção/dessorção sobrepostas até uma pressão relativa aproximada de 0,4, o que sugere morfologia lamelar do tipo fenda. Acima deste valor, nota-se que o catalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000 apresenta histerese, provavelmente indicando contribuição mais significativa dos mesoporos no processo de adsorção/dessorção. Tal fato pode ser observado na Tabela 6, já que o catalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000 apresentou diâmetro médio de poro menor comparado ao do TiO₂ P25. No intervalo de pressão relativa entre 0,4 e 1,0,

observa-se aumento de volume adsorvido, indicando principalmente a presença de mesoporos e microporos.

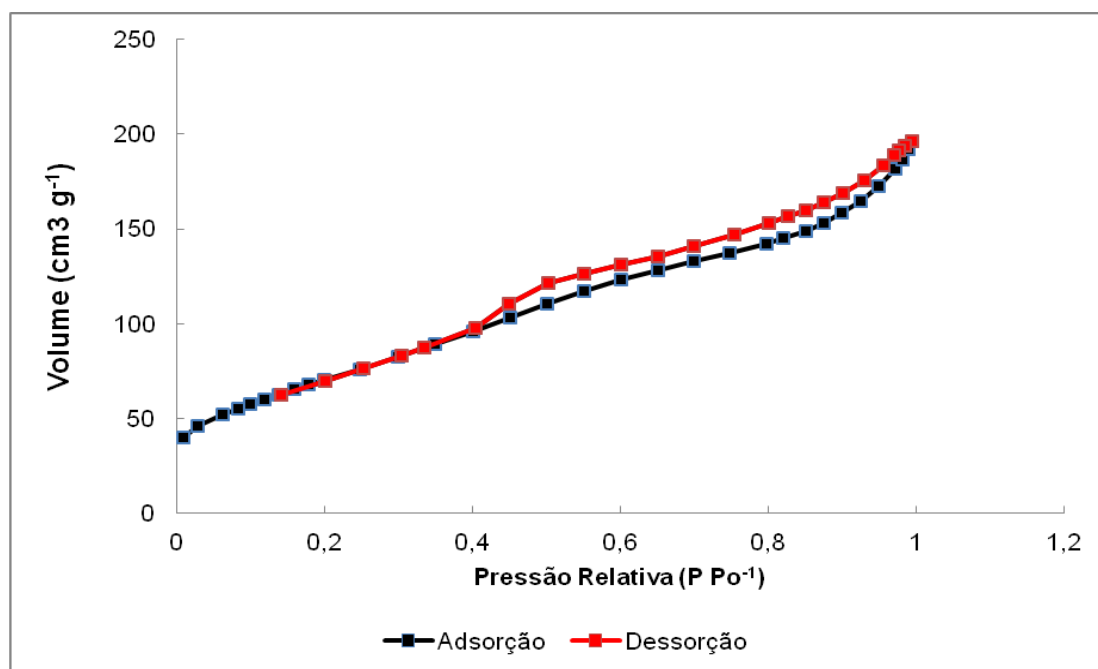


Figura 8: Isoterma de adsorção de N₂ para o catalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000.

Além disso, na Tabela 6 são apresentados os resultados das análises realizadas com relação à área superficial específica, volume do microporos e diâmetro médio de poros.

Tabela 6: Principais parâmetros morfológicos dos catalisadores P25 e Kronos.

Fotocatalisadores	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	Volume do Microporo (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro Médio do Poro (nm)
TiO ₂ P25	45,4±0,1	0,099	8,70
KRONOS vlp 7000	258,4±1,5	0,281	4,35

Os resultados apresentados na Tabela 6 indicam que os catalisadores TiO₂ P25 e TiO₂ Kronos vlp 7000 podem ser classificados como mesoporosos, já que o diâmetro médio de poros está entre 4,35 nm (TiO₂ P25) e 8,70 nm (C-TiO₂ Kronos), ou seja, dentro da faixa característica de 2 a 50 nm dos materiais mesoporosos (ARANOVICH *et al.*, 1998).

Segundo MANASSERO *et al.* (2013), a área superficial para os catalisadores TiO₂ P25 e C-TiO₂ Kronos vlp 7000 é de aproximadamente 50 e >250 m² g⁻¹, respectivamente, o que é consistente com os resultados da Tabela

6. Esses resultados também vão ao encontro dos resultados das análises de difração de raios X.

A área superficial do semicondutor é um parâmetro que influencia o processo de fotocatalise heterogênea. O fato do catalisador TiO₂ P25 ser composto pelas fases anatase e rutilo na proporção 80:20 pode ter contribuído para a diminuição dos centros de recombinação elétron-lacuna. Com a menor recombinação, os portadores de carga estão em maior disponibilidade para as etapas de reação (PARSONS, 2004). Por outro lado, a área superficial e a fase cristalina não são os únicos parâmetros que influenciam a eficiência da fotocatalise: o valor da energia de *band gap* também é de fundamental importância neste processo, uma vez que quantifica a energia mínima necessária para ativar o catalisador.

5.1.3 Energia de *band gap*

O cálculo das energias de *band gap* foi realizado para avaliar principalmente se o catalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000 poderia ser efetivamente utilizado na degradação de atrazina sob luz solar. Para o cálculo das energias, utilizou-se o método de Kubelka-Munk (cf. item 4.8.8). Os resultados das medições são apresentados nas Figuras 9, 10 e 11.

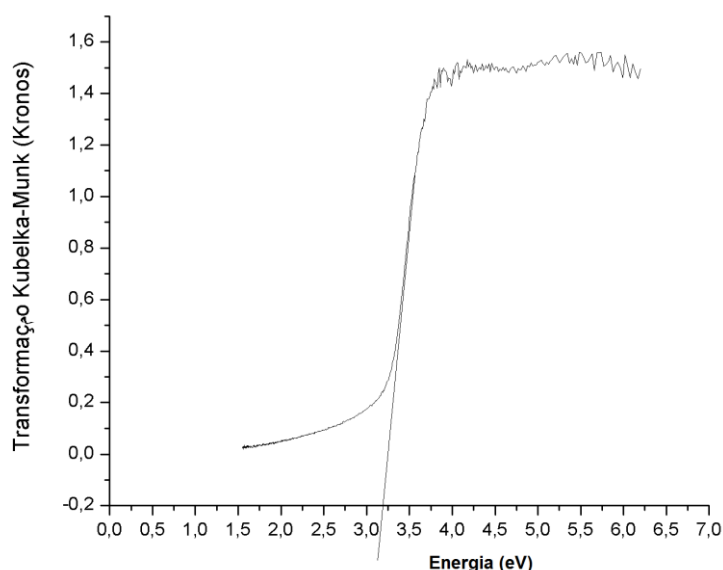


Figura 9: Obtenção da energia de *band gap* por análise de reflectância difusa utilizando o método de Kubelka-Munk para o catalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000.

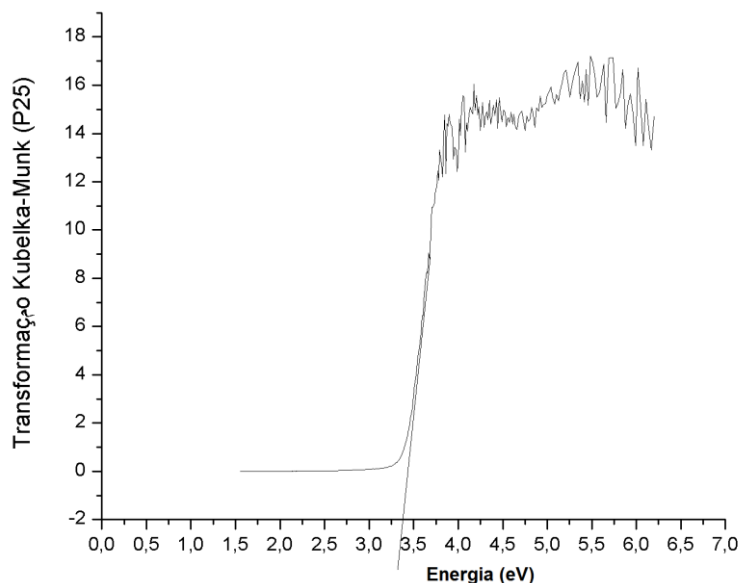


Figura 10: Obtenção da energia de *band gap* por análise de reflectância difusa utilizando o método de Kubelka-Munk para o catalisador TiO₂ P25.

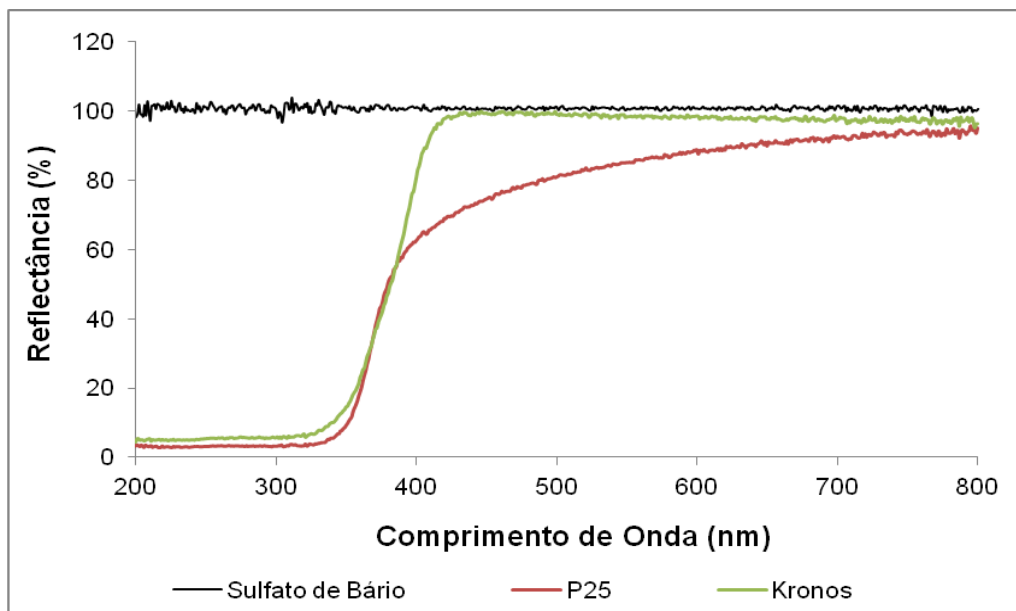


Figura 11: Comparação da reflectância (%) para os catalisadores TiO₂ P25 e C-TiO₂ Kronos vlp 7000 obtidos por análise de reflectância difusa sem a utilização do método de Kubelka-Munk.

Os valores da energia de *band gap* foram iguais a 3,42 eV e 3,22 eV para os catalisadores TiO₂ P25 e C-TiO₂ Kronos vlp 7000, respectivamente. A energia de *band gap* para o catalisador TiO₂ P25 está entre 3,0 e 3,2 eV (OPPENLÄNDER, 2003). Com relação ao fotocatalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000, WANAG *et al.* (2014) obtiveram energia de *band gap* igual a 3,28 eV, valor próximo ao obtido neste trabalho. Dessa forma, o catalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000, por necessitar de menor energia de *band gap*, deveria ter

apresentado melhor desempenho no visível, pois necessita de menor energia para ativá-lo. Entretanto, em nenhum dos experimentos verificou-se desempenho superior do fotocatalisador C-TiO₂ Kronos em relação ao do TiO₂ P25. O desempenho inferior apresentado pelo catalisador C-TiO₂ Kronos em relação ao TiO₂ P25 pode ter ocorrido pela não substituição do oxigênio por átomos de carbono, o que é alegado como responsável pela geração de novos estados de energia para o *band gap* de catalisadores modificados com carbono (GOLDSTEIN *et al.*, 2009).

5.1.4 Espectro de infravermelho

A Figura 12 apresenta os espectros de infravermelho para os catalisadores C-TiO₂ Kronos vlp 7000 (A) e TiO₂ P25 (B).

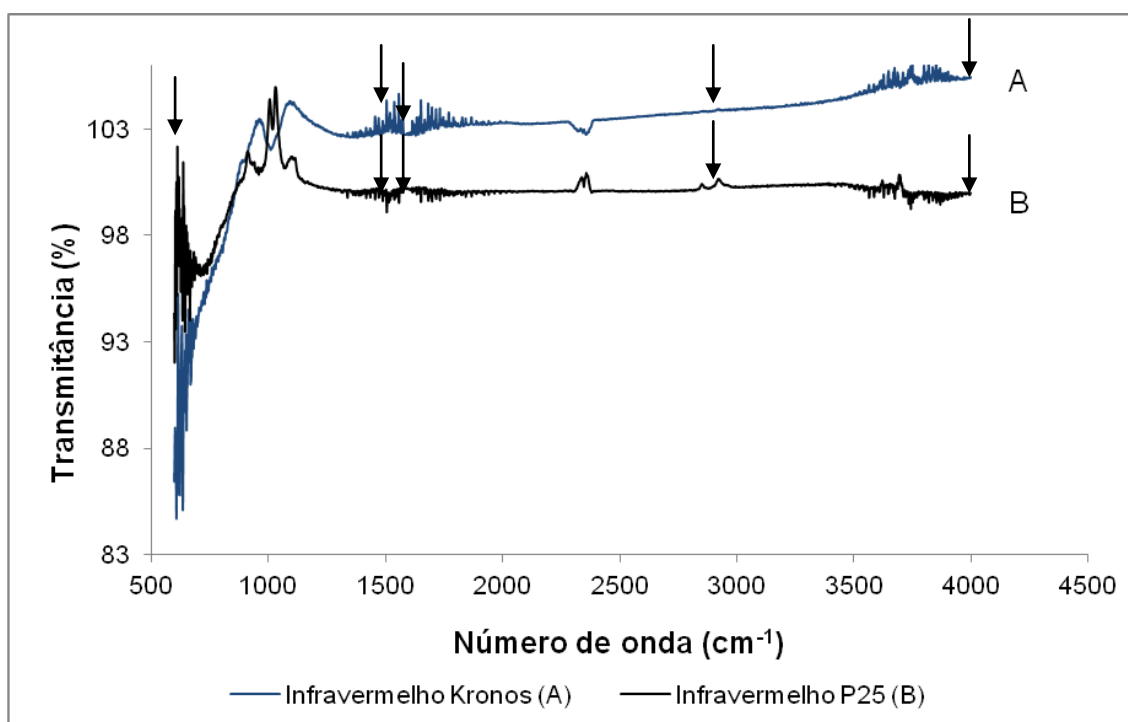


Figura 122: Espectros de infravermelho do C-TiO₂ Kronos vlp 7000 (A) e TiO₂ P25 (B).

Observando a Figura 12 é possível verificar que o espectro de infravermelho para ambos os catalisadores A e B apresenta duas bandas entre 3000 e 4000 cm⁻¹, possivelmente relacionadas ao estiramento do grupamento OH, provavelmente pelo fato da água estar adsorvida neste catalisador. Notam-

se também bandas em 600 cm^{-1} para ambos os catalisadores, indicando a presença de ligações O-Ti-O (SILVERSTEIN *et al.*, 1979). Além disso, as bandas de absorção no intervalo entre 1550 a 1630 cm^{-1} para o catalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000 sugerem que nessa faixa de absorção seja possível a existência do grupo arilo carboxilato presente na estrutura desse catalisador (<http://www2.sorocaba.unesp.br/professor/steve/TCM%20POSMAT%20S%202014/Espectroscopia%20Infravermelho/iv-1a.pdf>).

