



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS**  
**MATERIAIS**

**DESEMPENHO DA DEGRADAÇÃO DE BENTAZONA USANDO DIFERENTES**  
**CATALISADORES**

**Alexandro de Sousa Sá**

**Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Josy Antevéli Osajima**

**Coorientador: Prof<sup>º</sup>. Dr<sup>º</sup>. Edson Cavalcanti da Silva Filho**

**Teresina - Piauí**

**2016**

**ALEXANDRO DE SOUSA SÁ**

**DESEMPENHO DA DEGRADAÇÃO DE BENTAZONA USANDO DIFERENTES  
CATALISADORES**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

**ORIENTADORA: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Josy Anteveli Osajima**

**COORIENTADOR: Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. Edson Cavalcanti da Silva Filho**

**Teresina-Piauí**

**2016**

FICHA CATALOGRÁFICA  
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco  
Serviço de Processamento Técnico

S111d Sá, Alexandre de Sousa.

Desempenho da degradação de bentazona usando diferentes catalisadores / Alexandre de Sousa Sá – 2016.  
102 f.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) –  
Universidade Federal do Piauí, 2016.

“Orientadora Profa. Dra. Josy Anteveli Osajima.”

“Coorientador Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho.”

1. Fotocatálise. 2. TiO<sub>2</sub>. 3. Sais. 4. Nanopartícula Bimetálica.  
I.Título.

CDD 615.954

**ALEXANDRO DE SOUSA SÁ**

**“DESEMPENHO DA DEGRADAÇÃO DE BENTAZONA USANDO  
DIFERENTES CATALISADORES”**

Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Materiais.

**Aprovada em: 26/02/2016**

**Banca Examinadora:**

---

**Profa. Dra. Josy Antevéli Osajima**  
Universidade Federal do Piauí  
Orientadora

---

**Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho**  
Universidade Federal do Piauí  
Coorientador

---

**Prof. Dr. João Sammy Nery de Souza**  
Universidade Federal do Piauí  
Examinador Interno

---

**Prof. Dr. Rafael Felipe Ratke**  
Universidade Federal do Piauí – Bom Jesus/PI  
Examinador Externo

**Teresina-Piauí**

**2016**

## **DEDICATÓRIA**

**Dedico este trabalho a minha família e amigos.**

## AGRADECIMENTOS

- ✓ Agradeço a Deus, por me dar forças para enfrentar as dificuldades e prosseguir na conquista dos meus objetivos;
- ✓ À minha orientadora, Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Josy Anteveli Osajima, pelo incentivo, auxílio, ensinamentos e paciência durante todo trabalho;
- ✓ Ao meu coorientador, Prof<sup>º</sup>. Dr<sup>º</sup>. Edson Cavalcanti da Silva Filho, pelo apoio e incentivo;
- ✓ Ao grupo de pesquisa da professora Carla Eiras, pela doação do material da pesquisa;
- ✓ Ao técnico do LIMAV: Edgar, pela colaboração na análise de espectroscopia UV-Vis;
- ✓ Aos funcionários da UFPI: Alan, Fabrícia Dourado, Gisele, Kelson, Kilson e Raimundo, pela atenção, prontidão e amizade;
- ✓ Aos companheiros do Laboratório: Fran, Joaldo, Layane, Lucas Ítalo, Marcos Pereira e Rosevelt, pelo apoio, incentivo, colaboração e ajuda nas dúvidas e dificuldades;
- ✓ Ao grupo de pesquisa do professor Welter Cantanhêde, pela disponibilidade e colaboração na análise de espectroscopia UV-Vis;
- ✓ Aos meus colegas da Turma de Mestrado: Armystron, Brito, Dilson, Jeferson, Raquel e Valéria, pelo apoio nas horas mais difíceis e pelos momentos de entretenimentos;
- ✓ Aos meus familiares, especialmente à minha esposa Helanne Fernanda, meus filhos Caio, Alessandra e Heitor e ao meu primo Marcel;
- ✓ A todos que direta ou indiretamente participaram na realização deste trabalho.
- ✓ Ao CNPq; CAPES e FAPEPI pelo auxílio financeiro.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>iv</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>vii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....</b>	<b>ix</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>x</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xi</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>3</b>
<b>CAPÍTULO 1: USO DE PALIGORSQUITA COMO SUPORTE CATALÍTICO DE TiO<sub>2</sub> NA DEGRADAÇÃO DE HERBICIDA .....</b>	<b>6</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>8</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>9</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>2. METODOLOGIA .....</b>	<b>13</b>
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1. BUSCA DE ARTIGOS .....</b>	<b>15</b>
<b>3.2. BUSCA DE PATENTES .....</b>	<b>20</b>
<b>4. CONCLUSÃO .....</b>	<b>25</b>
<b>5. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>26</b>
<b>CAPÍTULO 2: EFEITO DE SAIS NA FOTODEGRADAÇÃO DO HERBICIDA BENTAZONA .....</b>	<b>33</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>35</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>36</b>

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>37</b>
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>40</b>
<b>2.1. REAGENTES.....</b>	<b>40</b>
<b>2.2. SISTEMA DE RADIAÇÃO .....</b>	<b>40</b>
<b>2.3. FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE.....</b>	<b>41</b>
<b>2.4. EFEITO DA ADIÇÃO DE SAIS: SULFATO DE POTÁSSIO (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) E PERSULFATO DE POTÁSSIO (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>).....</b>	<b>42</b>
<b>2.5. EFEITO DO pH.....</b>	<b>42</b>
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>43</b>
<b>3.1. FOTÓLISE DO HERBICIDA BENTAZONA.....</b>	<b>43</b>
<b>3.2. INFLUÊNCIA DO pH NA DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA BENTAZONA EM SOLUÇÃO AQUOSA.....</b>	<b>49</b>
<b>3.3. FOTOCATÁLISE DO HERBICIDA BENTAZONA USANDO TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>52</b>
<b>3.4. INFLUÊNCIA DO ÍON SULFATO NA DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA BENTAZONA EM SOLUÇÃO AQUOSA COM TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>55</b>
<b>3.5. INFLUÊNCIA DO ÍON PERSULFATO NA DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA BENTAZONA EM SOLUÇÃO AQUOSA COM TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>59</b>
<b>4. CONCLUSÃO.....</b>	<b>60</b>
<b>5. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>61</b>
<b>CAPÍTULO 3: FOTODEGRADAÇÃO DO HERBICIDA BENTAZONA USANDO TiO<sub>2</sub> COM NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE PRATA E OURO.....</b>	<b>65</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>67</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>68</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>69</b>
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>73</b>

<b>2.1. CATALISADORES .....</b>	<b>73</b>
<b>2.2. SISTEMA DE RADIAÇÃO .....</b>	<b>74</b>
<b>2.3. FOTOCATÁLISE.....</b>	<b>75</b>
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>77</b>
<b>3.1. FOTOCATÁLISE DO HERBICIDA BENTAZONA USANDO TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>77</b>
<b>3.2. FOTOCATÁLISE DO HERBICIDA BENTAZONA USANDO TiO<sub>2</sub> COM OUTROS CATALISADORES .....</b>	<b>78</b>
<b>3.3. FOTOCATÁLISE DO HERBICIDA BENTAZONA USANDO TiO<sub>2</sub> COM OUTROS CATALISADORES E O SUPORTE CATALÍTICO.....</b>	<b>84</b>
<b>4. CONCLUSÃO .....</b>	<b>87</b>
<b>5. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>88</b>
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>93</b>

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1 – USO DE PALIGORSQUITA COMO SUPORTE CATALÍTICO DE TiO<sub>2</sub> NA DEGRADAÇÃO DE HERBICIDA.

Figura 1 – Estrutura da célula unitária da paligorsquita.....	11
Figura 2 – Distribuição dos artigos avaliados conforme o substrato utilizado para atividade fotocatalítica.....	16
Figura 3 – Evolução Anual de Patentes .....	21
Figura 4 – Classificação Internacional das patentes.....	22

### CAPÍTULO 2 - EFEITO DE SAIS NA FOTODEGRADAÇÃO DO HERBICIDA BENTAZONA.

Figura 1 – Fórmula estrutural do herbicida bentazona (3-isopropil-(1H)-benzo-2-tio-1,3-diazin-4(3H)-ona-2,2-dióxido).....	37
Figura 2 – Esquema experimental da câmara de radiação. (a) lâmpada de mercúrio - 125 W sem bulbo, (b) reator fotoquímico, (c) agitador magnético - 700 rpm, (d) banho termostático - 25 °C.....	40
Figura 3a – Espectros de absorção de bentazona 3,0 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> em solução aquosa, de 200 a 400 nm (A) e 210 a 255 nm (B), após irradiação por até 240 min.....	43/44
Figura 3b – Espectros de absorção de bentazona 5,0 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> em solução aquosa, de 200 a 400 nm (A) e 210 a 255 nm (B), após irradiação por até 240 min .....	44/45
Figura 3c – Espectros de absorção de bentazona 7,0 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> em solução aquosa, de 200 a 400 nm (A) e 210 a 255 nm (B), após irradiação por até 240 min.....	45/46