5.2 DETERMINAÇÃO DO pK_a DA ATRAZINA

A determinação do pK_a (e, logo, da constante de equilíbrio ácido-base) para a atrazina em solução aquosa foram realizados a partir de cinco soluções com mesma concentração (5 mg L^{-1}), em duplicata. Os respectivos valores de pH utilizados foram: 1; 1,5; 2; 3; 4; 5 e 7 para os quais foram obtidos os espectros de absorção UV-visível. A Figura 13 mostra a absorbância da ATZ em função do comprimento de onda para diferentes valores de pH. Além disso, a Figura 14 exemplifica como foi estimado o valor de pK_a para a atrazina. Nota-se a existência clara de dois isobésticos em 210 e 241 nm.

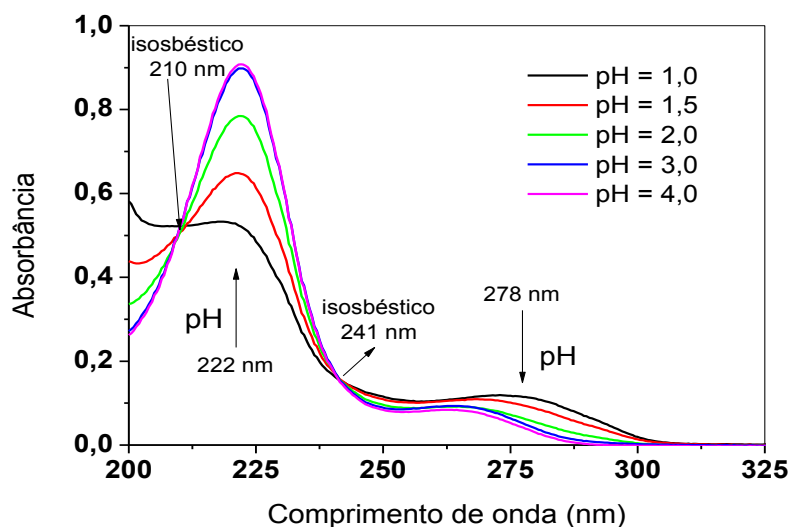


Figura 13: Espectro de absorção UV-VIS da atrazina em solução aquosa a diferentes pH.

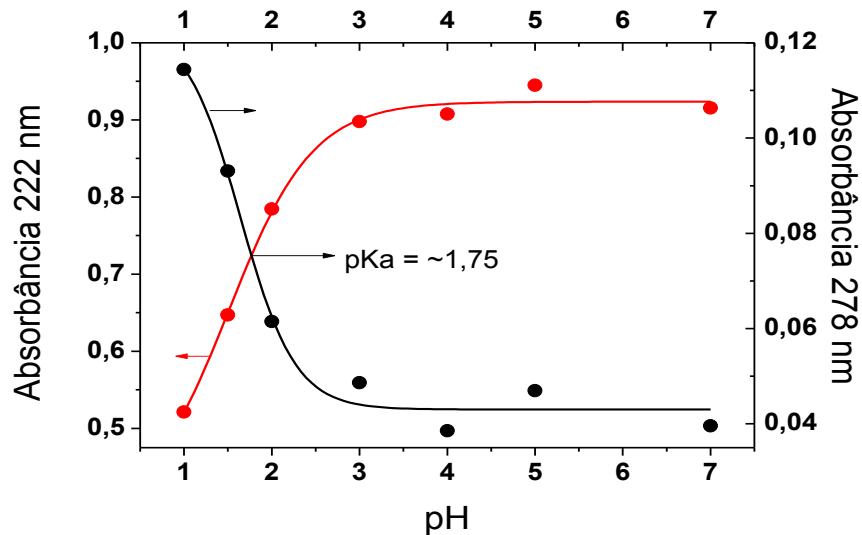


Figura 14: Método de estimativa do pKa da atrazina em solução aquosa.

De acordo com a Figura 13, obteve-se o valor aproximado do pKa para a atrazina igual a 1,75. Este valor está próximo dos valores apresentados em EMBRAPA (1999) e EXTOXNET (2014), respectivamente iguais a 1,68 e 1,70. Dessa forma, os valores de pH=6 e pH=7 das soluções foram selecionados de modo que a molécula da atrazina em solução aquosa estivesse na sua totalidade, em sua forma neutra.

5.3 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO MOLAR (ϵ) da ATRAZINA

Na Figura 15 são apresentados os valores do coeficiente de absorção molar da ATZ em solução aquosa, em função do comprimento de onda para os pH 1, 3 e 6,8 (pH= 6,8 corresponde ao pH natural da solução aquosa de atrazina).

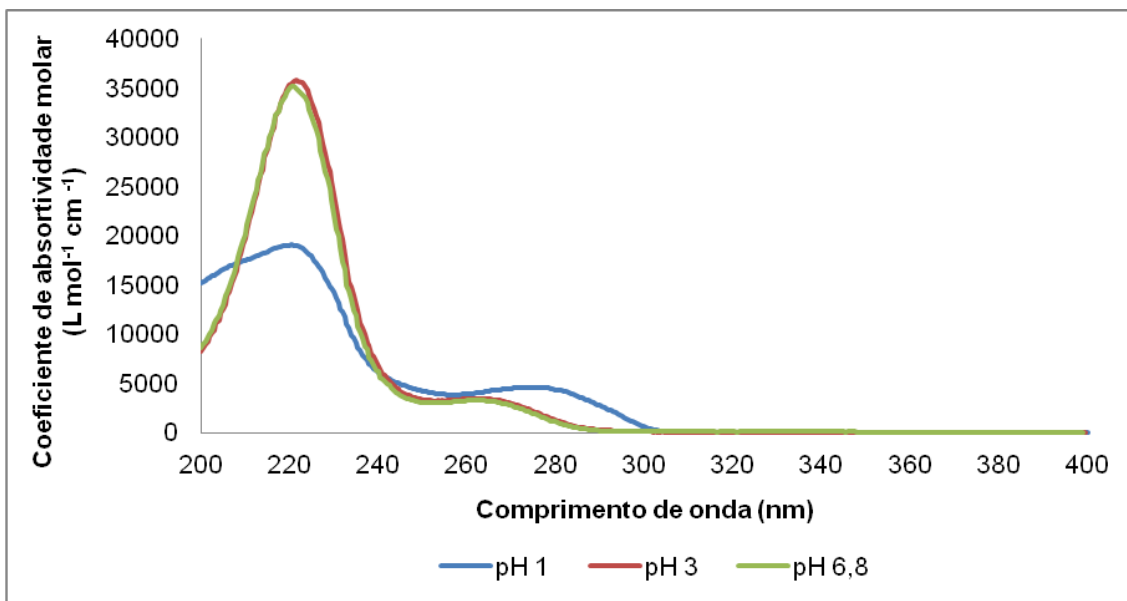


Figura 15: Espectro de absorção molar da atrazina a diferentes pH.

Analisando a Figura 15, observa-se que os valores de ϵ variam de acordo com os pH avaliados. A atrazina apresentou maior coeficiente de absorção molar ($\epsilon = 35000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) para os pH 3 e pH 6,8. Este experimento foi realizado para determinar qual seria o comprimento de onda no qual seria possível realizar a detecção da atrazina por meio da cromatografia líquida. Diante dos resultados, fixou-se a detecção do poluente em 220 nm nas análises cromatográficas, possibilitando assim a quantificação do poluente pré- e pós-tratamento. Os autores LIU *et al.* (2008) e SATAPANAJARU *et al.* (2008) também utilizaram o comprimento de onda em 220 nm para detecção da atrazina.

5.4 AJUSTE DO SIMULADOR SOLAR

Para aferir se a lâmpada do simulador solar emitia radiação equivalente à do espectro solar, foram realizadas medições por meio do espectrorradiômetro (Luzchem SPR-4002, 235- 850 nm) nas potências de 1000 W e 2000 W, consideradas seguras para operação do medidor. As medidas foram realizadas sempre com o mesmo posicionamento, de modo que o feixe de luz do simulador solar incidisse sobre o coletor CPC do reator na mesma

posição, mantendo-se a distância de 3 m entre os dois. A Figura 16 exemplifica as medições realizadas.

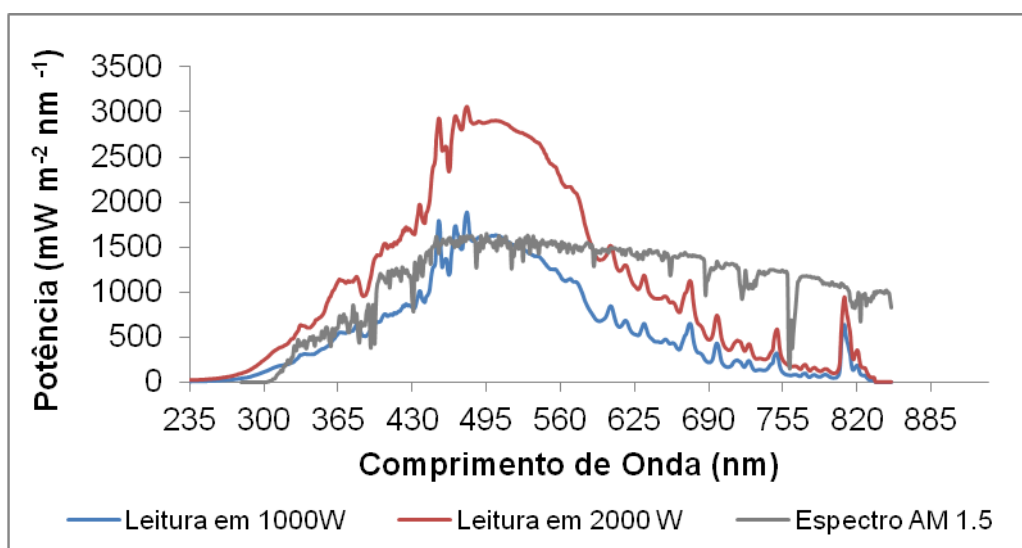


Figura 16: Espectro de emissão do simulador solar.

A Figura 16 mostra que a emissão do simulador solar em 1000 W aproxima-se mais do espectro solar padrão AM 1.5 (<http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5>) quando comparado ao espectro obtido para a fonte de 2000 W. Entretanto, quando se deixou o simulador funcionando por duas horas, observou-se que a lâmpada em 1000 W ligou e desligou duas vezes, não demonstrando ser estável por este período de tempo. Já o simulador em 2000 W foi testado por igual período de tempo e não apresentou nenhum tipo de oscilação no funcionamento da lâmpada. Diante deste problema, foi necessário reajustar o foco do simulador solar. Com o novo ajuste do foco do simulador solar em 2000 W, foi possível obter um espectro de emissão mais semelhante ao espectro padrão AM 1.5 e ao espectro de um simulador solar comercial. Além disso, também foi realizada a medição do espectro solar (real) no mesmo ponto geográfico, por volta de meio dia. Todas as medições e comparações dos espectros de emissão estão representadas na Figura 17.

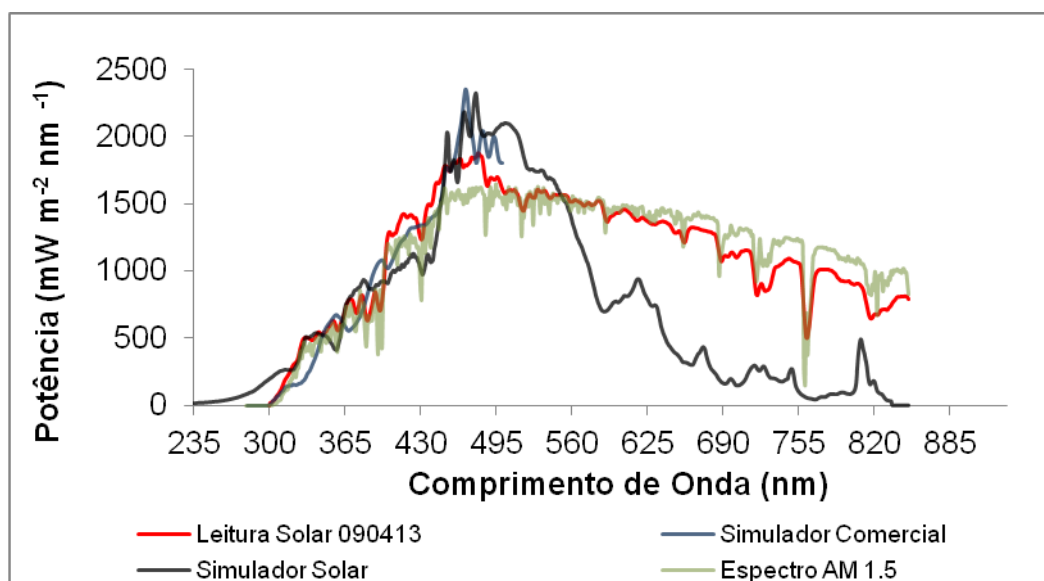


Figura 17: Comparação entre os diferentes espectros de emissão.

Por fim, após o ajuste representado na Figura 17, optou-se por fixar a potência da fonte do simulador em 2000 W, com a finalidade de realizar os ensaios de degradação fotocatalítica da atrazina.

5.5 CARACTERIZAÇÃO ACTINOMÉTRICA DO REATOR

O experimento de actinometria de ferrioxalato, realizado no reator fotoquímico sendo irradiado pelo simulador solar com a lâmpada em 2000 W, foi procedido conforme descrito no item 4.7. No intervalo de tempo considerado (11 minutos), a formação de $[\text{Fe(II)}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ a partir de $[\text{Fe(III)}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ para os dois ensaios realizados neste trabalho apresentou cinética de ordem zero, com taxas de reação iguais a $1,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $8,63 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente para os ensaios 1 (a) e 2 (b). A Figura 18 apresenta as evoluções das concentrações de Fe(II) em função do tempo para a irradiação obtida no experimento actinométrico.