<b>Figura 4 – Coeficiente de velocidade de degradação, em diferentes concentrações de bentazona, na região de 225 nm.....</b>	<b>47</b>
<b>Figura 5 – Variação da absorção de bentazona em diferentes concentrações na região de 225 nm, em função do tempo de irradiação.....</b>	<b>48</b>
<b>Figura 6 – Fórmula estrutural do herbicida bentazona na forma desprotonada .....</b>	<b>49</b>
<b>Figura 7 – Efeito do pH na fotólise da bentazona (<math>3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}</math>) na região de 225 nm, em função do tempo de irradiação .....</b>	<b>50</b>
<b>Figura 8 – Espectros de absorção da fotólise de bentazona <math>3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}</math> em solução aquosa, de 200 a 400 nm, após irradiação por 240 min, em diferentes pH.....</b>	<b>52</b>
<b>Figura 9 – Fotocatálise da bentazona (<math>3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}</math>) utilizando <math>0,5 \text{ g L}^{-1}</math> de <math>\text{TiO}_2</math> em função do tempo de radiação. ....</b>	<b>53</b>
<b>Figura 10 – Fotocatálise da bentazona (<math>3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}</math>) utilizando <math>0,5 \text{ g L}^{-1}</math> de <math>\text{TiO}_2</math> em função da concentração de sulfato de potássio.....</b>	<b>56</b>
<b>Figura 11 – Fotocatálise da bentazona (<math>3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}</math>) utilizando <math>0,5 \text{ g L}^{-1}</math> de <math>\text{TiO}_2</math> em função da concentração de persulfato de potássio. ....</b>	<b>58</b>

**CAPÍTULO 3: FOTODEGRADAÇÃO DO HERBICIDA BENTAZONA USANDO  $\text{TiO}_2$  COM NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE PRATA E OURO.**

<b>Figura 1– Fórmula estrutural do herbicida bentazona (3-isopropil-(1H)-benzo-2-tio-1,3-diazin-4(3H)-ona-2,2-dióxido).....</b>	<b>70</b>
<b>Figura 2 – Estrutura da célula unitária da paligorsquita.....</b>	<b>71</b>

<b>Figura 3 – Esquema experimental da câmara de radiação. (a) lâmpada de mercúrio - 125 W sem bulbo, (b) reator fotoquímico, (c) agitador magnético - 700 rpm, (d) banho termostático - 25 °C.....</b>	<b>75</b>
<b>Figura 4 – Fotocatálise da bentazona (<math>3,0 \times 10^{-5}</math> mol L<sup>-1</sup>) utilizando 0,5 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> em função do tempo de irradiação. ....</b>	<b>77</b>
<b>Figura 5 – Cinética da degradação do herbicida bentazona utilizando diferentes sistemas fotocatalíticos, em função do tempo de irradiação.....</b>	<b>78</b>
<b>Figura 6 – Mecanismo de transporte de elétrons.....</b>	<b>80</b>
<b>Figura 7 – Mecanismo de redução da Ag<sup>+</sup> com TiO<sub>2</sub> na presença de luz.....</b>	<b>81</b>
<b>Figura 8 – Mecanismo de transporte de elétrons e síntese de espécies ativas.....</b>	<b>83</b>
<b>Figura 9 – Cinética da degradação do herbicida bentazona utilizando diferentes sistemas fotocatalíticos, com TiO<sub>2</sub> (A) e sem TiO<sub>2</sub> (B), em função do tempo de exposição à irradiação.....</b>	<b>84</b>

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 1: USO DE PALIGORSQUITA COMO SUPORTE CATALÍTICO DE TiO<sub>2</sub> NA DEGRADAÇÃO DE HERBICIDA.

Tabela 1- Combinação de palavras-chave utilizadas na busca de anterioridade .....	13
Tabela 2 - Quantidade artigos encontrada nas bases de artigos Scopus, Web of Science e SciELO.....	15
Tabela 3 - Quantidade de patentes encontradas nas bases EPO, USPTO e INPI .....	20
Tabela 4 - Descrição da Classificação Internacional das patentes encontradas .....	23
Tabela 5 - Relação dos fotocatalisadores sintetizados e seus respectivos substratos de degradação.....	24

### CAPÍTULO 2: EFEITO DE SAIS NA FOTODEGRADAÇÃO DO HERBICIDA BENTAZONA.

Tabela 1 - Principais reagentes utilizados.....	40
Tabela 2 - Porcentagem da fotólise de bentazona após 240 min de radiação em 225 nm	48
Tabela 3 - Constantes de velocidade de degradação de bentazona em função de pH, na fotólise, em 225 nm.....	50
Tabela 4 - Porcentagem da degradação de bentazona em função de pH, na fotólise, em 225 nm. ....	51
Tabela 5 - Fotoprodutos identificados durante a fotocatalise da bentazona com TiO <sub>2</sub> , Gkika, <i>et al</i> (2001).....	54/55

**Tabela 6 - Porcentagem da degradação de bentazona na ausência e na presença do íon sulfato.....57**

**Tabela 7 - Porcentagem da degradação de bentazona na ausência e na presença do íon persulfato.....59**

**CAPÍTULO 3: FOTODEGRADAÇÃO DO HERBICIDA BENTAZONA USANDO TiO<sub>2</sub> COM NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE PRATA E OURO.**

**Tabela 1- Materiais utilizados na síntese dos catalisadores.....73**

**Tabela 2 - Tamanho médio das nanopartículas dos catalisadores.....74**

**Tabela 3 - Constante de velocidade de degradação da bentazona, em diferentes sistemas fotocatalíticos.....79**

**Tabela 4 - Porcentagem da degradação de bentazona em diferentes sistemas fotocatalíticos.....80**

**Tabela 5 - Coeficiente de velocidade de degradação da bentazona, em diferentes sistemas fotocatalíticos.....85**

**Tabela 6 - Porcentagem da degradação de bentazona em diferentes sistemas fotocatalíticos.....86**

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

SciELO = *Scientific Electronic Library Online*

EPO = *European Patent Office*

USPTO = *United States Patent and Trademark Office*

INPI = *Instituto Nacional da Propriedade Industrial*

PALI = paligorsquita

HALO = haloíta

$e^-$  = elétron

$I^+$  = lacuna

$TiO_2$  = dióxido de titânio

pH = potencial de hidrogênio

pKa = potencial de acidez

UV = ultravioleta

Vis = visível

k = constante de velocidade

POAs = Processos de Oxidativos Avançados

AgNP = nanopartículas de prata

Ag-AuNP = nanopartículas bimetálicas de prata e ouro

## RESUMO

Neste trabalho avaliou-se a degradação do herbicida bentazona conhecido comercialmente como Basagran<sup>®</sup>, por fotólise e fotocatalise. Na fotocatalise, além do TiO<sub>2</sub>, foram usados outros catalisadores: prata metálica, nanopartículas de prata e nanopartículas bimetálicas de prata e ouro, com e sem a paligorsquita como suporte catalítico. Os experimentos foram realizados irradiando as soluções aquosas do herbicida em um reator fotoquímico por 240 min na caixa de irradiação UV. As amostras foram analisadas por espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis. O trabalho está dividido em três capítulos, no Capítulo 1, é apresentada uma revisão sistemática e uma prospecção sobre a degradação da bentazona em diferentes catalisadores, no Capítulo 2, observou-se através dos resultados de fotocatalise da bentazona, que a concentração de  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  mostrou-se mais eficiente e no Capítulo 3, serão apresentados os resultados dos sistemas fotocatalíticos, onde as nanopartículas de prata apresentaram uma degradação mais eficiente.

**Palavras-chave:** Fotocatalise, TiO<sub>2</sub>, sais, nanopartícula bimetálica.

## ABSTRACT

In this work it has been evaluated the degradation of bentazone herbicide commercially known as Basagran® using photolysis and photocatalysis. In photocatalysis, besides TiO<sub>2</sub>, other catalysts were used: metallic silver, nanoparticles of silver and bimetallic nanoparticles of silver and gold, with and without paligorsquita as a catalyst support. The experiments were made by irradiating the herbicide aqueous solutions in a photochemical reactor for 240 min in UV light chamber. Samples were analyzed by absorption spectrophotometry in the UV-Vis region. This work is divided into three chapters, in Chapter 1, a systematic review is presented and a survey on the degradation of bentazone in different catalysts; in Chapter 2, it was observed through results of photocatalysis of bentazone, the concentration of  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> was more efficient and in Chapter 3, the results of photocatalytic systems will be presented, where silver nanoparticles show more efficient degradation.

**Keywords:** Photocatalysis, TiO<sub>2</sub>, salts, bimetallic nanoparticle.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil por ser um país agrícola, utiliza muitos agrotóxicos para controlar as pragas, atingir altas produtividades e diminuir os custos, dentre esses defensivos agrícolas, os herbicidas destacam-se no cenário nacional, por atingir 45 % de todos os agrotóxicos comercializados (ANVISA, 2012).

O uso indiscriminado de agrotóxicos pode contaminar o ambiente: solo, ar e água, dependendo da volatilidade e elevada persistência dos produtos (Gasparini e Vieira, 2010).

Dentre as soluções apontadas para amenizar os problemas ambientais, destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs), os quais são baseados na geração de radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) como oxidantes (Liu e Chen, 2014; Yasmina, *et al.* 2014; Rocha, *et al.* 2015; Pandey, *et al.* 2015).

A fotocatalise heterogênea, pertence à classe dos POAs, que se baseia na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico, cuja energia do fóton deve ser maior ou igual à energia do *band-gap* do semicondutor para provocar a excitação dos elétrons, formando os pares elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ), cujos elétrons são promovidos da banda de valência (BV) para banda de condução (BC), formando sítios oxidantes e redutores capazes de mineralizar compostos orgânicos a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (Hoffmann, *et al.* 1995; Mourão, *et al.* 2009; Jeirani, *et al.* 2015; Belver, Bedia e Rodriguez, 2015).

Dentre os semicondutores utilizados nos processos de oxidação e redução mediados pela luz, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o mais empregado devido principalmente à sua não toxicidade, baixo custo, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (Nogueira e Jardim. 1997; Kordouli, *et al.* 2015; Zangeneh, *et al.* 2015; Chong, M. N. *et al.* 2015).