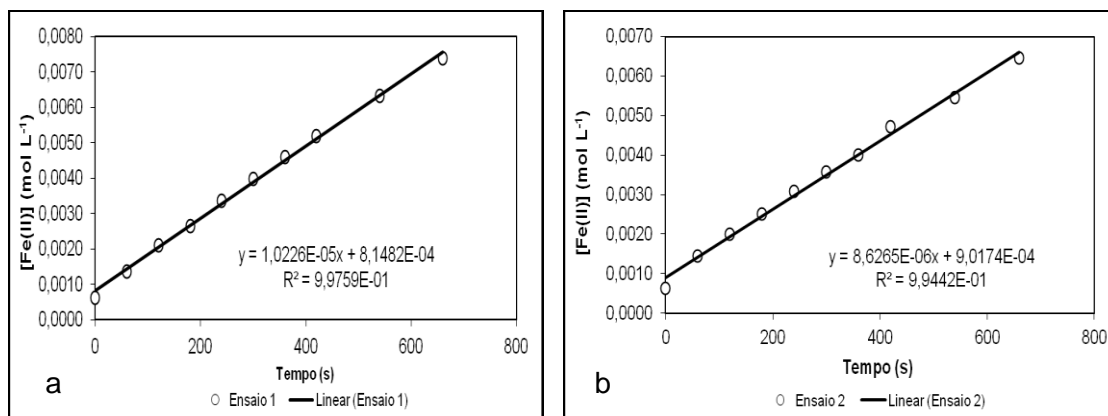


Figura 18: Evolução da concentração de Fe(II) na solução actinométrica em função do tempo de irradiação para os ensaios 1 (a) e 2 (b).

Com os resultados obtidos pelos ensaios actinométricos, foi possível obter as taxas de emissão de fótons iguais a $3,37 \times 10^{-5}$ Einstein $L^{-1}s^{-1}$ e $3,09 \times 10^{-5}$ Einstein $L^{-1}s^{-1}$, respectivamente para os ensaios 1 (a) e 2 (b).

5.6 ENSAIOS DE CONTROLE

Inicialmente foram realizados ensaios preliminares de controle com atrazina, descritos nos itens 5.6.1 a 5.6.3. Estes ensaios tiveram por objetivo avaliar os possíveis fatores que poderiam contribuir para a degradação do herbicida durante os experimentos de fotocatalise heterogênea.

5.6.1 Ensaio de hidrólise

Os ensaios de hidrólise para a atrazina foram realizados na ausência de luz, em triplicata, com $30 \text{ mg } L^{-1}$ do poluente, pH 6 e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados médios das duplicatas estão representados na Figura 19.

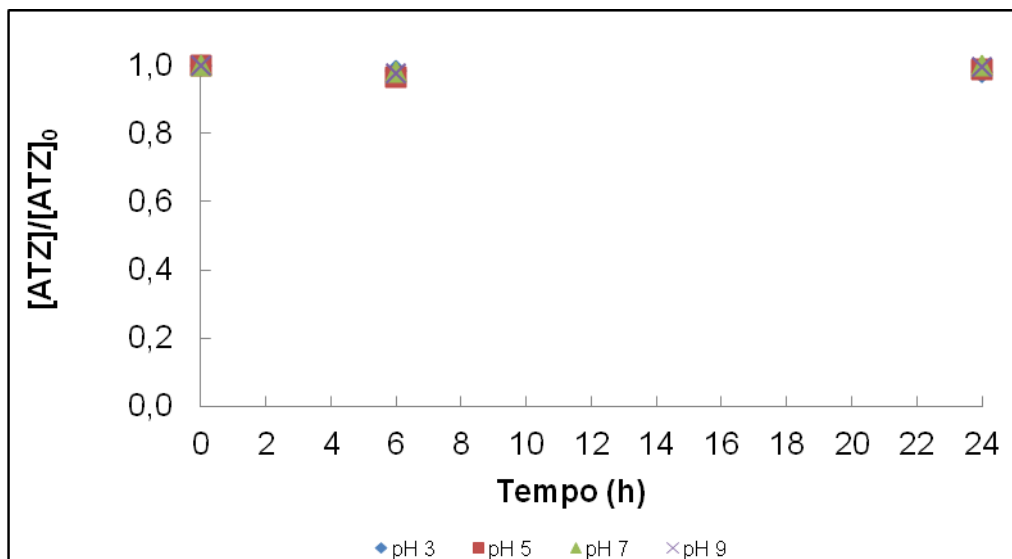


Figura 19: Resultados dos experimentos de hidrólise para a atrazina.

As soluções apresentaram estabilidade, não sendo observada hidrólise da ATZ em 24 horas. Resultados similares são descritos por BEZBARUAH e KALITA (2010). Estes ensaios de controle também permitem dizer que a degradação da ATZ por meio da fotocatalise heterogênea não sofre interferência da hidrólise independente do pH adotado para os experimentos.

5.6.2 Ensaio de adsorção da atrazina nos fotocatalisadores

Os experimentos de adsorção foram realizados na ausência de luz, fixando-se a concentração inicial da atrazina em 30 mg L^{-1} , variando-se somente a quantidade dos catalisadores TiO_2 P25 ou C- TiO_2 Kronos vlp 7000 em 200 e 500 mg L^{-1} . Para o TiO_2 P25 foi utilizado pH 6 e pH 7 para o TiO_2 Kronos, ambos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Foram realizados dois experimentos para cada catalisador em triplica, nas quantidades citadas. As Figuras 20 e 21 mostram os resultados obtidos nos ensaios.

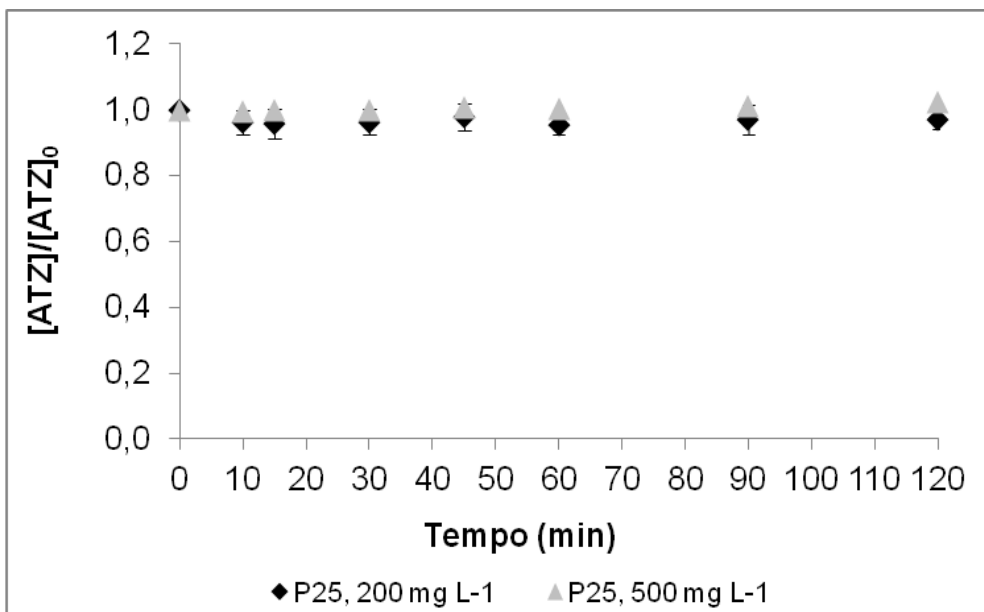


Figura 20: Resultado do experimento de adsorção de ATZ para o catalisador TiO₂ P25.

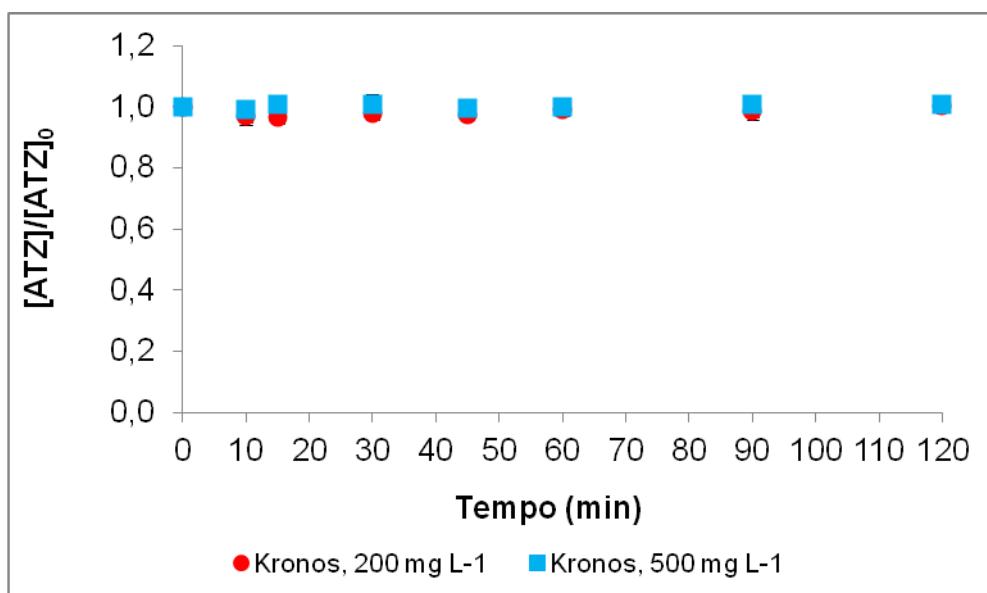


Figura 21: Resultado do experimento de adsorção de ATZ para o catalisador C-TiO₂ Kronos.

Analisando as Figuras 20 e 21, observa-se que para ambas as concentrações testadas para os catalisadores TiO₂ P25 e C-TiO₂ Kronos vlp 7000 não se verificou remoção da ATZ por adsorção nos fotocatalisadores.

5.6.3 Ensaio de fotólise

Os experimentos de fotólise foram realizados empregando o reator tubular com coletor parabólico composto (CPC), irradiado por meio do simulador solar à potência de 2000 W. A solução de atrazina introduzida no reator foi preparada com concentração de 30 mg L⁻¹, em pH 6 e concentração de oxigênio dissolvido em 8,5 mg L⁻¹. Estes ensaios foram realizados a 25 °C em duplicata e na ausência dos catalisadores. A Figura 22 mostra a evolução da concentração média da atrazina ao longo do tempo.

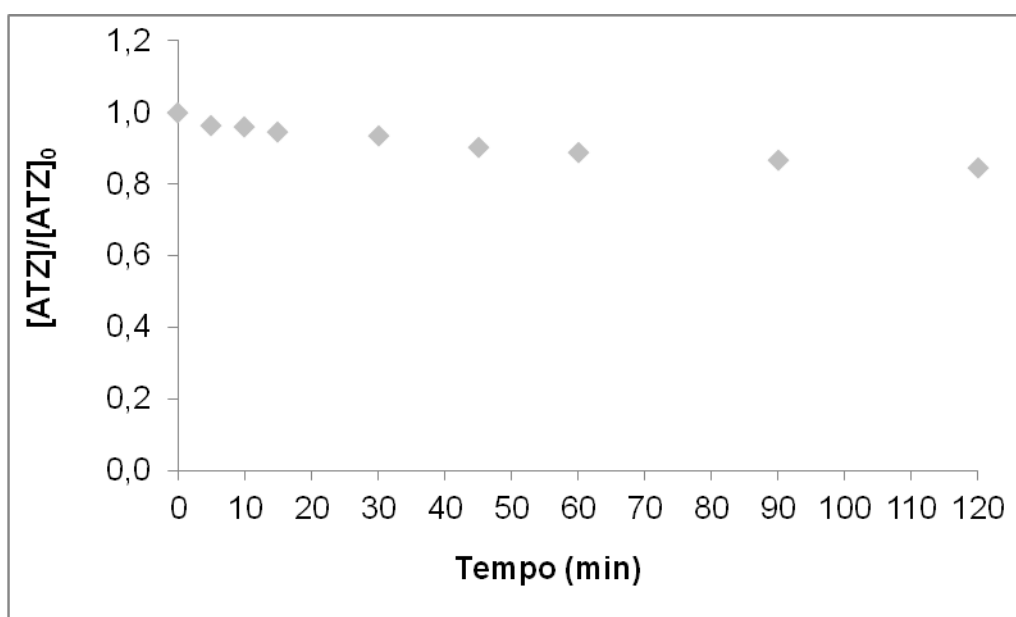


Figura 22: Evolução da concentração média da ATZ no experimento de fotólise.

Analisando a Figura 22, foi possível observar que houve aproximadamente 18% de remoção da atrazina por fotólise ao final de 120 minutos. Essa remoção é resultante da cisão homolítica da atrazina por meio da radiação UV, mesmo sendo emitida em baixa intensidade pelo simulador solar, conforme mostra o espectro de emissão da lâmpada na Figura 16. Resultados similares de degradação por fotólise (~15%) foram obtido por MUÑOS *et al.* (2011) sob radiação solar real. Por outro lado, os autores FENOLL *et al.* (2012), LIU *et al.* (2008) e MINERO *et al.* (1996) relataram em seus trabalhos que a contribuição por meio da fotólise sob luz solar foram inexpressivas.

5.7 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DOS CATALISADORES TiO₂ P25 DEGUSSA e C-TiO₂ KRONOS vlp 7000 NA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA

A quantidade de catalisador utilizada em solução é um dos parâmetros importantes que influenciam o processo de degradação fotocatalítica. Para avaliar esse fator, foram realizados oito experimentos, todos em duplicata. A solução contendo o poluente e os catalisadores foram preparados com volume total de 2 L. A concentração inicial de ATZ foi igual a 30 mg L⁻¹. Foram avaliadas quatro concentrações diferentes de ambos os fotocatalisadores: 100, 200, 500 e 1000 mg L⁻¹. O pH inicial foi ajustado em 6,0 para o TiO₂ P25 e 7,0 para o C-TiO₂ Kronos vlp 7000, empregando soluções aquosas de ácido sulfúrico (1 mol L⁻¹) ou de hidróxido de sódio (1 mol L⁻¹). Fixou-se o pH em 6 para o catalisador P25 e 7,0 para o C-TiO₂ Kronos, uma vez que nestes valores de pH os catalisadores não se encontram em seu ponto isoelétrico. As Figuras 23 e 24 apresentam os resultados dos experimentos realizados.

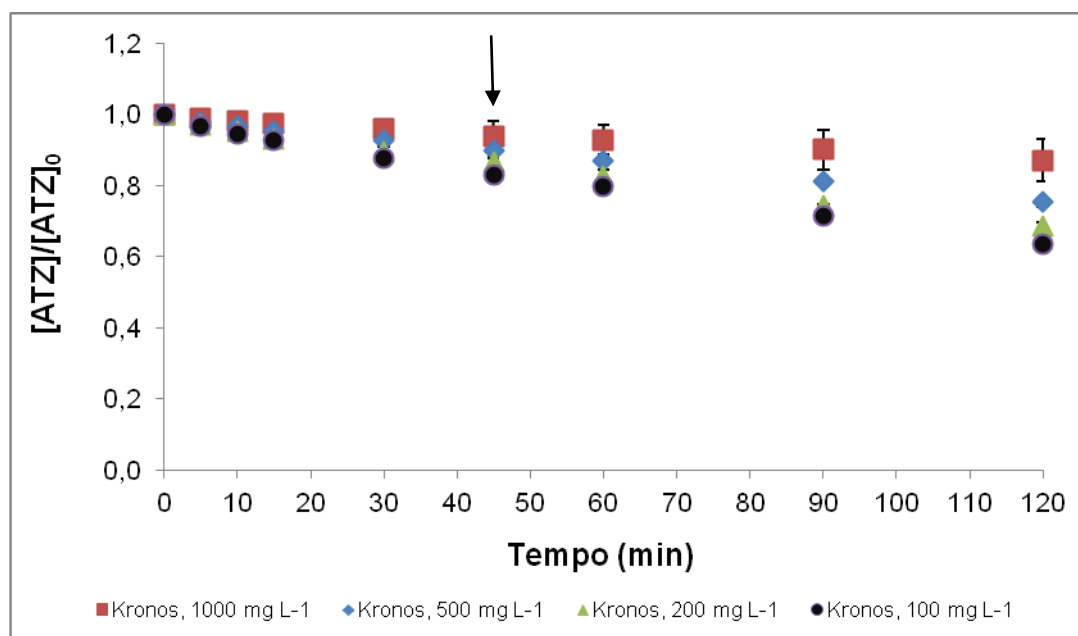


Figura 23: Influência da concentração do catalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000 na degradação da atrazina.