A utilização do TiO<sub>2</sub> apresenta algumas desvantagens, uma delas é a sua difícil extração no final do processo fotocatalítico, devido ao pequeno tamanho de suas partículas. Para amenizar esse problema utilizam-se materiais suportes porosos, como o argilomineral paligorsquita (PALI), aumentando a área superficial de contato e conseqüentemente facilitando a remoção do material fotoativo (Rodrigues, 2007; Xavier, et al. 2012; Verma, Prakash e Toor, 2014).

Outra desvantagem na utilização do TiO<sub>2</sub> é a recombinação elétron/lacuna (e<sup>-</sup>/I<sup>+</sup>), que diminui o rendimento do processo fotocatalítico. Para minimizar essa recombinação, tem sido proposta a incorporação de metais nobres (ouro, prata, platina, paládio ou ródio) à sua estrutura cristalina ou à sua superfície (Chen, et al. 2008; Yang, *et al.* 2009).

A prata metálica, as nanopartículas de prata e as nanopartículas bimetálicas de prata e ouro, em geral, melhora a capacidade e a eficiência fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>, agindo como sequestrantes de elétrons e conseqüentemente diminuindo a taxa de recombinação de pares elétron/lacuna (e<sup>-</sup>/I<sup>+</sup>) (Hidalgo, *et al.* 2009; Jurek, *et al.* 2010; Sandoval, *et al.* 2015)

Neste contexto, a presente dissertação apresenta no primeiro capítulo uma breve revisão sobre o uso de paligorsquita como suporte catalítico de TiO<sub>2</sub> na degradação do herbicida bentazona, no segundo capítulo refere-se a fotodegradação do herbicida bentazona, por fotólise e fotocátalise usando TiO<sub>2</sub> e no terceiro capítulo explana-se o desempenho de catalisadores usando nanopartículas de prata e nanopartículas bimetálicas e prata e ouro na fotocátalise deste herbicida.

## 2. REFERÊNCIAS

- ANVISA E UFPR. (2012). Seminário de mercado de agrotóxico e regulação. Disponível em [www.anvisa.gov.br](http://www.anvisa.gov.br), acessado em 28 janeiro. 2016.
- Belver, C., Bedia., J., e Rodriguez., J. J.(2015).Titania–clay heterostructures with solar photocatalytic applications. *Applied Catalysis B: Environmental*,176, 278-287.
- Chen, H., Chen, S., Quan, X., Yu, H., Zhao, H., Z , Y. (2008). Fabrication of TiO<sub>2</sub>–Pt coaxial nanotube array Schottky structures for enhanced photocatalytic degradation of phenol in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 112, 9285–9290.
- Chong, M.N., Cho, Y.J., Poh, P.E., e Jin,B. (2015).Evaluation of Titanium dioxide photocatalytic technology for the treatment of reactive Black 5 dye in synthetic and real grey water effluents. *Journal of Cleaner Production*, 89, 196–202.
- Gasparini, M. F.; Vieira, P. F. (2010). A (in)visibilidade social da poluição por agrotóxicos nas práticas de rizicultura irrigada: síntese de um estudo de percepção de risco em comunidades sediadas na zona costeira de Santa Catarina. *Editora UFPR*, 21, 115 – 127.
- Hidalgo, M.C.; Maicu, M.; Navio, J.A; Colon, G. (2009) Effect of sulfate pretreatment on gold-modified TiO<sub>2</sub> for photocatalytic applications. *The Journal of Physical Chemistry*,113,12840–12847.
- Hoffmann, M. R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. (1995). Environmental Applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95, 69-96.
- Jeirani, Z.,Sadeghi, A., Soltan, J., Roshani, B. e Rindall, B. (2015).Effectiveness of advanced oxidation processes for the removal of manganese and organic compounds in membrane concentrate. *Separation and Purification Technology*, 149, 110–115.
- Jurek, A.Z., Kowalska, E., Sobcczak, J.W., Lisowisk, W., Ohtani, B., Zleska, A. (2010). Preparation and characterization of monometallic (Au) and bimetallic (Ag/Au) modified-

titanium photocatalysts activated by visible light. *Applied Catalysis B. Environmental*, 101, 504-514.

Kordouli, E., Bourikas, K., Lycourghiotis, A. e Kordulis, C. (2015). The mechanism of azo-dyes adsorption on the titanium dioxide surface and their photocatalytic degradation over samples with various anatase /rutile ratios. *Catalysis Today*, 252, 128–135.

Liu, L., Chen, X. (2014). Titanium Dioxide Nanomaterials: Self-Structural Modifications. *Chemical Reviews*. 114, 9890 – 9918.

Mourão, H.A.J.L., Mendonça, V.R., Malagutti, A.R., Ribeiro, C. (2009). Nanoestruturas em fotocatalise; uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, 32, 2181-2190.

Nogueira, R. F. P., Jardim, W. F. (1997). A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, 21, 69-72.

Pandey, A., Kalal, S., Ameta, C., Ameta, R., Kumar, S. e Punjabi, P.B. (2015). Synthesis, characterization and application of naïve and nano-sized titanium dioxide as a photocatalyst for degradation of methylene blue. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19, 528-536.

Rocha, R.P., Restivo, J., Sousa, J.P.S., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R. e Figueiredo, J.L. (2015). Nitrogen-doped carbon xerogels as catalysts for advanced oxidation processes. *Catalysis Today*, 241, 73–79.

Rodrigues, M. M. (2007). Preparação e Caracterização de fotocatalisadores imobilizados em vidro. Dissertação (Mestrado em engenharia química Universidade Federal do Rio Grande do Sul).

Sandoval, A., Delannoy, L., Méthivier, C., Louis, C., Zanella, R. (2015). Synergetic effect in bimetallic Au–Ag/TiO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation: New insights from in situ characterization. *Applied Catalysis A: General*, 504, 287-294.

- Verma, A., Prakash, N. T., Toor, A. P. (2014). An efficient TiO<sub>2</sub> coated immobilized system for the degradation studies of herbicide isoproturon: Durability studies. *Chemosphere*, 109, 7-13.
- Xavier, K. C. M., Filho, E. C. S., Santos, M. S. F., Luz, A. B. (2012). Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgita de Guadalupe-PI. *Holos*, 5, 60-70.
- Yang, X., Ma, F., Li, K., Guo, Y., Hu, J., Li, W., Huo, M., Guo, Y.(2009). Mixed phase titania nanocomposite codoped with metallic silver and vanadium oxide: New eficiente photocatalyst for dye degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 429-438.
- Yasmina, M., Mourad, K., Mohammed, S.H. e Khaoula, C. (2014). Treatment heterogeneous photocatalysis; factors influencing the photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>. *Energy Procedia*, 50, 559-566.
- Zangeneh, H., Zinatizadeh, A.A.L., Habibi, M., Akia, M. e Isa, M.H. (2015). Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 1–36.

**CAPÍTULO 1: USO DE PALIGORSQUITA COMO SUPORTE CATALÍTICO DE  
TiO<sub>2</sub> NA DEGRADAÇÃO DE HERBICIDA.**

**USO DE PALIGORSQUITA COMO SUPORTE CATALÍTICO DE TiO<sub>2</sub> NA  
DEGRADAÇÃO DE HERBICIDA: UMA REVISÃO.**

Alexandro de Sousa Sá<sup>1\*</sup>, Josy Anteveli Osajima<sup>1</sup>, Edson Cavalcanti da  
Silva Filho<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Piauí, Campus Ministro Petrônio Portela, bairro  
Ininga, Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV/CT,  
CEP: 64049-550, Teresina – Piauí, Brasil

## RESUMO

A imobilização de óxidos fotocatalisadores é uma alternativa eficaz para auxiliar o processo de fotocatalise. Considerando que argilas são compostos de elevada porosidade e abundantes na natureza, o trabalho teve como objetivo realizar um estudo prospectivo do uso de paligorsquita como suporte catalítico de  $\text{TiO}_2$  na degradação de herbicida bentazona. Um levantamento bibliográfico foi realizado nas bases de artigos (Scopus, Web of Science e SciELO) e de patentes (EPO, USPTO e INPI). Os resultados mostraram que os artigos publicados abordam a síntese desses materiais por diversas rotas e com excelentes resultados na degradação de diversos contaminantes, contudo, não foram encontrados trabalhos que trazem herbicidas como substrato de degradação. Em se tratando de patentes, observou-se que embora alguns materiais à base de paligorsquita tenham sido patenteados, nenhum desses trabalhos envolve a síntese de materiais com aplicação em tratamento contaminantes. Em suma, esses resultados expressam a necessidade de realizar estudos à cerca da degradação fotocatalítica de herbicidas já que esses constituem uma classe de contaminantes de elevada toxicidade.

**Palavras-Chave:** Fotocatálise, Argilomineral, Semicondutor, Nanopartícula.

## ABSTRACT

The immobilization of photocatalysts oxides is an effective alternative to assist the photocatalytic process. Whereas clays are composed of high porosity and abundant in nature, the study aimed to carry out a prospective study of the use of paligorsquita as catalytic support of TiO<sub>2</sub> in bentazone herbicide degradation. A literature review was conducted in the bases of articles (Scopus, Web of Science and SciELO) and patent (EPO, USPTO and INPI). The results showed that the published articles discuss the synthesis of these materials by various routes and with excellent results in the degradation of many contaminating, however, it has not been found works which bring herbicides as degradation of the substrate. In the case of patents, it was observed that although some paligorsquita based materials have been patented, none of these studies involves the synthesis of materials with applications in treating contaminants. In summary, these results show the need to conduct studies about the photocatalytic degradation of herbicides since these are a class of highly toxic contaminants.