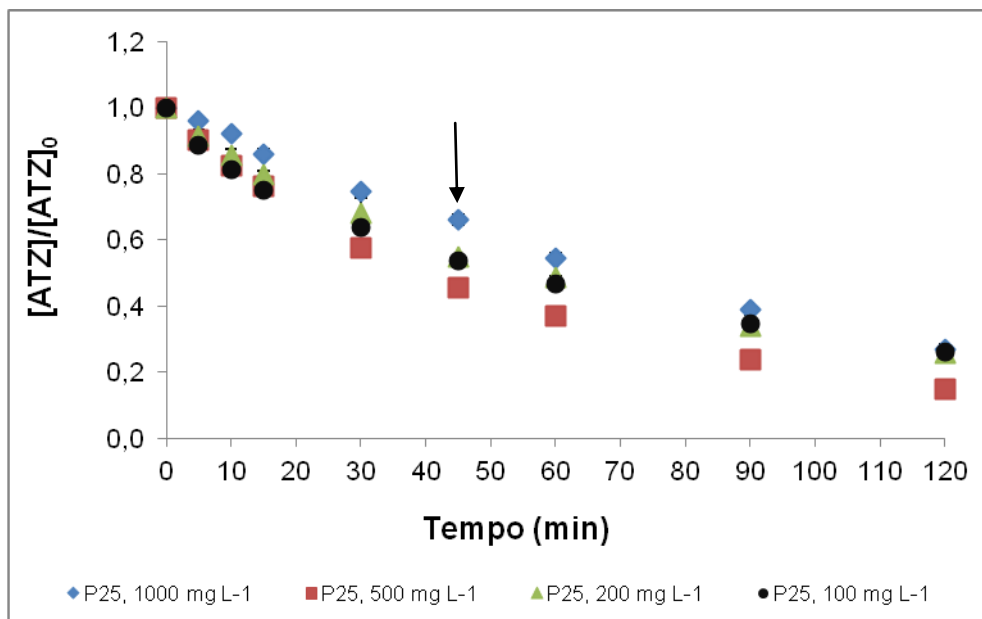


Figura 24: Influência da concentração do catalisador TiO₂ P25 na degradação da atrazina.

Analisando os resultados da Figura 23, com o uso de 100 mg L⁻¹ do catalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000 obteve-se a melhor degradação da atrazina, com 37% de degradação em 120 minutos de experimento. Porém, para a concentração de 200 mg L⁻¹, percebeu-se que não houve uma diferença significativa na degradação em relação a 100 mg L⁻¹. Observou-se menor porcentagem de degradação da atrazina para as concentrações de 500 e 1000 mg L⁻¹, com remoções de 25 e 13%, respectivamente. Dessa forma, a concentração adequada para esse catalisador foi 100 mg L⁻¹.

O catalisador C-TiO₂ Kronos apresentou efeito contrário ao do TiO₂ P25 com a variação da concentração. Conforme a concentração do C-TiO₂ Kronos foi reduzida de 1000 para 100 mg L⁻¹, foi possível observar aumento na degradação da ATZ. Este efeito também foi observado por alguns autores para diferentes contaminantes degradados empregando catalisadores modificados, que não eram o Kronos (BARAKAT *et al.*, 2005; ANDREOZZI *et al.*, 2000) e DIJKSTRA *et al.*, 2001). Além disso, CHEN e RAY (1998); ISHIKI *et al.* (2005) e MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN (2006) relataram que em altas concentrações de catalisador também pode ocorrer a agregação de partículas formando partículas maiores, o que reduz a área de interface entre o substrato e o catalisador, causando um decréscimo no número de sítios ativos superficiais disponíveis e, conseqüentemente, um decréscimo na eficiência da

fotodegradação, fato que pode ter ocorrido para o catalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000, já que este não apresentou significativa eficiência na remoção da atrazina, quando comparado com o TiO₂ P25.

Com relação à Figura 24, percebe-se que 500 mg L⁻¹ do catalisador TiO₂ P25 foi a concentração que propiciou melhor fotodegradação da atrazina ao final de 120 minutos (86%), em relação a todas as concentrações testadas e ao catalisador C-TiO₂ Kronos. Nas demais concentrações testadas de TiO₂ P25 (1000, 200 e 100 mg L⁻¹) obtiveram-se remoções de ATZ de 73%, 74% e 74,2% respectivamente. Os autores VELEGRAKI *et al.* (2014) encontraram resultados iguais aos testados com relação à concentração ótima do catalisador TiO₂ P25. Segundo XI e GEISSEN (2001) o uso de maior quantidade de catalisador pode apresentar uma vantagem interessante no sentido da mais fácil separação dos particulados da suspensão, em relação ao que ocorre com o uso de menores quantidades de catalisador, sendo particularmente relevante em processos de tratamentos reais, quando existe a necessidade da recuperação do fotocatalisador do resíduo tratado.

Por fim, durante os experimentos também foram monitoradas as concentrações do carbono orgânico total (COT). Analisando a Figura 25 observa-se que não houve mineralização importante para ambos os catalisadores, com valores inferiores a 10%. Resultados semelhantes foram relatados em estudos anteriores com atrazina realizados por MINERO *et al.* (1996). A formação de ácido cianúrico como produto intermediário pode interferir no processo de degradação, uma vez que este composto pode ser adsorvido na superfície do catalisador. Além disso, este produto intermediário pode competir com a atrazina pelos radicais hidroxila e compostos intermediários oxidados estáveis podem bloquear os sítios ativos dos fotocatalisadores, o que poderia contribuir para a baixa degradação ATZ obtido com o catalisador C-TiO₂ Kronos (CAO *et al.*, 2000). Contudo, ZAHRAA *et al.* (2003) afirmam que os intermediários formados não competem com a atrazina quanto à adsorção na superfície do catalisador TiO₂ P25.

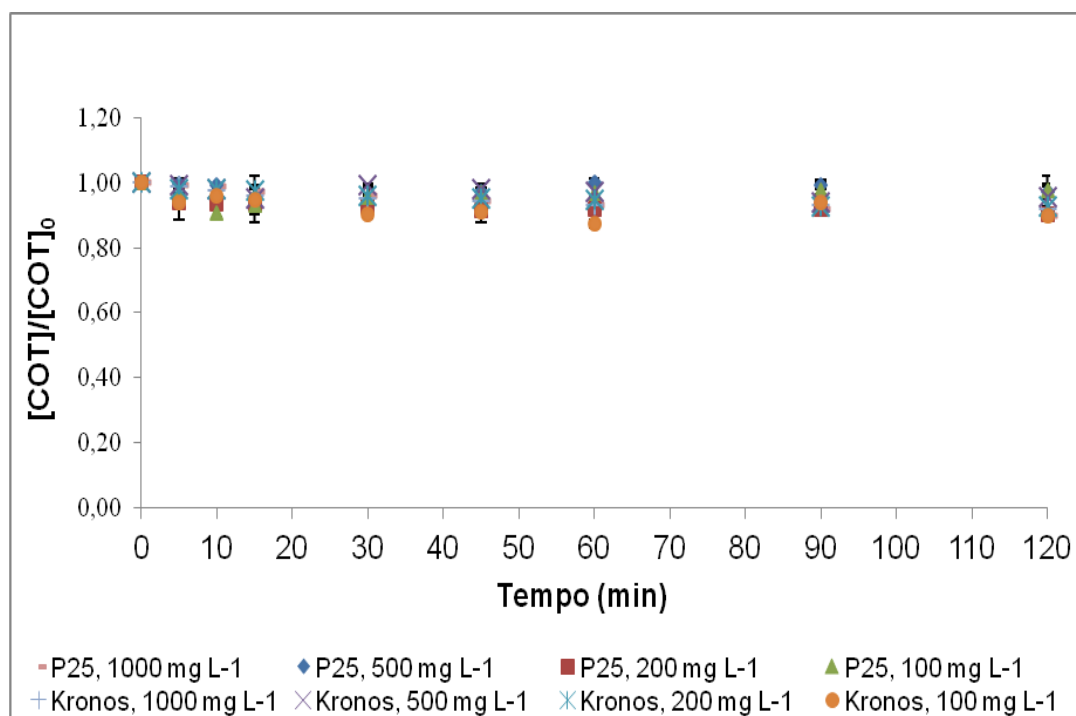


Figura 25: Evolução do carbono orgânico total nos experimentos de degradação de atrazina realizados com os catalisador TiO₂ P25 e C-TiO₂ Kronos vlp 7000.

5.8 ESTUDO CINÉTICO

5.8.1 Fotocatálise heterogênea da atrazina com o uso do catalisador TiO₂ P25

Foram realizados cinco experimentos de degradação da atrazina, em duplicata, por meio da fotocatálise heterogênea, mantendo a concentração do catalisador TiO₂ P25 em 500 mg L⁻¹ para cinco concentrações iniciais de ATZ (1, 5, 10, 20 e 30 mg L⁻¹). Os resultados estão apresentados na Figura 26.

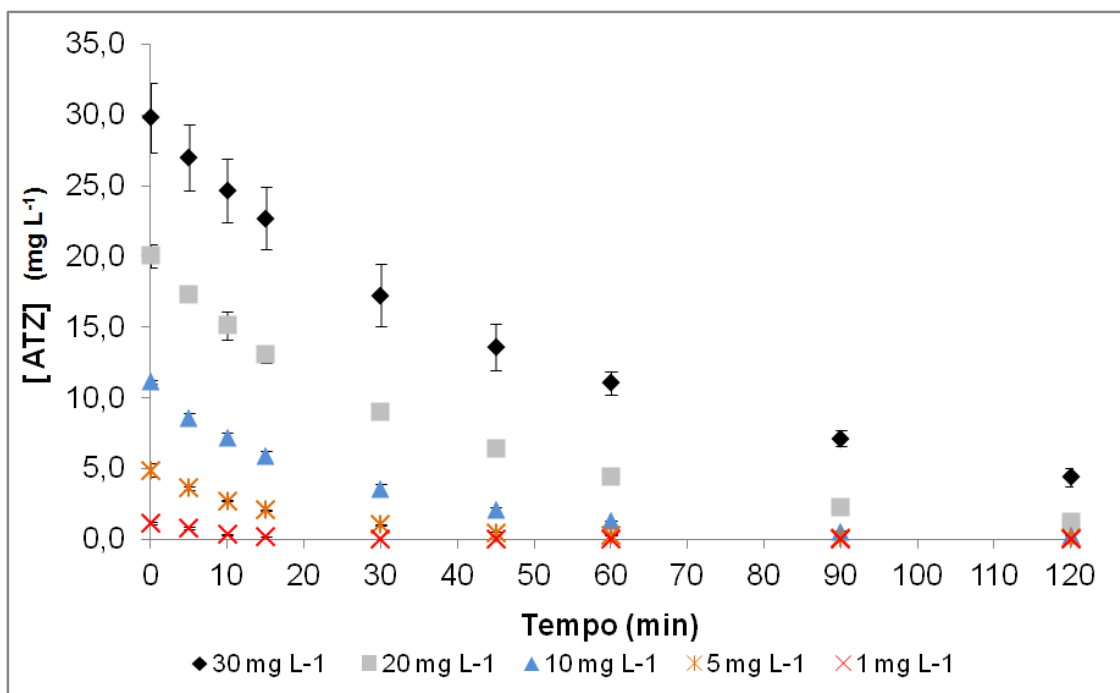


Figura 26: Resultados dos experimentos de degradação de atrazina a diferentes concentrações iniciais para o catalisador TiO₂ P25.

Os resultados obtidos na Figura 26 mostram que a fotocatalise promoveu significativa remoção de ATZ ao final de 120 minutos de experimento. As degradações do herbicida foram de 100; 98; 98; 93 e 86%, aproximadamente, para as concentrações iniciais de 1; 5; 10; 20 e 30 mg L⁻¹, respectivamente. Dessa forma, a partir da Figura 26 foi possível estimar os valores da taxa inicial de degradação para cada concentração testada do pesticida na Figura 26, apresentados na Figura 27. Analisando a Figura 27, é possível observar que, conforme aumentou a concentração inicial do pesticida atrazina, houve aumento na taxa inicial de degradação até a concentração de 20 mg L⁻¹. A partir dessa concentração se observou um decréscimo na taxa de degradação para a ATZ. Uma possível justificativa para este comportamento considera que ATZ em maiores concentrações pode competir com o fotocatalisador pela radiação UV-vis incidente, acarretando redução da eficiência da reação fotocatalítica devido à diminuição da concentração de •OH formado (TANG e AN, 1995; SO *et al.*, 2002; GRZECHULSKA e MORAWSKI, 2002; DANESHVAR *et al.*, 2007). Por outro lado, o acúmulo de ATZ e de seus produtos de degradação da ATZ adsorvidos na superfície das partículas, particularmente quando a concentração inicial do herbicida é maior, também

pode limitar o desempenho do fotocatalisador quanto à geração de espécies oxidantes.

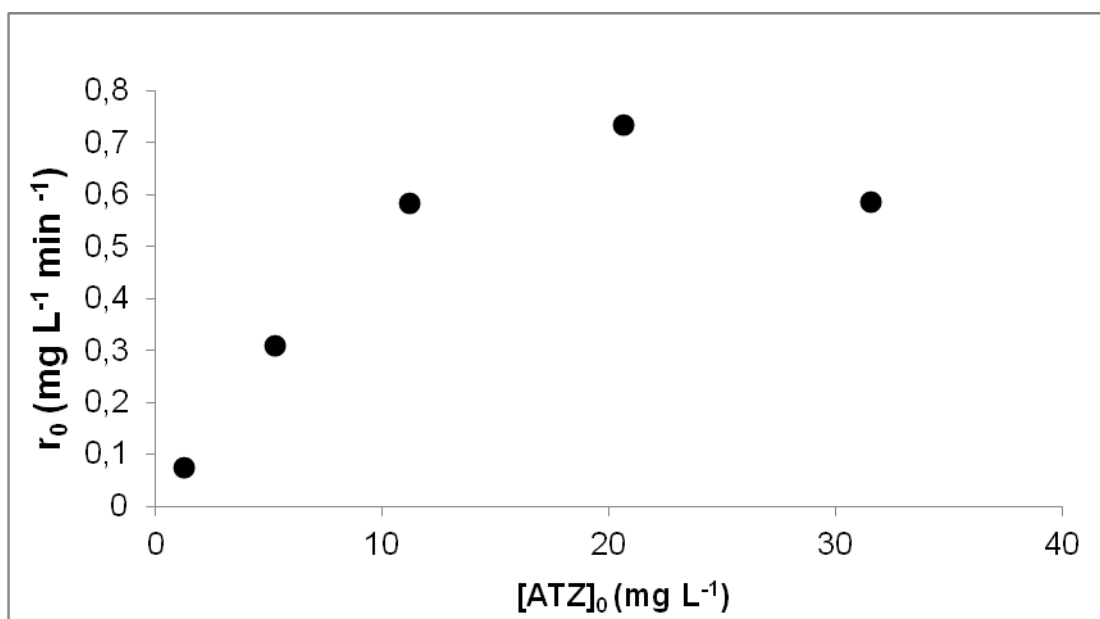


Figura 27: Taxa inicial de degradação (r_0) em função da concentração inicial de ATZ. Condições experimentais: [TiO₂ P25] = 500 mg L⁻¹; pH = 6; 25°C.

Foi proposto um modelo simples para a degradação da ATZ em função do tempo. Para isso, foram estimados os parâmetros K_r e K_{ads} (Equações 11-12) (GALVEZ e RODRÍGUEZ, 2001), conforme o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (LH). Para um sistema batelada:

$$r = -\frac{dC_{ATZ}}{dt} = Kr\theta x = \frac{K' * C_{ATZ}}{1 + K_{ads} * C_{ATZ}} \quad (11)$$

$$K' = Kr * K_{ads} \quad (12)$$

Em que:

K_r : Constante de taxa de reação, em mg L⁻¹ min⁻¹;

K_{ads} : Constante de adsorção da ATZ nas partículas de TiO₂, em L mg⁻¹;

C_{ATZ} : concentração de atrazina, em mg L⁻¹.

A partir da Figura 28, foram encontrados os valores de K_r e K_{ads} do modelo de Langmuir-Hinshelwood para a degradação de ATZ usando o fotocatalisador TiO₂ P25, sendo iguais a 1,57 mg L⁻¹ min⁻¹ e 0,041 L mg⁻¹,

respectivamente. Essa abordagem simplificada exclui, evidentemente, a contribuição da fotólise direta do herbicida, discutida na seção 5.6.3, mas é útil para comparação com o outro fotocatalisador estudado neste trabalho.

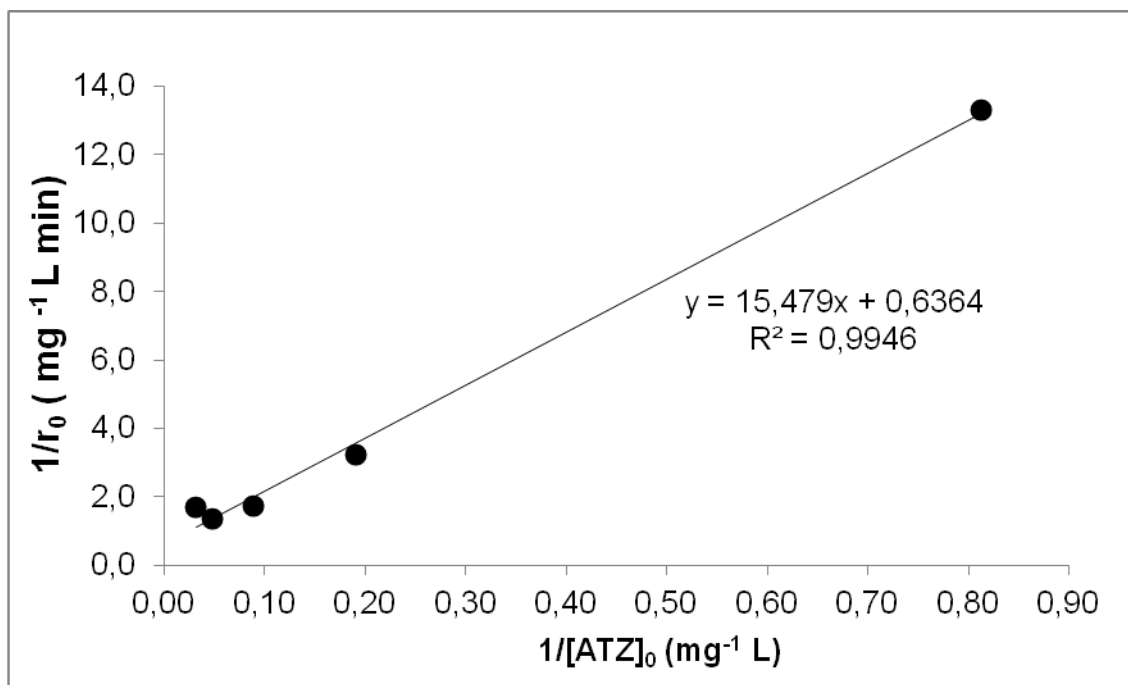


Figura 28: Determinação dos parâmetros K_r e K_{ads} do modelo Langmuir-Hinshelwood (LH) para o fotocatalisador TiO_2 P25.

Procurou-se identificar os possíveis compostos intermediários de degradação persistentes, sugeridos pela análise cromatográfica durante o estudo da degradação da atrazina por meio do catalisador TiO_2 P25 (por exemplo, Figura 29). Para tanto, foi obtido o espectro de massa de uma amostra coletada ao final de duas horas de experimento, realizado com concentração inicial de ATZ de 30 mg L^{-1} . Os resultados obtidos são ilustrados nas Figuras 30 a 32.

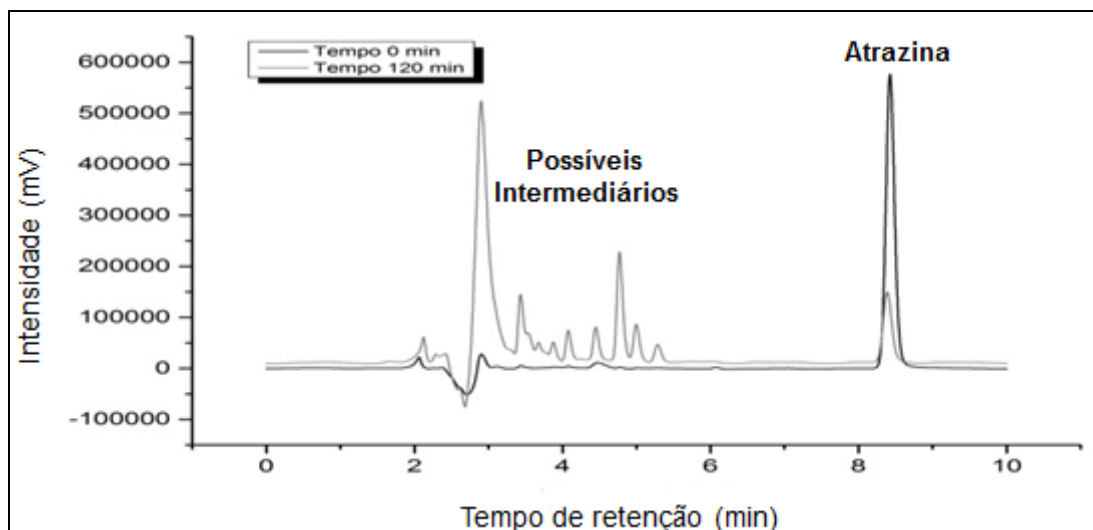


Figura 29: Exemplo de cromatograma obtido nos estudos de degradação de atrazina para o catalisador TiO₂ P25.

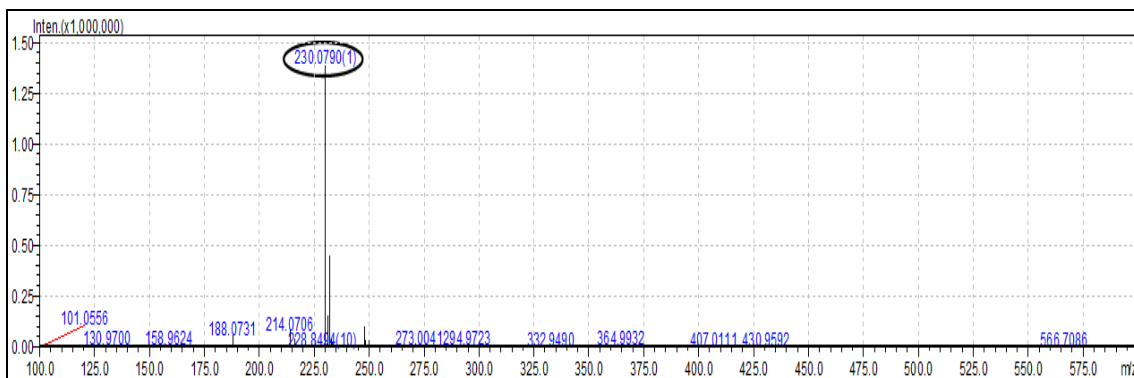


Figura 30: Espectro de massas para o composto 2-cloro-4-metiletanolamino-6-isopropilamino-S-triazina.

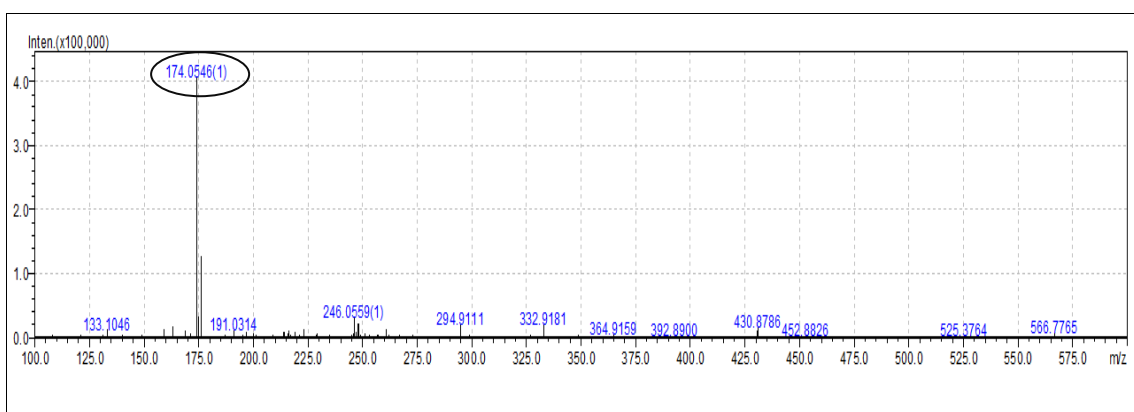


Figura 31: Espectro de massas para o composto 2-cloro-4-etilamino-6-amino-S-triazina.

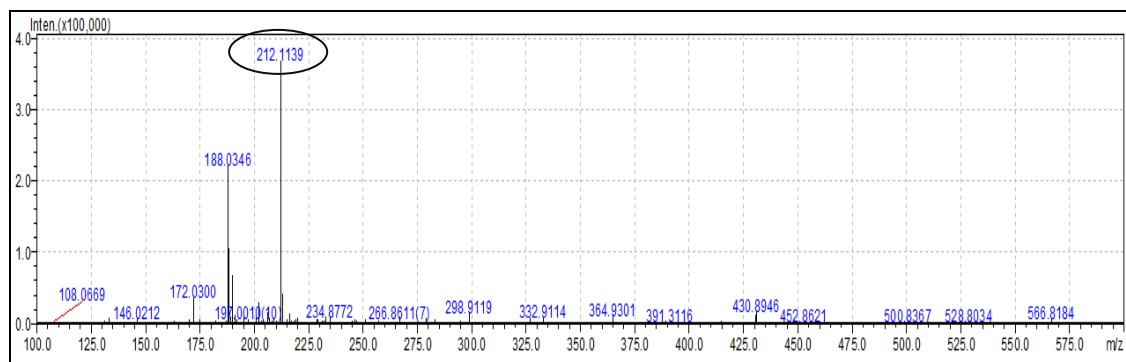


Figura 32: Espectro de massas para o composto 2-hidróxi-4-acetamino-6-isopropilamino-S-triazina.

Como observado nas Figuras 30 a 32 foram identificados três prováveis intermediários formados na degradação parcial da ATZ: 2-cloro-4-metiletanolamino-6-isopropilamino-S-triazina ($230,08 \text{ g mol}^{-1}$), com tempo de eluição de 3,315 minutos; 2-hidróxi-4-acetamino-6-isopropilamino-S-triazina ($212,10 \text{ g mol}^{-1}$), com tempo de eluição de 0,995 minutos; e 2-cloro-4-etilamino-6-amino-S-triazina ($174,06 \text{ g mol}^{-1}$), com tempo de eluição igual a 1,325 minutos, cujas fórmulas estruturais estão representadas na Figura 33. KONSTANTINO *et al.* (2001), também relataram em seu trabalho esses três prováveis intermediários identificados nesta análise inicial.

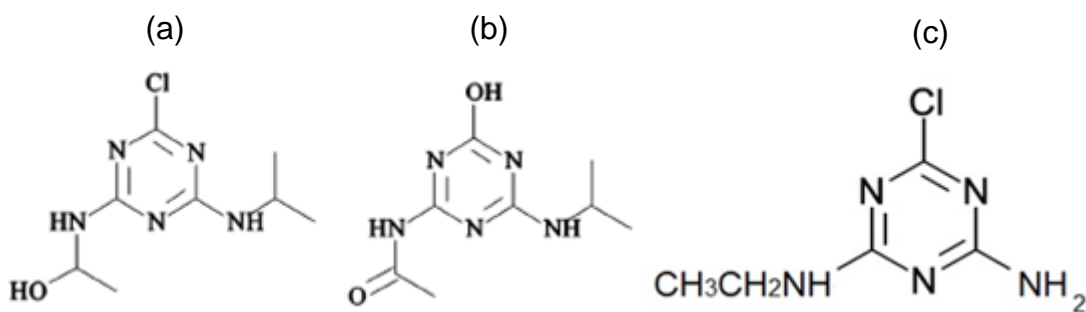


Figura 33: Fórmulas estruturais dos produtos de degradação da atrazina: (a) 2-cloro-4-metiletanolamino-6-isopropilamino-S-triazina; (b) 2-hidróxi-4-acetamino-6-isopropilamino-S-triazina; e (c) 2-cloro-4-etilamino-6-amino-S-triazina.

A Figura 34 mostra a evolução da concentração do carbono orgânico total (COT) em função do tempo para os experimentos mostrados na Figura 26.