**Keywords:** Photocatalysis, Clay Mineral, Semiconductor, Nanoparticle.

## 1. INTRODUÇÃO

A escassez de recursos hídricos bem como as questões voltadas à poluição do ambiente aquático tem despertado o interesse de muitos pesquisadores no sentido de propor formas de tratamento que visem à retirada de substâncias nocivas ao meio (Gomez *et al*, 2016). Herbicidas são exemplos de substâncias amplamente utilizadas para o controle de erva daninhas, mas que apresentam elevada toxicidade.

Dentre muitas metodologias que a comunidade científica vem propondo, o uso de processos de oxidação avançados (POAs) vem se destacando visto à possibilidade de mineralização dos poluentes a CO<sub>2</sub> e água (Ramirez *et al*, 2010; Jeirani *et al*, 2015; Rocha *et al*, 2015).

Os POAs ocorrem com a formação de radicais hidroxilas (OH<sup>•</sup>), espécies bastante reativas e que favorecem a degradação de inúmeros poluentes orgânicos a partir da fotoativação de semicondutores, por radiação ultravioleta, atuando como catalisadores no meio reacional (Daneshvar, Salari, Khataee, 2003; Mourão *et al*, 2009; Pandey *et al*, 2015).

Dentre as diversas opções que os POAs abrangem, aqueles incluindo o uso de fotocatalisadores na forma óxidos têm apresentado resultados satisfatórios nos ensaios de degradação. cuja ativação ocorre através da absorção de fótons com valor energético igual ou maior que o seu *band-gap*, assim gerando um salto do elétron (e<sup>-</sup>) da banda de Valência (BV) para a banda de condução (BC) formando uma lacuna (I<sup>+</sup>) na BV, formando sítios que são precursores das reações de redução e oxidação (Nunes, *et al*. 2010; Oliveira, Fabris e Pereira, 2013; Belver, Bedia e Rodriguez, 2015).

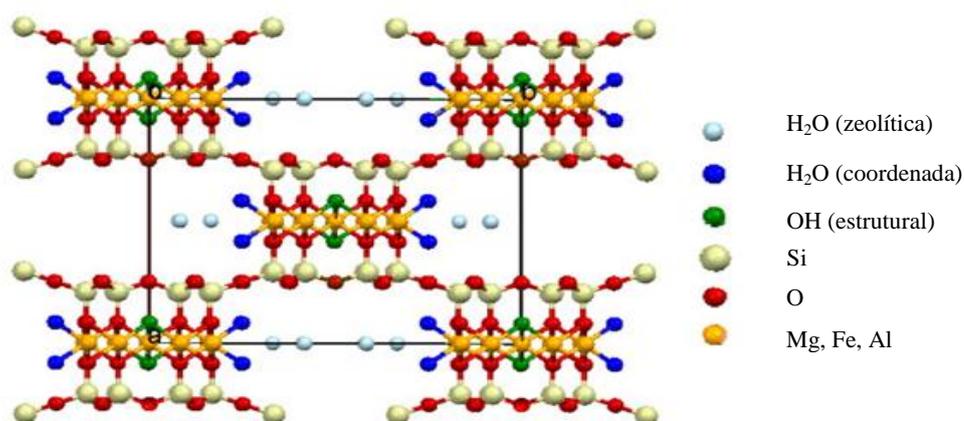
Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um dos óxidos mais empregado na fotocatalise heterogênea, devido suas propriedades, como: atividade elevada, baixo custo, inércia química, fotoestabilidade e biocompatibilidade, no entanto, muitas dificuldades têm sido relatadas tais como remoção do meio, já que se apresenta na forma de suspensão quando em água,

facilidade de aglomeração e ativação somente na presença de radiação UV. (Shan, Ghazi e Rashid, 2010; Habib *et al*, 2012; Zhang *et al*, 2014; Zuo, *et al*. 2014; Kordouli *et al*, 2015; Ma *et al*, 2015).

A imobilização do catalisador vem sendo relatada como uma forma de aumentar a eficácia da fotocatalise além de facilitar a remoção do meio no qual é empregado (Yang *et al*, 2016). Paligorsquita (PALI) é um argilomineral não metálico abundante na natureza e que tem elevada capacidade de adsorção de compostos orgânicos além de baixo custo, estabilidade química/física e não toxicidade (Xavier *et al*, 2012; Ogorodova, *et al*. 2015; Zhang, Wang e Wang, 2015; Shi *et al*, 2016).

A estrutura da PALI é diferenciada das demais argilas e traz na sua composição camadas tetraédricas de óxido de silício e camadas octaédricas de óxido de alumínio dispostas de forma alternada e descontínua, como mostra a Figura 1 (Verma, Prakash e Toor, 2014; Guan *et al*, 2015; Middea, *et al*. 2015).

Figura 1. Estrutura da célula unitária da paligorsquita



Fonte: Chen (2011, p. 144).

A utilização de materiais porosos, como é o caso da PALI, na imobilização de partículas é vista como uma técnica promissora, pois proporciona melhores condições para fixação, difusão e reciclagem dos semicondutores utilizados (Wang *et al*, 2008; Saleiro *et al*, 2010).

Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo prospectivo à cerca da utilização de argilas, mais precisamente paligorsquita, como suporte fotocatalítico na degradação de poluentes como a bentazona.

## 2. METODOLOGIA

Na realização desse trabalho foram feitas buscas em bancos de dados de patentes *European Patent Office (EPO)*, *United States Patent and Trademark Office (USPTO)* e Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) e nas bases de artigos *Scopus*, *Web of Science* e *Scielo*. O levantamento foi realizado em Dezembro de 2015 e Janeiro de 2016, utilizando combinações dos termos mostradas na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1. Combinação de palavras-chave utilizadas na busca de anterioridade.

Palavras- chave
Palygorskite and herbicide
Palygorskite and titanium dioxide
Palygorskite and bentazone
Palygorskite and bimetallic nanoparticles
Palygorskite and silver
Palygorskite and gold
Palygorskite and herbicide and titanium dioxide
Palygorskite and herbicide and bentazone
Palygorskite and herbicide and bimetallic nanoparticles
Palygorskite and herbicide and silver
Palygorskite and herbicide and gold
Palygorskite and bentazone and bimetallic nanoparticles
Palygorskite and bentazone and silver
Palygorskite and bentazone and gold
Palygorskite and bentazone and bimetallic nanoparticles and silver and gold

Para a busca na base de patentes brasileira (INPI) os termos foram utilizados em português enquanto que, para os demais bancos, as palavras-chave foram usadas em inglês. Palavras-chave compostas foram pesquisadas com caracteres entre aspas (por exemplo, “bimetallic nanoparticles”) e nenhum intervalo de tempo foi restringido durante a pesquisa em se tratando do levantamento de patentes. No refinamento da busca por artigos, foi utilizado o intervalo de 2005-2015.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Busca de Artigos

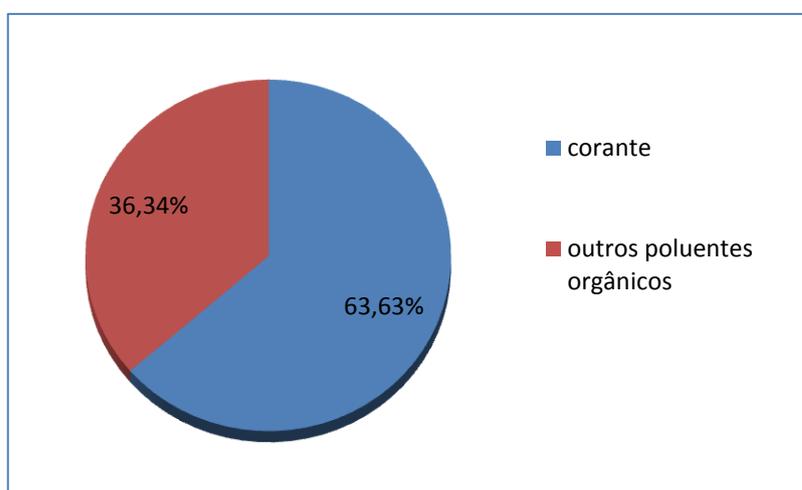
A Tabela 2 apresenta os resultados referentes à busca nas bases de artigos. Conforme se pode observar, apenas as bases Scopus e Web of Science apresentaram artigos para algumas das combinações de termos utilizados, embora essa última tenha apresentado maior quantidade.

Tabela 2. Quantidade artigos encontrada nas bases de artigos Scopus, Web of Science e Scielo.

<b>Palavras- chave</b>	<b>Scopus</b>	<b>Web of science</b>	<b>Scielo</b>
Palygorskite and herbicide	2	3	0
Palygorskite and titanium dioxide	15	10	0
Palygorskite and bentazone	0	0	0
Palygorskite and bimetallic nanoparticles	0	1	0
Palygorskite and silver	10	10	0
Palygorskite and gold	5	13	0
Palygorskite and herbicide and titanium dioxide	0	0	0
Palygorskite and herbicide and bentazone	0	0	0
Palygorskite and herbicide and bimetallic nanoparticles	0	0	0
Palygorskite and herbicide and silver	0	0	0
Palygorskite and herbicide and gold	0	0	0
Palygorskite and bentazone and bimetallic nanoparticles	0	0	0
Palygorskite and bentazone and silver	0	0	0
Palygorskite and bentazone and gold	0	0	0
Palygorskite and bentazone and bimetallic nanoparticles and silver and gold	0	0	0

Dos 69 artigos encontrados, 49,27% não apresentavam relação com o tema e 18,84% encontravam-se repetidos nas bases pesquisadas. Dessa forma, foram considerados 22 artigos para avaliação. A Figura 1 apresenta a distribuição dos trabalhos com base no substrato utilizado para atividade fotocatalítica dos materiais.

Figura 2. Distribuição dos artigos avaliados conforme o substrato utilizado para atividade fotocatalítica



Conforme se observa, nenhum artigo trouxe herbicida como substrato de degradação, no entanto, foi possível constatar que a maior parte dos materiais sintetizados tinha sua eficiência avaliada na descoloração de corantes.

O uso de semicondutores como fotocatalisadores, a exemplo do  $\text{TiO}_2$ , é uma prática comum, contudo, a eficiência fotocatalítica vem sendo melhorada pela incorporação desses óxidos em argilas de forma que o material obtido é eficaz na degradação de diversas substâncias orgânicas (Zhao, Zhou e Liu, 2007; Chong *et al*, 2015).

Peng *et al* (2006) discutiu os efeitos de fatores como a dosagem do catalisador, o tempo de iluminação e da concentração inicial do corante de águas residuais no processo de fotodegradação. Os resultados experimentais evidenciaram a melhoria na atividade

fotocatalítica (degradação de 95% da concentração do corante fucsina) de  $\text{TiO}_2$  revestido com argila. Testes semelhantes também foram realizados por Bouna, Rhouta e Maury (2013). Nesse caso, parâmetros físico-químicos como pH e concentração do corante, por exemplo, foram avaliados na eficiência da degradação do corante Laranja-G.

Como se pode observar, o dióxido de titânio é uma das substâncias mais utilizadas em processos de fotodegradação, no entanto a ação catalítica desse óxido só é ativada mediante exposição do mesmo à radiação ultravioleta. Dessa forma, o desenvolvimento de novos semicondutores com propriedades fotocatalíticas ativadas por luz é um ponto relevante para pesquisas (Shi *et al*, 2016).

Chen e colaboradores (2014) em seu trabalho relata uma melhoria acentuada na atividade fotocatalítica sob irradiação visível em azul de metileno para o nanocompósito de  $\text{TiO}_2$ -CdS-Paligorsquita quando comparado às misturas  $\text{TiO}_2$ -PALI e CdS-PALI. Os autores relatam que a presença de CdS no compósito acelera a transferência de elétron ao semicondutor utilizado justificando assim a eficiência do fotocatalisador. Resultados já haviam sido observados anteriormente onde se constatou a eficiência de nanocompósitos paligorsquita/ $\text{TiO}_2$ /Cu e Paligorsquita/ $\text{TiO}_2$ / $\text{Ag}^+$  ambos na reação de degradação de azul de metileno (Zhao, Zhou e Liu, 2006; Zhao, Zhou e Liu, 2007).

Estudos também têm relatado o uso de uma nova classe de materiais nanocompósitos à base de argila com propriedades fotocatalíticas. Papoulis e colaboradores (2014) mostraram a eficácia da mistura de duas argilas paligorsquita (PALI) e haloísita (HALO) tendo dióxido de titânio como fotocatalisador na degradação do corante azul de metileno.

Filmes nanocompósitos de PALI- $\text{TiO}_2$  foram testados como fotocatalisador na degradação de Azul básico 41. Stathatos e colaboradores (2012) utilizaram o método sol-gel a

500°C. O material sintetizado foi descrito como promissor e altamente eficaz na descoloração do corante, mesmo em pequenas quantidades, sendo esses resultados observados mesmo após três ciclos com o mesmo catalisador. Bouna *et al* (2011) também descreveu o uso de um fotocatalisador PALI-TiO<sub>2</sub> obtido por meio de um tratamento térmico e com tamanho de partículas que garantia a estabilidade frente ao processo de transição de fase do óxido utilizado. Em comparação com materiais comerciais e aqueles obtidos por rotas bem estabelecidas, os resultados observados mostraram a elevada atividade fotocatalítica na degradação do corante Laranja G no intervalo de uma hora.

Os dados experimentais de Wang *et al* (2012), aproveitando-se do método eletrostático de auto-montagem para a síntese do fotocatalisador, avaliaram a degradação fotocatalisada do corante laranja de metila com paligorsquita como suporte para nanodióxido de titânio. Os fotocatalisadores preparados por esse método apresentam maior atividade fotocatalítica quando comparados aos métodos tradicionais de obtenção. Além disso, os autores também observaram a possibilidade de reutilização desses materiais.

Apesar das potencialidades do TiO<sub>2</sub>, outras substâncias também podem ser utilizadas na fotodegradação de poluentes. A respeito disso, Zhang *et al* (2015) relatou a fotocatalise de Rondamina B quando na presença do compósito Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Paligorsquita. De acordo com os autores, a taxa de degradação foi cerca de duas vezes mais rápida para o fosfato incorporado à argila na presença de luz visível. Com esse mesmo corante, Yang e Zang (2012) observaram uma excelente atividade fotocatalítica ao empregarem o nanocompósito Ag-AgBr/Paligorsquita quando a solução de Rondamina foi irradiada com comprimento de onda superior a 400 nm.

Recentemente, Wang kang e Wan (2014) estudaram a ação de nanopartículas de prata suportada em paligorsquita na degradação do corante vermelho-congo. O nanocompósito apresentou excelente atividade fotocatalítica mesmo na concentração mais

baixa do metal ( $0,3 \text{ g L}^{-1}$ ) já que foi capaz de descorar a solução de corante em poucos minutos. Os autores explicaram que a transferência de elétrons ao corante facilitou o processo e também observaram que mesmo após 10 ciclos, o nanocompósito ainda apresentava-se eficiente.

A incorporação de metais nobre (como exemplo da prata, ouro, platina, paládio e ródio) em óxidos que atuam como fotocatalisadores tem sido relatada como uma forma de potencializar os efeitos da fotocatalise heterogênea (Hidalgo *et al*, 2010; Silva, Lansarim e Moro, 2013). Isso ocorre porque esses metais são capazes de impedir a recombinação do par elétron/lacuna, um fator limitante na eficiência do processo de fotocatalise (Zhao, Zhou e Liu, 2007; Sandoval *et al*, 2011).

Chen et al (2014) observou o potencial fotocatalítico de  $\text{BiOBr}_3$  incorporado em paligorsquita e em luz visível na degradação de laranja de metila. O material obtido apresentava bons resultados em virtude da forte fotoabsorção na região do visível e também da separação eficiente do par elétron/lacuna gerado.

A mistura de outro semicondutor com dióxido de titânio também é alvo de pesquisas já que pode auxiliar na recombinação de cargas fotogeradas (Tada *et al*, 2000; Hattori *et al*, 2001; Kawahara *et al*, 2001). Com relação ao tema, Zhang e colaboradores (2009) sintetizaram um fotocatalisador por meio da deposição de óxidos híbridos  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  na superfície de paligorsquita por meio da técnica sol-gel. Os resultados mostraram uma taxa de degradação de 99% em cerca de 30 minutos para o corante laranja de metila, comprovando assim a eficiência do fotocatalisador.

Com base no detalhamento dos artigos avaliados, é possível observar que, apesar das propriedades fotocatalíticas de materiais que trazem em sua composição um semicondutor e argila como suporte, a literatura não expõe o uso desses materiais na degradação por luz de contaminantes potencialmente tóxicos como é o caso de herbicidas.

### 3.2. Busca de patentes

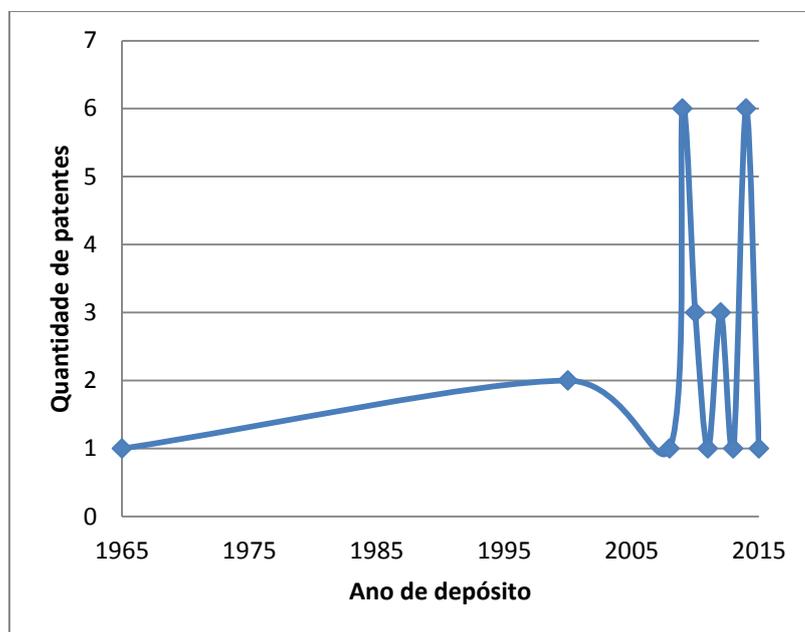
A busca realizada nas bases de patentes europeia, americana e brasileira apresentou os resultados mostrados na Tabela 3. Foi encontrado um total de 25 patentes nas bases pesquisadas, no entanto, a base brasileira não possui patentes depositadas ao se considerar as combinações de palavras-chave utilizadas.

Tabela 3. Quantidade de patentes encontradas nas bases EPO, USPTO e INPI.