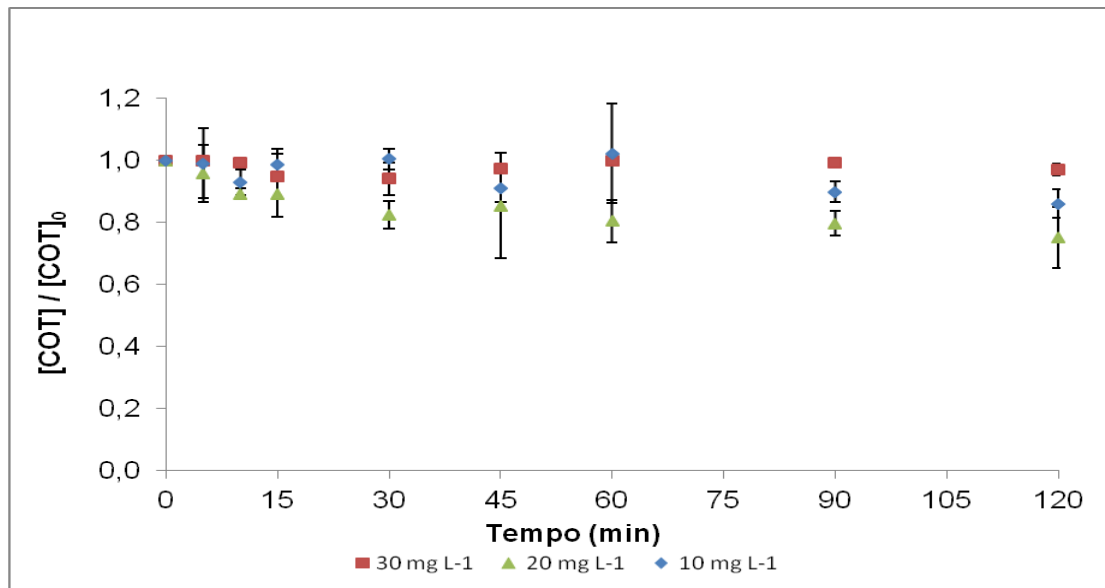


Figura 34: Resultados das medidas de COT para os experimentos de degradação de ATZ a diferentes concentrações iniciais usando o catalisador TiO₂ P25.

Como mostrado na Figura 34, a mineralização da ATZ a CO₂ e H₂O não foi significativa no decorrer dos experimentos. A baixa mineralização (<30%) está associada à formação de compostos intermediários persistentes, como os identificados por espectrometria de massas. Resultados similares são apresentados no trabalho de MINERO *et al.* (1996). Além disso, não foi possível apresentar os resultados de COT resultantes da degradação da ATZ para as concentrações de 1 e 5 mg L⁻¹, considerando o limite de detecção do equipamento TOC-L empregado.

5.8.2 Fotocatálise heterogênea da atrazina com o uso do catalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000

Cinco experimentos de degradação da atrazina foram realizados em duplicata, por meio da fotocatálise heterogênea, mantendo a concentração do catalisador C-TiO₂ Kronos vlp 700 fixada em 100 mg L⁻¹, para cinco diferentes concentrações iniciais de ATZ (1, 5, 10, 20 e 30 mg L⁻¹). Os resultados estão apresentados na Figura 35.

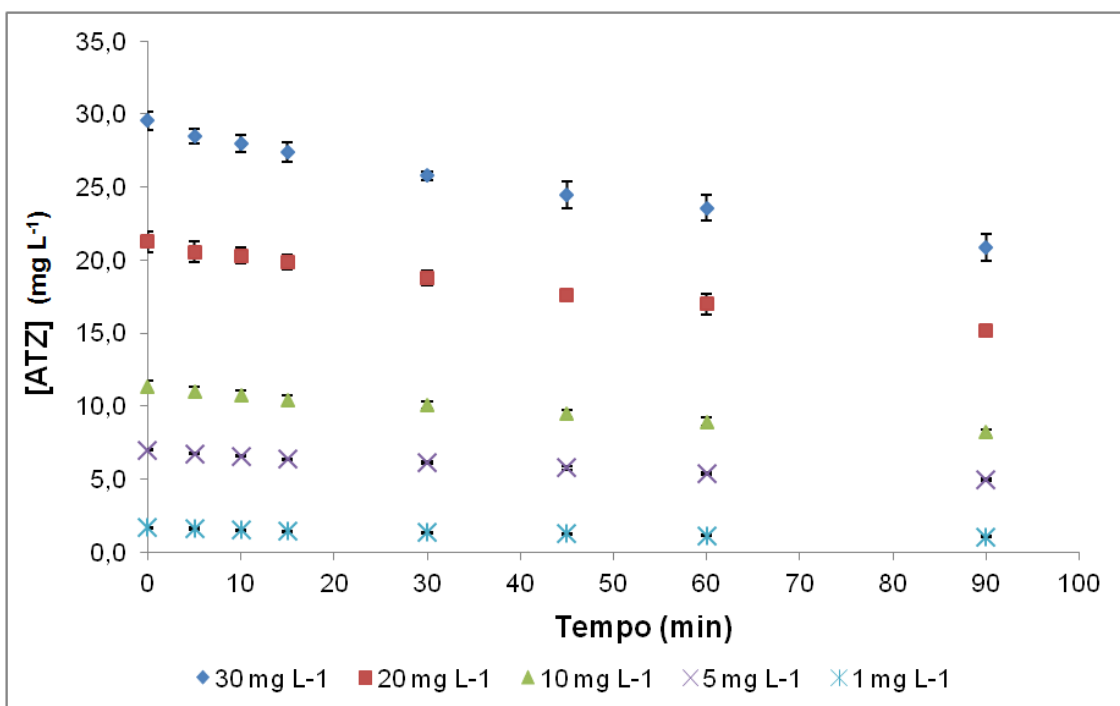


Figura 35: Resultados dos experimentos de degradação de atrazina a diferentes concentrações iniciais para o catalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000.

Os resultados obtidos mostram que nos experimentos empregando o catalisador C-TiO₂ Kronos vlp 700 não se obteve remoção importante da ATZ ao final de 120 minutos de experimento, quando comparado com ao desempenho do catalisador TiO₂ P25. O catalisador C-TiO₂ Kronos permitiu obter remoções do pesticida de 37; 35; 38; 39 e 45%, aproximadamente, para as concentrações iniciais de 1; 5; 10; 20 e 30 mg L⁻¹, respectivamente.

A partir da Figura 35 foi possível estimar o valor da taxa inicial da degradação para cada concentração testada de atrazina com o uso do catalisador C-TiO₂ Kronos. Na Figura 36 é possível observar que, conforme aumentou a concentração inicial do pesticida atrazina, houve aumento na taxa inicial de degradação para todas as concentrações testadas. Este comportamento difere do observado para o catalisador TiO₂ P25 (cf. Figura 27). De fato, como o catalisador C-TiO₂ Kronos apresenta maior área superficial, não deve ocorrer saturação de seus sítios superficiais por moléculas de ATZ e de produtos de degradação (formados em menor quantidade), o que faz com que a degradação, embora lenta, aumente com o aumento da concentração de ATZ. Por outro lado, a taxa de recombinação de cargas (pares elétron-lacuna) nesse fotocatalisador também deve ser maior em comparação à do TiO₂ P25, o

que poderia explicar as baixas remoções de ATZ obtidos ao final de 120 minutos de tratamento.

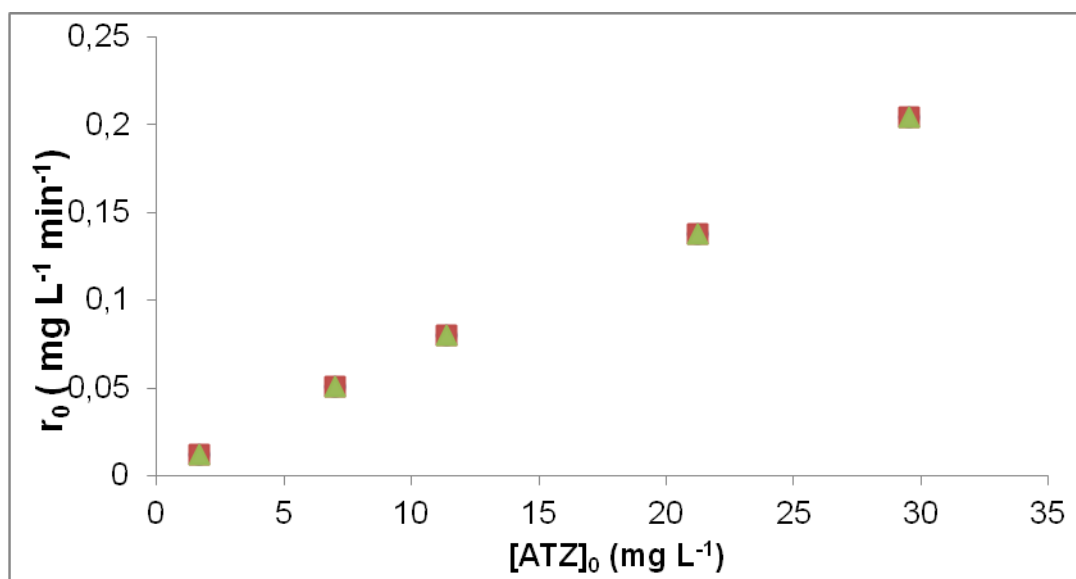


Figura 36: Taxa inicial de degradação (r_0) em função da concentração inicial de ATZ. Condições experimentais: $[C\text{-TiO}_2 \text{ Kronos vlp 7000}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 7$; 25°C .

Por meio da Figura 37, foram encontrados os valores de K_r e K_{ads} do modelo de Langmuir-Hinshelwood para a degradação de ATZ usando o fotocatalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000, sendo iguais a $1,34 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e $0,0107 \text{ L mg}^{-1}$, respectivamente. Embora o valor de K_r seja muito próximo do valor obtido para o fotocatalisador TiO₂ P25, o valor de K_{ads} para o catalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000 é quase dez vezes maior (cf. seção 5.8.1), o que se associa à área superficial específica substancialmente maior ($258,4$ e $45,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para os catalisadores TiO₂ P25 e C-TiO₂ Kronos, respectivamente). De fato, a degradação da ATZ empregando este catalisador segue cinética aproximada de ordem zero para as diferentes concentrações iniciais do herbicida (Figura 35), o que está de acordo com o modelo LH (cf. Equação 11). Considerando a hipótese de que a contribuição da fotólise direta do herbicida seja similar, independentemente do fotocatalisador empregado, pode-se dizer que o modelo LH constitui uma boa aproximação para a taxa de degradação da atrazina por meio de fotocatalise heterogênea para os dois catalisadores estudados.

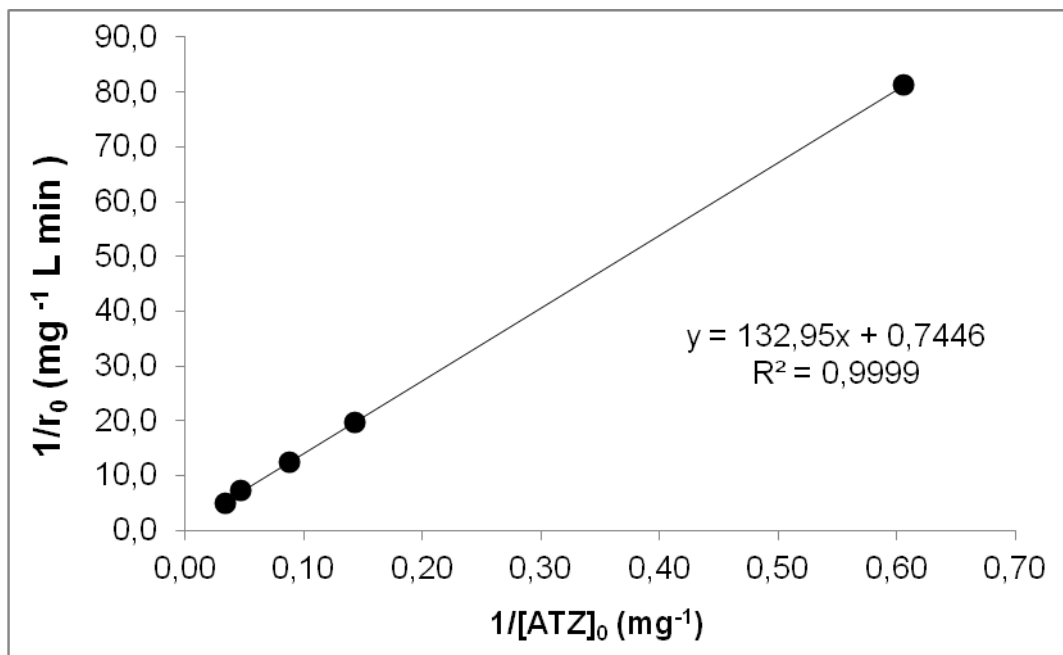


Figura 37: Determinação dos parâmetros K_r e K_{ads} do modelo Langmuir-Hinshelwood (LH) para o fotocatalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000.

Durante a realização dos experimentos de degradação da atrazina por meio do catalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000, também foi possível observar a formação de intermediários de degradação persistentes através dos cromatogramas obtidos na análise HPLC. A única diferença observada foi a intensidade relativa dos picos, uma vez que o catalisador C-TiO₂ Kronos apresentou eficiência de remoção da atrazina bem inferior à do catalisador TiO₂ P25. Dessa forma, procurou-se identificar os possíveis compostos intermediários sugeridos pela análise cromatográfica. Para tanto, foi obtido o espectro de massa de uma amostra coletada ao final de duas horas de experimento, realizado com concentração inicial de ATZ de 30 mg L⁻¹. O resultado obtido está ilustrado na Figura 38.

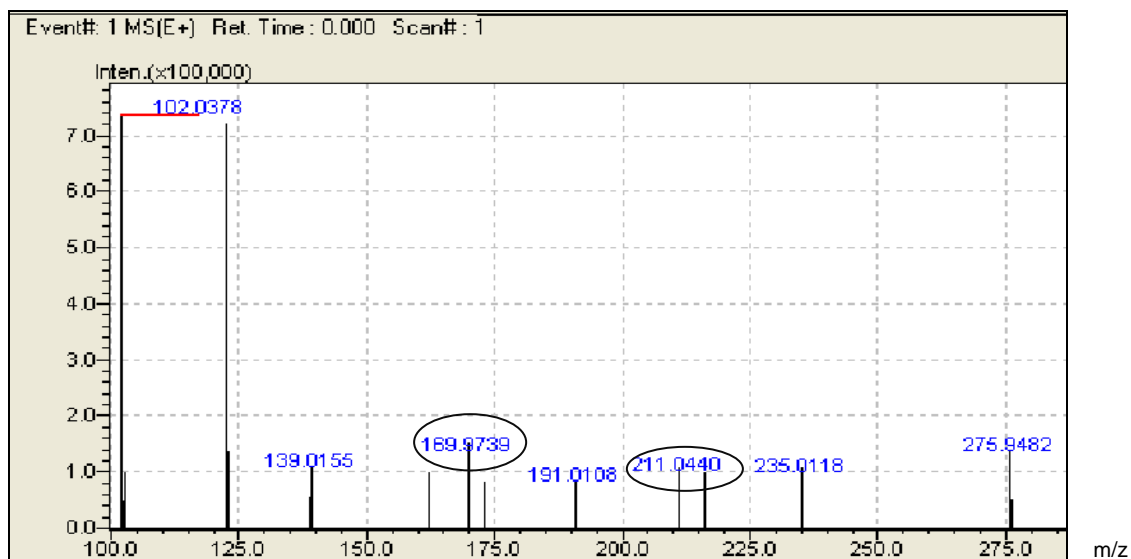


Figura 38: Espectro de massas para os compostos 2 hidróxi 4 amino 6 (1metil 1 etanol) amino S triazina e 2 hidróxi 4 acetamino 6 isopropilamino S triazina.