Palavras- chave	EPO	USPTO	INPI
Palygorskite and herbicide	0	0	0
Palygorskite and titanium dioxide	16	0	0
Palygorskite and bentazone	0	0	0
Palygorskite and bimetallic nanoparticles	0	0	0
Palygorskite and silver	8	0	0
Palygorskite and gold	1	0	0
Palygorskite and herbicide and titanium dioxide	0	0	0
Palygorskite and herbicide and bentazone	0	0	0
Palygorskite and herbicide and bimetallic nanoparticles	0	0	0
Palygorskite and herbicide and silver	0	0	0
Palygorskite and herbicide and gold	0	0	0
Palygorskite and bentazone and bimetallic nanoparticles	0	0	0
Palygorskite and bentazone and silver	0	0	0
Palygorskite and bentazone and gold	0	0	0
Palygorskite and bentazone and bimettalic nanoparticles and silver and gold	0	0	0

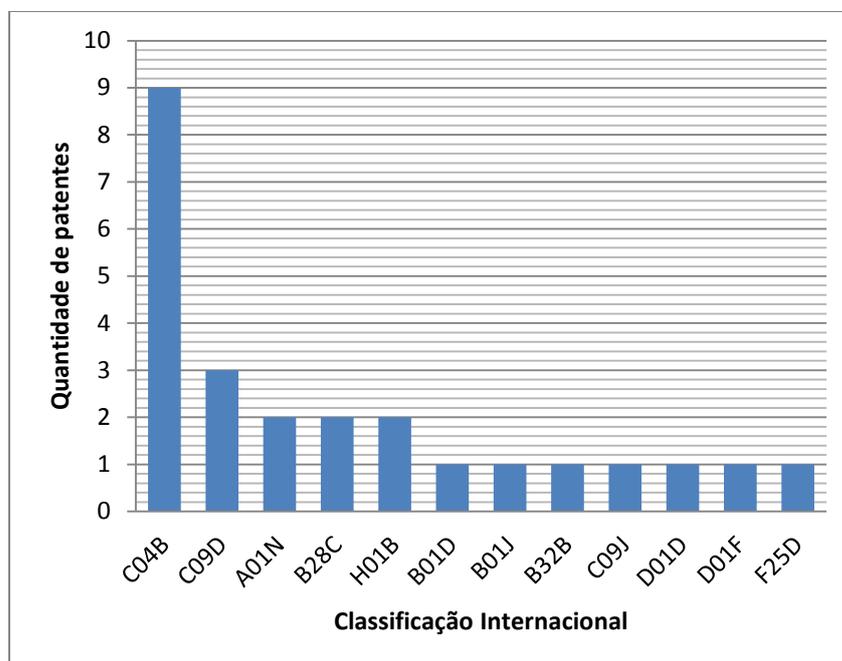
A Figura 2 apresenta a evolução anual com base nos trabalhos avaliados, no qual se observa o aumento na produção de materiais de cunho tecnológico envolvendo a palygorskita como mineral.

Figura 3 – Evolução Anual de Patentes



Uma análise quantitativa das patentes quanto à Classificação Internacional é mostrada na Figura 3 e revelou que a subclasse C04B apresentou uma maior quantidade de patentes alocadas. Essa classificação inclui composições com aplicação em materiais de construção.

Figura 4. Classificação Internacional das patentes.



A Tabela 4 expõe um breve detalhamento à cerca das classificações nas quais as patentes foram alocadas. Conforme se apresenta, há uma diversificação quanto à aplicação dos materiais que foram patenteados, como por exemplo, a fabricação de um material que traz em sua composição uma combinação de paligorsquita e  $\text{TiO}_2$  com potencial para uso como purificador de ar (He, 2012); Tao, (2015) trouxe como inovação uma formulação à base da argila e óxido abordados nesse trabalho com a finalidade de isolamento de paredes externas contra raios UV. De acordo com o inventante, o material obtido é de baixo custo, apresenta longa duração e sua síntese é conveniente ao setor industrial.

Embora muitos materiais à base de paligorsquita tenham sido patenteados, foi possível constatar que nenhum desses trabalhos envolve a síntese de materiais com aplicação em tratamento contaminantes. Com base no exposto, é importante ressaltar a necessidade de investir em pesquisas nessa vertente, principalmente com foco no desenvolvimento de produtos com inovação tecnológica.

Tabela 4. Descrição da Classificação Internacional das patentes encontradas

<b>Classificação</b>	<b>Descrição</b>
C04B	Composição para materiais de construção
C09D	Composições de revestimentos (tintas, vernizes ou lacas)
A01N	Preparações com a finalidade de eliminar ou prevenir o crescimento de organismos indesejados.
B28C	Produção de misturas contendo argila para moldes de fundição
H01B	Materiais com propriedades condutoras
B01D	Materiais com aplicação na separação de sólidos
B01J	Partículas sólidas que podem ser usadas como catalisadores ou outra substância inerte.
B32B	Produtos com diversas camadas.
C09J	Preparações com finalidades adesivas
D01D	Métodos ou aparelhos mecânicos para manufatura de filamentos, fibras, cerdas e etc.
D01F	Características químicas de materiais com característica de filamento, fibra, cerdas e etc.
F25D	Materiais de isolamento térmico com aplicações em aparelhos domésticos

A Tabela 5 (página 24) lista os demais substratos utilizados nos testes de fotodegradação como avaliação do desempenho fotocatalítico dos materiais sintetizados.

Tabela 5. Relação dos fotocatalisadores sintetizados e seus respectivos substratos de degradação.

<b>Material</b>	<b>Substrato</b>	<b>Fonte</b>
Halo/Pali-TiO <sub>2</sub>	Nox <sub>(g)</sub> e tolueno	Papoulis et al, 2014
Pali-TiO <sub>2</sub>	Tolueno	Papoulis et al 2013
VO <sub>x</sub> -WO <sub>y</sub> /TiO <sub>2</sub> -Pali	Orto-diclorobenzeno	He et al 2011
Pali-SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Fenol	Zhang et al 2011
Pali- TiO <sub>2</sub> e Halo- TiO <sub>2</sub>	NOx <sub>(g)</sub>	Papoulis et al 2010
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /Pali	2-propanol	Zhang et al 2015
Au-Pali	Orto-dodecilbenzeno	He et al 2013
Pali-Eu <sup>3+</sup> Au <sup>3+</sup>	Ortododecilbeno	He, 2012

#### **4. CONCLUSÃO**

O estudo prospectivo mostrou que paligorsquita é uma excelente opção para obtenção de materiais com atividade fotocatalítica tendo em vista sua elevada área superficial. Os artigos encontrados abordam a síntese desses materiais por diversas rotas e com excelentes resultados na degradação de contaminantes, além da possibilidade de recuperação dos mesmos em alguns casos. Contudo, a ação desses fotocatalisadores não vem sendo trabalhada em substâncias potencialmente tóxicas como herbicidas.

No campo das inovações, observou-se que o Brasil ainda necessita apoiar pesquisas que visem a produção de materiais que empreguem matéria-prima de baixo custo e abundante como é o caso da paligorsquita e que possam ser utilizados com a finalidade de tratamento de águas residuais contendo contaminantes.

## 5. REFERÊNCIAS

- Belver, C., Bedia., J., e Rodriguez., J. J.(2015).Titania–clay heterostructures with solar photocatalytic applications. *Applied Catalysis B: Environmental*,176, 278-287.
- Bouna, L., Rhouta, B., Amjoud, M., Senocq, F., Daoudi, L.(2011) Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> supported natural palygorskite microfibers. *Applied Clay Science*, 52, 301-311.
- Bouna, l., Rhouta, B., Maury, F. (2013). Physicochemical Study of Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Supported Palygorskite Clay Mineral. *International Journal of Photoenergy*,2013, 1-6.
- Chen, *et al.* (2011). Removal capacity and adsorption mechanism of heat-treated palygorskite clay for methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 174, 143–150.
- Chen, D., Du, Y., Zhu, H., Deng, Y. (2014). Synthesis and characterization of a microfibrrous TiO<sub>2</sub> CdS/palygorskite nanostructured material with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Applied Clay Science*, 87, 285-291.
- Chong, M.N., Cho, Y.J., Poh, P.E., e Jin,B. (2015). Evaluation of Titanium dioxide photocatalytic technology for the treatment of reactive Black 5 dye in synthetic and real grey water effluents. *Journal of Cleaner Production*, 89, 196–202
- Daneshvar, N., D. Salari, D., Khataee, A.R. (2003). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157,111–116.
- Gómez, E.O., Martin, M.M.B., García. B.E., Pérez, J.A.S., Ibáñez, P.F. (2016). Wastewater disinfection by neutral pH photo-Fenton: The role of solar radiation intensity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 1–6.
- Guan, Y.; Qian, H.; Guo, J.; Yang, S.; Wang, X.;Wang, S.; Fu, Y. (2015). Synthesis of acidified palygorskite/BiOI with exceptional performances of adsorption and visible-light

photoactivity for efficient treatment of aniline wastewater. *Applied Clay Science*, 114, 124–132.

Habib, Md.A., Ismail, I.M.I., Mahmood, A.J., Ullah, Md.R. (2012). Photocatalytic decolorization of Brilliant Golden Yellow in TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions. *Journal of Saudi Chemical Society*, 16, 423–429.

Hattori, A., Tokihisa, Y., Tada, H., Tohge, N., Ito, S., Hongo, K., Shiratsuchi, R., Nogami, G. (2001). Patterning effect of a sol–gel TiO<sub>2</sub> overlayer on the photocatalytic of a TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> bilayer-type photocatalyst. *Journal of Sol–Gel Science and Technology*, 22, 53–58.

Hidalgo, M.C.; Maicu, M.; Navio, J.A; Colon, G. (2010) Effect of sulfate pretreatment on gold-modified TiO<sub>2</sub> for photocatalytic applications. *The Journal of Physical Chemistry*, 113, 12840–12847.

He, X., Tang, A., Yang, H., Ouyang, J. (2011). Synthesis and catalytic activity of doped TiO<sub>2</sub>-palygorskite composites. *Applied Clay Science*, 53, 80-84.

He, Q. (2012). Composite Mineral air Purifier. CN102794078 (A).

He, X., Yang, H. (2013). Au nanoparticles assemble on palygorskite. Enhanced catalytic property and Au-Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coexistence. *Journal of M. Catalysis A. Chemical*, 379, 219-224.

Jeirani, Z., Sadeghi, A., Soltan, J., Roshani, B. e Rindall, B. (2015). Effectiveness of advanced oxidation processes for the removal of manganese and organic compounds in membrane concentrate. *Separation and Purification Technology*, 149, 110–115.

Kawahara, T., Konishi, Y., Tada, H., Tohge, N., Ito, S. (2001). Patterned TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> bilayer type photocatalyst. 2. *Efficient dehydrogenation of methanol*, 17, 7442–7445.

Kordouli, E., Bourikas, K., Lycourghiotis, A. e Kordulis, C. (2015). The mechanism of azo-dyes adsorption on the titanium dioxide surface and their photocatalytic degradation over samples with various anatase /rutile ratios. *Catalysis Today*, 252, 128–135.

- Ma, J., Zhu, C., Xu, Y., Lu, J., Huang, L., Yang, Z. (2015). Photocatalytic degradation of gaseous benzene with  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2/\text{palygorskite}$  composite catalyst. *Journal of Saudi Chemical Society*.
- Middea, A.; Spinelli, L.S.; Souza, F.G.; Neumann, R.; Gomes, O.F.M.; Fernandes, T.L.A.P.; Lima, L.C.; Blarthem, V.M.T.S.; Carvalho, F.V. (2015). Synthesis and characterization of magnetic palygorskite nanoparticles and their application on methylene blue remotion from water. *Applied Surface Science*, 346, 232–239.
- Mourão, H.A.J.L., Mendonça, V.R., Malagutti, A.R., Ribeiro, C. (2009). Nanoestruturas em fotocatalise; uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, 32, 2181-2190.
- Nunes, G. R.; Verbinnen, R. T.; Nunes, G. S.; Impactos socioambientais pelos pesticidas empregados na sojicultura sobre a comunidade de Sonhem, região pré-amazônica maranhense; *Amazônia: Ci. & Desenv.*, Belém, v. 6, n. 11, jul./dez. 2010.
- Ogorodova, *et al.* (2015). Thermochemical study of natural magnesium aluminum phyllosilicate: Palygorskite. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 89, 205-211.
- Oliveira, L.C.A., Fabris, J.D., Pereira, M.C. (2013). Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova*, 36, 123-130.
- Pandey, A., Kalal, S., Ameta, C., Ameta, R., Kumar, S. e Punjabi, P.B. (2015). Synthesis, characterization and application of naïve and nano-sized titanium dioxide as a photocatalyst for degradation of methylene blue. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19, 528-536.
- Papoulis, D., Komarneni, S., Nikolopoulou, A., Katagas, T. P., Panagiotaras, D., Kagandes, H. G., Zhang, P., Yin, S., Sato, T., Katsuki, H. (2010). Palygorskite and Halloysite- $\text{TiO}_2$  nanocomposites: Synthesis and photocatalytic activity. *Applied Clay Science*, 50, 118-124.
- Papoulis, D., Komarneni, S., Panagiotaras, D., Nikolopoulou, A., Christoforidis, K.C., Fernández-García, M., Li, H., Shu, Y., Sato, T. (2013). Palygorskite- $\text{TiO}_2$  nanocomposites:

Part 2. photocatalytic activities in decomposing air and organic pollutants. *Applied Clay Science*, 83-84, 198-202.

Papoulis, D., Komarneni, S., Panagiotaras, D., Stathatos, E., Christoforidis, K.C., Fernández-García, M., Li, H., Shu, Y., Sato, T., Katsuki, H. (2014). Three-phase nanocomposites of two nanoclays and TiO<sub>2</sub>: Synthesis, characterization and photocatalytic activities. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 526-533.

Peng, S., Xie, J., Qing, C., Chen, T., Xu, H., Chen, J., Yuan, J.(2006). Photocatalysis oxidation process of acid fuchsine dyestuff wastewater by titania coated palygorskite. *Kuei Suan Jen Hsueh Pao/ Journal of the Chinese Ceramic Society*, 34, 1208-1212.

Ramirez, J.H., Vicente, M.A., Madeira, L.M. (2010). Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98, 10–26.

Rocha, R.P., Restivo, J., Sousa, J.P.S., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R. e Figueiredo, J.L.(2015). Nitrogen-doped carbon xerogels as catalysts for advanced oxidation processes. *Catalysis Today*, 241, 73–79.

Saleiro, G. T.; Cardoso, S. L.; Toledo, R.; Holanda, J. N. F.(2010). Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, 56, 162-167.

Sandoval, A., Aguilar, A., Louis, C., Louis, C., Traverse, A., Zanella, R. (2011). Bimetallic Au–Ag/TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by deposition-precipitation: High activity and stability in CO oxidation. *Journal of Catalysis*, 281, 40-49.

Shan, A. Y., Ghazi, T. I. M., e Rashid, S. A. (2010). Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General*, 389, 1–8.

- Shi, Y., Yang, Z., Wang, B., An, H., Chen, Z., Cui, H. (2016). Adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using a palygorskite-supported  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  composite. *Applied Clay Science*, 119, 311–320.
- Silva, W.L., Lansarin, M.A., Moro, C.C. (2013). Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de  $\text{TiO}_2$  dopados com metais. *Química Nova*, 6, 382-386.
- Stathatos, E., Papoulis, D., Aggelopoulos, C.A., Panagiotaras, D., Nikolopoulou, A. (2012).  $\text{TiO}_2$  / palygorskite filmes nanocristalinos compósitos preparados por via surfactante de templates: Efeito sinérgico para a degradação fotocatalítica de um corante azo em água. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 68-76.
- Tada, H., Hattori, A., Tokihisa, Y., Imai, K., Tohge, N., Ito, S. (2000). A patterned- $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  bilayer type photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, 4585–4587.
- Tao, X. (2015). Anti-ultraviolet external wall insulation latex paint and preparation method thereof. CN104877505 (A).
- Verma, A.; Prakash., N.T.; Toor, A.P. (2014). An efficient  $\text{TiO}_2$  coated immobilized system for the degradation studies of herbicide isoproturon: Durability studies. *Chemosphere*, 109, 7–13.
- Wang, C.C., Lee, C.K., Lyu, M.D., Juang, L.C. (2008). Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using  $\text{TiO}_2$  catalysts supported by Y zeolite: An investigation of the effects of operational parameters. *Dyes and Pigments*, 76, 817-824.
- Wang, C., Shi, H., Guo, X., Li, Y. (2012). Preparation of palygorskite supported-nano titanium dioxide photocatalysts by electrostatic self-assembly method. *Tongji Daxue Xuebao/Journal of Tongji University*, 40, 578-582.

Wang, W., Kang, Y., Wan, A. (2014). In situ fabrication of Ag nanoparticles/attapulgite nanocomposites: green synthesis and catalytic application. *Journal of Nanoparticle Research*, 16: 2281.

Yang, Y.Q., Zhang, G.K., Zhang, H.T. (2012). Preparation and photocatalytic properties of visible light driven Ag-AgBr/attapulgite nanocomposite. *Applied Clay Science*, 67-68, 11-17.

Yang, Y., Liu, R., Zhang, G., Gao, L., Zhang, W. (2016). Preparation and photocatalytic properties of visible light driven AgAgCl/TiO<sub>2</sub>/palygorskite composite. *Journal of Alloys and Compounds*, 657, 801-808.

Xavier, K. C. M., Silva Filho, E. C., Santos, M. S. F., Luz, A. B. (2012). Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgota de Guadalupe-PI. *Holos*, 5, 60-70.

Zhang, L., Lva, F., Zhanga, W., Li, R., Zhonga, H., Zhao, Y., Zhanga, Y., Wang, X. (2009). Photo degradation of methyl orange by attapulgite–SnO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 294–300.

Zhang, L., Liu, J., Tang, C., Lv, J., Zhong, H., Zhao, Y., Wang, X. (2011). Palygorskite and SnO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> for the photodegradation of phenol. *Applied Clay Science*, 51, 68–73.

Zhang, J., Zhang, L., Lv, J., Zhou, S., Chen, H., Zhao, Y. e Wang, X. (2014). Exceptional visible-light-induced photocatalytic activity of attapulgite-BiOBr-TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Applied Clay Science*, 90, 135-140.

Zhang, X.J., Yang, J.P., Lu, X., Tang, C.Q., Lv, G.X. (2015). Visible light induced Rh B decolorization and 2-propanol degradation over Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/palygorskite synthesized through electrostatic attractions. *Journal of Molecular Catalysis*, 29, 467-475.

Zhang, Z., Wang, W., e Wang, A. (2015). Effects of solvothermal process on the physicochemical and adsorption characteristics of palygorskite. *Applied Clay Science*, 107, 230-237.

Zhao, D., Zhou, J., Liu, N. (2006). Characterization of the structure and catalytic activity of copper modified palygorskite/TiO<sub>2</sub> (Cu<sup>2+</sup>-PG/TiO<sub>2</sub>) catalysts. *Materials Science and Engineering A*, 431, 256-262.

Zhao, D., Zhou, J., e Liu, N. (2007). Surface characteristics and photoactivity of silver-modified palygorskite clays coated with nanosized titanium dioxide particles. *Materials Characterization*, 58, 249-255.

Zuo, *et al.* (2014). Synthesis and characterization of urchin-like misch crystal TiO<sub>2</sub> and its photocatalysis. *Materials Characterization*, 96, 177-182.