Analisando a Figura 38, foram identificados dois prováveis intermediários formados na degradação parcial da ATZ com o uso do catalisador C-TiO₂ Kronos: 2-hidróxi-4 amino-6-(1 metil-1 etanol)-amino-S-triazina (169,97 g mol⁻¹), com tempo de eluição de 1,163 minutos; e 2-hidróxi-4-acetamino-6-isopropilamino-S-triazina (211,04 g mol⁻¹), com tempo de eluição de 0,995 minutos respectivamente, cujas fórmulas estruturais estão representadas na Figura 38. CHAN e CHU (2005), também relataram em seu trabalho esses dois prováveis intermediários. Note-se neste caso que não foram identificados intermediários clorados, como sugerido pela análise LC-MS para o caso do catalisador TiO₂ P25 (Figura 33).

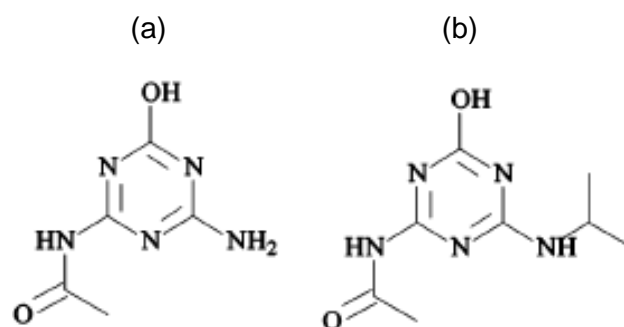


Figura 39: Fórmulas estruturais dos produtos de degradação da atrazina: (a) 2-hidróxi-4 amino-6-(1 metil-1 etanol)-amino-S-triazina; (b) 2-hidróxi-4-acetamino-6-isopropilamino-S-triazina.

A evolução da concentração do carbono orgânico total (COT) em função do tempo para os experimentos mostrados na Figura 35 está representada na Figura 40.

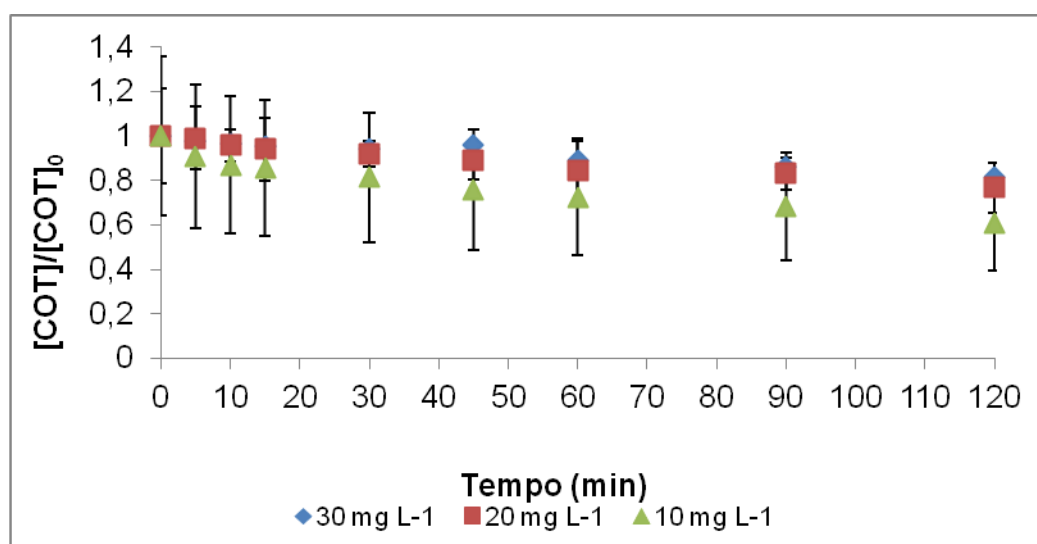


Figura 40: Resultados das medidas de COT para os experimentos de degradação de ATZ a diferentes concentrações iniciais usando o catalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000.

De acordo com a Figura 40, a mineralização da ATZ a CO₂ e H₂O não foi significativa no decorrer dos experimentos. A baixa mineralização (<38%) está associada à formação de compostos intermediários persistentes, como os identificados por espectrometria de massas. Resultados similares foram obtidos para o catalisador TiO₂ P25. Do mesmo modo, ao apresentado para o catalisador TiO₂ P25, não foi possível apresentar os resultados de COT resultantes da degradação da ATZ para as concentrações de 1 e 5 mg L⁻¹, considerando o limite de detecção do equipamento TOC-L empregado.

6. CONCLUSÕES

Os ensaios iniciais de controle mostraram que a hidrólise e a adsorção não influenciam a degradação (ou remoção) da atrazina (ATZ). Somente a fotólise apresentou degradação, aproximadamente 18% após duas horas de irradiação.

Os catalisadores TiO₂ P25 e C-TiO₂ Kronos foram caracterizados por meio das análises de: difração de raios-X; área superficial específica BET; reflectância difusa (determinação do *band gap*) e espectroscopia de infravermelho. Com relação à análise de difração de raios-X, os tamanhos dos cristalitos encontrados para os catalisadores TiO₂ P25 e C-TiO₂ Kronos vlp 7000 foram iguais a 19,8 nm e 13,9 nm, respectivamente. Os resultados obtidos para o TiO₂ P25 e C-TiO₂ Kronos estão próximos aos valores informados pelos fabricantes (Evonik Degussa) e (Kronos Titan GmbH), iguais a 21 nm e de aproximadamente 15 nm, respectivamente. Nos ensaios realizados para determinação da área superficial específica BET para os catalisadores TiO₂ P25 e C-TiO₂ Kronos, obtiveram-se valores iguais a 45,4 e 258,4 m² g⁻¹, respectivamente, que vão ao encontro de valores reportados na literatura. As energias de *band gap* foram iguais a 3,42 eV e 3,22 eV para os catalisadores TiO₂ P25 e C-TiO₂ Kronos vlp 7000, respectivamente. No caso da análise de espectroscopia de infravermelho, a faixa de absorção compreendida no intervalo entre 1550 a 1630 cm⁻¹ para o catalisador C-TiO₂ Kronos sugerem a existência do grupo arilo carboxilato presente na estrutura desse catalisador, o que explica a modificação com carbono a ele associada.

O estudo da variação na concentração dos catalisadores TiO₂ P25 e C-TiO₂ Kronos vlp 7000 mostrou que os catalisadores apresentaram comportamentos opostos com a variação da concentração. Para o catalisador TiO₂ P25 foi possível observar aumento da degradação da atrazina com aumento da concentração de fotocatalisador até 500 mg L⁻¹; para o catalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000, ao contrário, foi possível observar aumento na degradação da ATZ com a diminuição da concentração do catalisador de 1000 para 100 mg L⁻¹. Porém em nenhum momento do estudo, o catalisador C-TiO₂

Kronos permitiu obter melhor remoção do herbicida quando comparado à obtida com o catalisador P25.

Para todas as concentrações iniciais de ATZ empregadas, obtiveram-se remoções na faixa de 86 a 100% após 120 minutos de tratamento por meio da fotocatalise heterogênea com catalisador TiO₂ P25 em simulador solar. No entanto, a mineralização da ATZ não foi significativa para nenhuma das concentrações verificadas, com valores inferiores a 38% ao final desse tempo para ambos os catalisadores testados. Diante da baixa mineralização da atrazina, procurou-se investigar os possíveis compostos intermediários formados. Os compostos intermediários identificados são relatados na literatura por outros autores.

O modelo cinético LH constitui uma aproximação adequada para a cinética de degradação da atrazina para ambos os catalisadores estudados, com valores de K_r e K_{ads} iguais a 1,54 mg L⁻¹ min⁻¹ e 0,041 L mg⁻¹, respectivamente, para o TiO₂ P25. Para o catalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000, esses parâmetros foram iguais a 1,34 mg L⁻¹ min⁻¹ e 0,0107 L mg⁻¹, respectivamente.

De forma geral, os resultados mostraram que o catalisador TiO₂ P25 é efetivo quanto à degradação do pesticida atrazina. Nas condições estudadas, o mesmo não pôde ser observado com a utilização do catalisador C-TiO₂ Kronos vlp 7000. Mesmo com a evolução das pesquisas relacionadas ao tema proposto, a fotocatalise heterogênea para a remoção da atrazina não deve ser vista como solução única para o tratamento de efluentes, mas sim como parte integrante de um sistema de tratamento, podendo ser utilizada conjuntamente com técnicas tradicionais como adsorção em carvão ativado, lodos ativados, lagoas aeradas, floculação, sedimentação/flotação, filtração e neutralização.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABASS, K.; LÄMSÄ, V.; REPONEN, P.; KÜBLBECK, J.; HONKAKOSKI, P.; MATTILA, S. Characterization of human cytochrome P450 induction by pesticides. **Toxicology**, 294, 26, 2012.

ACKERMAN, F. The economics of atrazine. **International Journal of Occupational Environmental Health**, 13, 449, 2007.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A. Photocatalytic oxidation of 4-nitrophenol in aqueous TiO₂ slurry: An experimental validation of literature kinetic models. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 75, 136, 2000.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, 53, 59, 1999.

ARANOVICH, G.; DONOHUE, M. analysis of adsorption isotherms: lattice theory predictions, classification of isotherms for gas-solid equilibria, and similarities in gas and liquid adsorption behavior. **Journal of Colloid and Interface Science**, 200, 290, 1998.

ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; ANTUNES, P. M. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do Rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova**, 30, 1127, 2007.

BAHNEMANN, D.; BOCKELMANN, D.; GOSLICH, R. Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions. **Solar Energy Materials**, 24, 583, 1991.

BARAKAT, M. A.; TSENG, J. M.; HUANG, C. P. Hydrogen peroxide-assisted photocatalytic oxidation of phenolic compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, 59, 104, 2005.

BARBOSA, C. A. **Os pesticidas, o homem, o meio ambiente**, Viçosa: UFV, 2004.

BARCELÓ, D.; HENNION, M. C. **Trace determination of pesticides and their degradation products in water**. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1997.

BARREIRO, J. C. **Estudo do mecanismo de oxidação do herbicida atrazina na presença de minerais e substâncias húmicas em ambiente anaeróbio**. Tese de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

BEZBARUAH, A. N.; KALITA, H. Sensors and biosensors for endocrine disrupting chemicals: state-of-the-art and future trends. J. Virkutyte, R.S. Varma, V. Jegatheesan (Eds.), **Treatment of Micropollutants in Water and Waste Water**, 93, 128, 2010.

BIANCHI, L. C.; PIROLA, C.; RAGAINI, V.; SELLI, ELENA. Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation process. **Applied Catalysis B: Environmental**, 64, 138, 2006.

BRAUN, A. M.; MAURETTE, M. T.; OLIVEROS, E. **Photochemical technology**, John Wiley and Sons: England, 1991.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Chemical Society Reviews**, 60, 319, 1938.

CAO, L. X.; GAO, Z.; SUIB, S. L.; OBEE, T. N.; HAY, S. O.; FREIHAUT, J. D. Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO₂ catalysts: studies of deactivation and regeneration. **Journal of Catalysis**, 196, 261, 2000.

CANDAL, R. J.; RODRÍGUEZ, J.; COLÓN, G. **Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis**. Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea, capítulo 7, La Plata, Argentina, 2001.

CARABIAS. M. R.; GONZALO. R E.; RUIZ, R. P. Determination of endocrine-disrupting compounds in cereals by pressurized liquid extraction and liquid chromatography–mass spectrometry. Study of background contamination. **Journal of Chromatography A**, 1137, 215, 2006.

CARDONA, S. P. P. **Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects**. Ph.D. dissertation, Lausanne, EPFL, 2001.

CERDEIRA, A. L.; PESSOA, M. C. P. Y.; SANTOS, N. A. G.; LANCHOTE, V.L. Lixiviação de atrazina em solo em área de recarga do Aquífero Guarani. **Revista Brasileira de Herbicidas**, 4, 101, 2005.

CHAN, K. H., CHU, W. Model applications and mechanism study on the degradation of atrazine by Fenton's system. **Journal of Hazardous Materials**, 118, 227, 2005.

CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, 6, 205, 2004.

CHEN, D.; RAY, A. K. Photodegradation Kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension. **Water Research**, 32, 3234, 1998.

CHEVRIER, C.; LIMON, G.; MONFORT, C.; ROUGET, F.; GARLANTÉZEC, R.; PETIT, C. Urinary biomarkers of prenatal atrazine exposure and adverse birth outcomes in the PELAGIE Birth Cohort. **Environmental Health Perspectives**, 119, 1041, 2011.

CRAGIN, L. A.; KESNER, J. S.; BACHAND, A. M.; BARR, D. B.; MEADOWS, J. W.; KRIEG, E. F. Menstrual cycle characteristics and reproductive hormone levels in women exposed to atrazine in drinking water. **Environmental Research**, 111, 1301, 2011.

CRAVEN, A.; HOY, S. Pesticide persistence and bound residues in soil-regulatory significance. **Environmental Pollution**, 133, 9, 2005.

CURINI, R.; GENTILI, A.; MARCHESE, S. Solid phase extraction followed by high-performance liquid chromatography-ion spray interface-mass spectrometry for monitoring of herbicides in environmental water. **Journal of Chromatography A**, 874, 198, 2000.

DANESHVAR, N.; BEHNAJADY, M. A.; ASGHAR, Y. Z. Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, 139, 279, 2007.

D'ARCHIVIO, A. A.; FANELLI, M.; MAZZEO, P. Comparison of different sorbents for multiresidue solid-phase extraction of 16 pesticides from groundwater coupled with high-performance liquid chromatography. **Talanta**, 71, 30, 2007.

DEAN, J. R.; WADE, G.; BARNABAS, J. Determination of triazine herbicides in environmental samples. **Journal Chromatography A**, 295, 335, 1996.

DIJKSTRA, M. F. J.; BUWALDA, H.; JONG, A. W. F.; MICHORIUS, A.; WINKELMAN, J. G. M.; BEENACKERS, A. A. C. M. Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification. **Chemical Engineering Science**, 56, 555, 2001.

DOMBEK, T.; DAVIS, D.; STINE, J.; KLARUP, D. Degradation of terbutylazine (2-chloro-4-ethylamino-6-terbutylamino-1,3,5-triazine), deisopropyl atrazine (2-amino-4-chloro-6-ethylamino-1,3,5-triazine), and chlorinated dimethoxy triazine (2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine) by zero valent iron and electrochemical reduction. **Environmental Pollution**, 129, 275, 2004.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Disponível na internet. URL: <http://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>, acesso em 08/03/2014.

DONG, X.; ZHU, L.; WANG, J.; WANG, J.; XIE, H.; HOU, X. Effects of atrazine on cytochrome P450 enzymes of zebrafish (*Danio rerio*). **Chemosphere**, 77, 412, 2009.

DUYZER, J. Pesticide concentrations in air and precipitation in the Netherlands. **Journal of Environmental Monitoring**, 5, 80, 2003.

EGLER, M. **Utilizando a comunidade de macroinvertebrados bentônicos na avaliação da degradação de ecossistemas de rios em áreas agrícolas**. Dissertação (Mestrado), Escola Nacional de Saúde Pública, FIOCRUZ, Rio de Janeiro-RJ, 2002.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Mecanismos de sorção da atrazina em solos: estudos espectroscópicos e polarográficos. **Comunicado Técnico**, 14, 7, 1996.

EPA. New atrazine evaluation. 2010. Disponível na internet. URL: http://www.epa.gov/opp00001/reregistration/atrazine/atrazine_update.htm Acesso em Agosto de 2013.

EXTOXNET - Extension Toxicology Network. Disponível em: <http://extoxnet.orst.edu/pips/atrazine.htm>. Acesso em setembro de 2014.

FAVA, L.; ORRÙ, M. A.; CROBE, A.; CARACCILO, A. B.; BOTTONI, P.; FUNARI, E. Pesticide metabolites as contaminants of groundwater resources: assessment of the leaching potential of endosulfan sulfate, 2,6-diclorobenzoic acid 3,4-dichloroaniline 2,4-dichlorophenol and 4-chloro-2methylphenol. **Microchemical Journal**, 79, 211, 2005.

FENOLL, J.; HELLÍN, P.; MARÍNEZ, M. C.; FLORES, P.; NAVARRO, S. Semiconductor-sensitized photodegradation of s-triazine and chloroacetanilide herbicides in leaching water using TiO₂ and ZnO as catalyst under natural sunlight. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 238, 87, 2012.

FERNANDES NETO, M. L.; SARCINELLI, P. N. Pesticides in drinking water: a risk assessment approach and contribution to the Brazilian legislation updating process. **Engenharia Sanitária Ambiental**, 14, 78, 2009.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews**, 93, 357, 1993.

FREUDENHAMMER, H.; BAHNEMANN, D.; BOUSSELMI, L.; GEISSEN, S. U.; GHRABI, A.; SALEH, F.; SI-SALAH, A.; SIMEÓN, U.; VOGELPOHL, A. Detoxification and recycling of wastewater by solar-catalytic treatment. **Water Science & Technology**, 35, 56, 1997.

GALVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M. *Solar detoxification*. UNESCO Publications (Natural Sciences, Basic and Engineering Sciences), 2001a.

GALVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de aguas por fotocátalisis heterogênea: estado del arte. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocátalisis Heterogênea, 2001b.

GARCÍA, M. Á.; SANTAUEFEMIA, M.; MELGAR, M. J. Triazine residues in raw milk and infant formulas from Spanish northwest, by a diphasic dialysis extraction. **Food and Chemical Toxicology**, 50, 510, 2011.

GAYNOR, J. D.; MACTAVISH, D. C.; FINDLAY, W. I. Surface and subsurface transport of atrazine and alchlor from a Brookdton clay loam under continuous corn production. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, 23, 245, 1992.

GIMENEZ, J.; CURCO, D.; QUERAL, M. A. Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up. **Catalysis Today**, 54, 243, 1999.

GOGATE, P. R. PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environment Research**, 8, 551, 2004.

GOLDSTEIN, S.; BEHAR, D.; RABANI, J. Nature of the oxidizing species formed upon UV photolysis of C-TiO₂ aqueous suspensions. **The Journal of Physical Chemistry**, 113, 12494, 2009.

GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F.; ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. **Environment International**, 26, 495, 2001.

GRZECHULSKA, J.; MORAWSKI, A. W. Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, 36, 51, 2002.

GULYAS, H. Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters. **Water Science & Technology**, 36, 16, 1997.

HAPEMAN, C. J.; MCCONNELL, L. L.; RICE, C. P.; SADEGHI, A. M.; SCHMIDT, W. F.; MCCARTY, G. W.; STARR, J. L.; RICE, P. J.; ANGIER, J. T.; HARMAN-FETCHO, J. A. Current United States department of agriculture-agricultural research service research on understanding agrochemical fate and transport to prevent and mitigate adverse environmental impacts. **Pesticide Management Science**, 59, 690, 2003.

HASE, Y.; TATSUNO, M.; NISHI, T.; KATAOKA, K.; KABE, Y.; YAMAGUSHI, Y. Atrazine binds to F1F0-ATP synthase and inhibits mitochondrial function in sperm. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, 366, 72, 2008.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, 53, 129, 1999.

HILDEBRANDT, A.; GUILLAMÓN, M.; LACORTE, S.; TAULER, R.; BARCELÓ, D. Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). **Water Research**, 42, 3326, 2008.

HLADIK, M. L.; BOUWER, E. J.; ROBERTS, A. L. Neutral degradates of chloroacetamide herbicides: Occurrence in drinking water and removal during conventional water treatment. **Water Research**, 42, 4914, 2008.

IOANNIS, K.; TRIANTAFYLLOS, A. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, 42, 335, 2001.

ISHIKI, R. R.; ISHIKI, H. M.; TAKASHIMA, K. Photocatalytic degradation of imazethapyr herbicide at TiO₂/H₂O interface. **Chemosphere**, 58, 1469, 2005.

JAIN S.; YAMGAR R.; JAYARAM R. V. Photolytic and photocatalytic degradation of atrazine in the presence of activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, 148, 347, 2009.

JAVARONI, A. C. R.; LANDGRAF, D. M.; REZENDE, O. O. M. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, 22, 64, 1998.

KIM, D. H.; ANDERSON, M. A. Solution factors affecting the photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of formic using supported tio₂ thin films. **Journal of Photochemical and Photobiology A: Chemistry**, 94, 229, 1996.

KONSTANTINOU, K. I.; SAKELLARIDES, M. T.; SAKKAS, A. V.; ALBANIS, A. TRIANTAFYLLOS. Photocatalytic degradation of selectes s-triazine herbicides and organophosphorus insecticides over aqueous TiO₂ suspensions. **Environmental Science & Technology**, 35, 405, 2001.

KOSHTYAL, YU M.; MALKOV. A. A.; ZAKHAROVA, N. V.; MALYGIN, A. A. The role of a reference sample in the study of the titanium-containing silicas by ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy. **Russian Journal of General Chemistry**, 2, 83, 2013.

KRONOS, Disponível na internet URL: <http://www.nl-ind.com/khome.nsf/KRONOS%20vlp%20-%20Cleaning%20with%20light.pdf>. Acesso em 10/01/2015.

LIPCZYNSKA-KOCHANY, E.; SPRAH, G.; HARMS, S. Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction. **Chemosphere**, 30, 20, 1995.

LIU, C.; HUANG, X.; WANG, H.; Start-up of a membrane bioreactor bioaugmented with genetically engineered microorganism for enhanced treatment of atrazine containing wastewater. **Desalination**, 231, 19, 2008.

LOOS, R.; NIESSNER, R. Analysis of atrazine, terbutylazine and their *N*-dealkylated chloro and hydroxy metabolites by solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry and capillary electrophoresis–ultraviolet detection. **Journal of Chromatography A**, 835, 229, 1999.

LUO, Y. L.; FAN, L. H.; GAO, G. L.; CHEN, Y. S.; SHAO, X. H. Fe₃O₄/PANI/P(MAA-co-NVP) multilayer composite microspheres with electric and magnetic features: Assembly and characterization. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 9, 6452, 2009.

MCMURRAY, A. T.; DUNLOP, M. S. P.; BYRNE, A. S. The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 182, 52, 2006.

MANASSERO, A.; SATUF, L. M.; ALFANO, M. O. Evaluation of UV and visible light activity of TiO₂ catalysts for water remediation. **Chemical Engineering Journal**, 225, 386, 2013.

MINERO, C.; PELIZZETTI, E.; MALATO, S.; BLANCO, J. Large solar photocatalytic water decontamination: Effect of operational parameters. **Solar Energy**, 56, 428, 1996.

MUNGER, R.; ISACSON, P.; HU, S.; BURNS, T.; HANSON, J.; LYNCH, C. F. Intrauterine growth retardation in Iowa communities with herbicide-contaminated drinking water supplies. **Environmental Health Perspectives**, 105, 314, 1997.

MUÑOZ, L, M.; AGUADO, J.; REVILLA, A. Photocatalytic removal of s-triazines; evolution of operational parameters. **Catalysis Today**, 161, 162, 2011.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process. **Dyes and Pigments**, 68, 142, 2006.

NOGUEIRA, E. N.; DORES, E. F. G. C.; PINTO, A. A.; RICARDO, S. S. Currently used pesticides in water matrices in central-western Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 23, 1487, 2012.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. TiO₂-fixed bed reactor for water decontamination using solar light. **Solar Energy**, 52, 477, 1996.

OCHI, B. C.; BRITO, V. F.; MEDEIROS, M. A. C. **Avaliação da contaminação de águas superficiais por herbicidas e nutrientes e em áreas com o cultivo de cana-de-açúcar no município de Iracemápolis.** UNICAMP/CESET, 2006.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical purification of water and air: advanced oxidation processes (AOPs): principles, reaction mechanisms, reactor concepts.** Wiley-VCH, 2003.

PARSONS, S. **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment.** IWA Publishing, 2004.

PAULINO, M. G.; SOUZA, N. E. S.; FERNANDES, M. N. Subchronic exposure to atrazine induces biochemical and histopathological changes in the gills of a neotropical freshwater fish, *Prochilodus lineatus*. **Ecotoxicological Environment Safety**, 80, 13, 2012.

PELIZZETTI, E.; MAURINO, V.; MINERO, C. Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides, **Environmental Science & Technology**, 24, 1565, 1990.

PÉREZ, H. M.; PEÑUELA, G.; MALDONADO, I. M.; MALATO, O.; IBÁÑEZ, F. P.; OLLER, I.; GERNJAK, W. MALATO, S. Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation process. **Applied Catalysis B: Environmental**, 64, 281, 2006.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry: Critical Review. **Environmental Science & Technology**, 36, 84, 2006.

PIMENTEL, D.; LEVITAN, L. Pesticides: Amounts applied and amounts reaching pests. **Bioscience**, 36, 91, 1986.

QOURZAL, S.; TAMIMI, M.; ASSABBANE, A.; ICHOU, Y. A. Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO₂ surface in a dynamic reactor. **Journal of Colloid and Interface Science**, 286, 628, 2005.

QUARANTA, A.; BELLANTUONO, V.; CASSANO, G.; LIPPE, C. Why amphibians are more sensitive than mammals to xenobiotics. **PLoS ONE**, 4, 4, 2009.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F.S. **Guia de herbicidas.** IAPAR, 1995.

SAKTHIVEL, S.; KISCH, H. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide. **Angewandte Chemie**, 4908, 42, 2003.

SANLAVILLE, Y.; GUITTONNEAU, S.; MANSOUR, M., Photosensitized degradation of terbuthylazine in water. **Chemosphere**, 33, 362, 1996.

SATAPANAJARU, T.; ANURAKPONGSATORN, P.; PENGTHAMKEERATI, P.; BOPARAI, H. Remediation of atrazine-contaminated soil and water by nano zerovalent iron. *Water, Air and Soil Pollution*, 192, 359, 2008.

SHENOY, K. Environmentally realistic exposure to the herbicide atrazine alters some sexually selected traits in male guppies. **Plos One**, 7, 1, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos**. Editora Guanabara, 1979.

SINDAG. Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola, 2010. Disponível na internet URL:http://www.sindag.com.br/conexao/anteriores/conexao_n22.pdf. Acesso em 04/02/2013.

SO, C. M.; CHENG, M.Y.; YU, J.C.; WONG, P.K. Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. **Chemosphere**, 46, 912, 2002.

SURI, R. P. S.; LIU, J.; HAND, D. W.; CRITENDEN, J. C.; PERRAM, D. L.; MULLINS, M. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environment Research**, 65, 673, 1993.

TANG, W. Z.; AN, H. UV/TiO₂, photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. **Chemosphere**, 31, 4170, 1995.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados**. UNICAMP, 2004.

TILLIT, D. E.; PAPOULIAS, D. M.; WHYTE, J. J.; RICHTER, C. A. Atrazine reduces reproduction in fathead minnow (*Pimephales promelas*). **Aquatic Toxicology**, 99, 159, 2010.

TRAGHETTA, D. G.; VAZ, C. M. P.; MACHADO, S. A. S. Mecanismos de sorção da atrazina em solos: estudos espectroscópicos e polarográficos. **Comunicado Técnico EMBRAPA**, 14, 7, 1996.

UNIÃO EUROPÉIA, 2001, Decision N°. 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending, Directive 2000/60/EC. Off. J. Eur. Commun. 331/1, 2001.

UETA, J.; PEREIRA, N. L.; SHUHAMA, I. K.; CERDEIRA, A. L. Biodegradação de herbicidas e biorremediação: microrganismos degradadores do herbicida atrazina. **Biotecnologia**, 10, 13, 2007.

VASCONCELOS, F. C. W. **Transporte de atrazina influenciado por calagem e adubação fosfatada em ambientes de Latossolos da Bacia do Rio das Mortes (MG)**, Tese D.Sc., Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

VELEGRAKI, T.; HAPESHI, E.; FATTA-KASSINOS, D.; POULIOS, I. Solar-induced heterogeneous photocatalytic degradation of methyl-paraben. **Applied Catalysis B: Environmental**, 10, 22, 2014.

WANG, Y. Q.; YU, X. J.; SUNA, D. Z. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of TiO₂-xNx nanocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, 144, 333, 2003.

WANAG, A.; NEJMAN, K. E.; KAPICA, J.; KOWALCZYK, T.; MORAWSKI, W. A. Preparation and characterization of TiO₂ modified with benzene. In: 8th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, Atenas, Grécia, 2014.

XI, W.; GEISSEN, S. U. Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration. **Water Research**, 35, 1262, 2001.

XING, H.; LI, S.; WANG, Z.; GAO, X.; XU, S.; WANG, X. Histopathological changes and antioxidant response in brain and kidney of common carp exposed to atrazine and chlorpyrifos. **Chemosphere**, 88, 383, 2012.

ZABEK, P.; EBERL, J.; KISCH, H. On the origin of visible light activity in carbon-modified titania. **Photochemical & Photobiological Sciences**, 8, 264, 2009.

ZAHRAA, O.; SAUVANAUD, L.; HAMARD, G.; BOUCHY, M. Kinetics of atrazine degradation by photocatalytic process in aqueous solution. **International Journal of Photoenergy**, 5, 88, 2003.

ZHAO, L.; JIANG, Q.; LIAN, J. Visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ thin film prepared by pulsed laser deposition. **Applied Surface Science**, 254, 4625, 2008.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, 21, 325, 1998.

ZUPAN, I.; KALAFATIC, M. Histological effects of low atrazine concentration on Zebra mussel (*Dreissena polymorpha pallas*). **Environmental Contamination Toxicology**, 70, 695, 2003.