**CAPÍTULO 2: EFEITO DE SAIS NA FOTODEGRADAÇÃO DO HERBICIDA  
BENTAZONA**

## **EFEITO DE SAIS NA FOTODEGRADAÇÃO DO HERBICIDA BENTAZONA**

Alexandro de Sousa Sá<sup>1\*</sup>, Josy Anteveli Osajima<sup>1</sup>, Edson Cavalcanti da  
Silva Filho<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Piauí, Campus Ministro Petrônio Portela, bairro  
Ininga, Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV/CT,  
CEP: 64049-550, Teresina – Piauí, Brasil

## RESUMO

A bentazona conhecida comercialmente como Basagran<sup>®</sup> é um herbicida extremamente tóxico e persistente ao meio ambiente. Este trabalho teve como objetivo investigar o estudo da fotólise, em relação à concentração do herbicida bentazona e ao efeito do pH da solução, e fotocatalise deste herbicida usando TiO<sub>2</sub> na ausência e presença dos sais sulfato de potássio e persulfato de potássio. Foram investigadas as concentrações de herbicida de  $3,0 \times 10^{-5}$  a  $7,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. As soluções foram expostas por 240 min, na caixa de radiação UV sob agitação de 700 rpm a 25 °C. As amostras foram analisadas por espectroscopia UV-Vis. A maior taxa de degradação da fotólise ocorreu em  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e no pH 3,3. A presença de íons sulfato não apresentou diferença significativa na degradação da bentazona, enquanto que a adição de íons persulfato favoreceu o processo de degradação.

**Palavras-chave:** Fotólise, TiO<sub>2</sub>, Sulfato de potássio, Persulfato de potássio.

## ABSTRACT

The Bentazone commercially known as Basagran®, is a extremely toxic and persistent herbicidal to the environment. This study aimed to investigate the study of photolysis, in relation to the concentration of the herbicide bentazone and the effect of pH of the solution, and photocatalysis of this herbicide using TiO<sub>2</sub> in the absence and presence of salts like potassium sulphate and potassium persulfate. The herbicide concentrations from  $3,0 \times 10^{-5}$  to  $7,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> were investigated. The solutions were exposed for 240 min in UV light box under stirring of 700 rpm at 25 ° C. The samples were analyzed by UV-Vis spectroscopy. The highest degradation rate of the photolysis occurred in  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> and pH 3.3. The presence of sulfate ions showed no significant difference in the degradation of bentazone, while the addition of persulfate ions favored the degradation process.

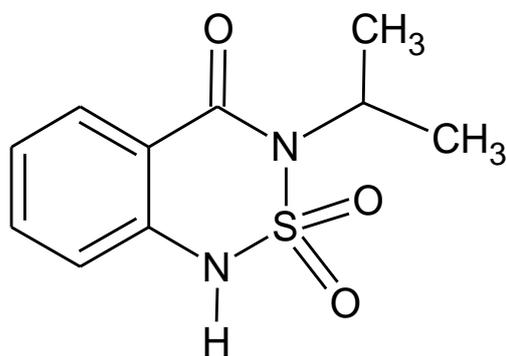
**Keywords:** Photolysis, TiO<sub>2</sub>, Potassium sulphate, Potassium persulphate.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um país historicamente agrícola, sendo um dos principais produtores de grãos, e em busca de melhoria na produtividade é indispensável o uso de defensivos agrícolas. Desde a década de 70, o Brasil vem destacando-se como um dos maiores consumidores mundiais de agrotóxicos, principalmente de herbicidas (Magano, *et al.* 2013).

A bentazona é um herbicida pós-emergente seletivo para as culturas de soja, arroz, feijão, milho e trigo, utilizado no controle de diversas ervas daninhas. Quimicamente a bentazona pertence à classe das benzotiodiazinonas apresentando a fórmula molecular  $C_{10}H_{12}N_2O_3S$  (3-isopropil-(1H)-benzo-2-tio-1,3-diazin-4(3H)-ona-2,2-dióxido), como mostra a Figura 1. É um produto não corrosivo, não inflamável, cuja classificação toxicológica é de nível I (Extremamente Tóxico) e a classificação ambiental é do tipo III (Produto Perigoso), sendo altamente persistente no meio ambiente e altamente móvel, apresentando alto potencial de deslocamento no solo, podendo atingir principalmente águas subterrâneas (BASF, 2011).

Figura 1. Fórmula estrutural do herbicida bentazona (3-isopropil-(1H)-benzo-2-tio-1,3-diazin-4(3H)-ona-2,2-dióxido).



Fonte: Schneider, *et al.* 2014.

Dentre as possíveis soluções para amenizar os problemas ambientais causados pelo uso de substâncias tóxicas, como é o caso de herbicidas, destaca-se os processos oxidativos avançados (POAs), dentre estes, a fotocatalise heterogênea vem atraindo o interesse da comunidade científica, pois tem como princípio a formação de radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ), os quais são espécies altamente oxidantes, capazes de mineralizar compostos orgânicos a  $\text{CO}_2$  e água, a partir da fotoativação por radiação ultravioleta, de materiais semicondutores que no meio reacional funcionam como catalisadores (Hoffmann, *et al.* 1995; Mourão, *et al.* 2009; Liu e Chen, 2014; Yasmina, *et al.* 2014; Rocha, *et al.* 2015; Pandey, *et al.* 2015; Jeirani, *et al.* 2015).

A fotocatalise heterogênea faz uso de um semicondutor capaz de ser ativado através de fótons cuja energia deve ser igual ou maior que o seu *band-gap*, formando os pares elétrons/lacunas ( $e^-/h^+$ ). Esses elétrons são promovidos da banda de valência (BV) para banda de condução (BC) formando sítios que são precursores das reações de redução e oxidação (Belver, Bedia e Rodriguez, 2015).

O semicondutor mais empregado na fotocatalise heterogênea é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), devido suas propriedades, como: alta atividade, baixo custo, inércia química, fotoestabilidade e biocompatibilidade (Zhang, *et al.* 2014 e Kordouli, *et al.* 2015).

A eficiência da fotocatalise heterogênea depende da competição entre o processo de remoção do elétron na superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ) ocorrendo à liberação de calor (Riaz e Ashraf, 2012).

A utilização de sais na degradação de substâncias tóxicas pode causar a aceleração ou retardo da produção de radicais oriundos do processo da degradação. Entre os sais utilizados estão: sulfato (Andersen, *et al.*, 2013), persulfato (Seck, *et al.*, 2012; Vela, *et al.*, 2015), periodato (Yassumoto, Osajima e Takashima, 2007), fosfato (Echavia, Matzusawa e

Negishi, 2009). Além de oxidantes como é o caso do  $H_2O_2$  (Martijn, Kamp e Kruithof, 2008; Mir, *et al.*, 2012).

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo investigar o estudo da fotólise, em relação à concentração do herbicida bentazona e ao efeito do pH da solução, e fotocatalise deste herbicida, usando  $TiO_2$ , na ausência e presença dos sais sulfato de potássio e persulfato de potássio.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Reagentes

A Tabela 1 a seguir apresenta os principais reagentes utilizados nesse trabalho.

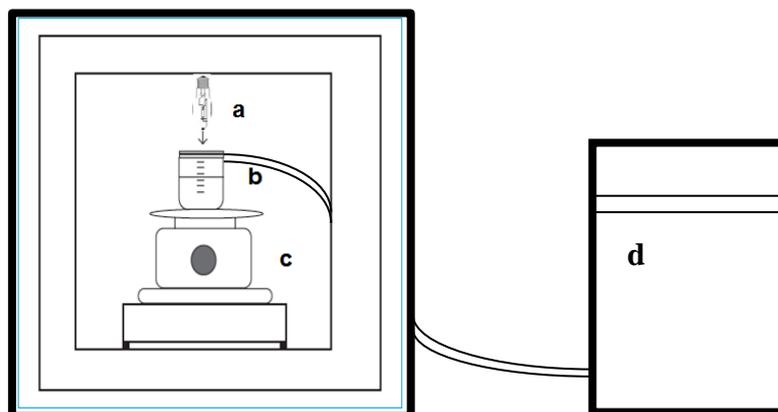
Tabela 1. Principais reagentes utilizados

Reagentes	Fórmula molecular	Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Procedência
Sulfato de potássio	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	174,26	VETEC
Persulfato de potássio	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	270,32	VETEC
Dióxido de titânio	TiO <sub>2</sub>	79,86	VETEC
Bentazona	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	240,28	SIGMA-ALDRICH

### 2.2. Sistema de radiação

Os ensaios de degradação referentes aos processos de fotólise e fotocatalise heterogênea do herbicida bentazona foram realizados em uma câmara de radiação conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2. Esquema experimental da câmara de radiação. (a) lâmpada de mercúrio - 125 W sem bulbo, (b) reator fotoquímico, (c) agitador magnético - 700 rpm, (d) banho termostático - 25 °C.



Na parte superior da câmara de radiação foi instalada uma lâmpada de vapor de mercúrio, 125 W de potência sem bulbo utilizada como fonte da radiação UV, cuja intensidade foi monitorada por um radiômetro (HANNA - HI 97500 – Luxmeter),  $10,00 \pm 0,02 \mu\text{W cm}^{-2}$ , para todas as irradiações efetuadas. A lâmpada foi mantida em torno de 10 cm de distância da superfície da solução a ser irradiada, a qual foi contida no reator de borosilicato (200 mL) acoplado ao banho termostático (TECNAL - TE – 2005),  $25,0 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$  sob agitação magnética (MARCONI – MA 085 L), 700 rpm.

### **2.3. Fotólise e fotocatalise**

A fotólise da bentazona foi realizada nas seguintes concentrações:  $3,0 \times 10^{-5}$ ;  $5,0 \times 10^{-5}$  e  $7,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , e nos valores de pH da solução: 2,0; 3,3 e 6,3. A cinética de degradação do herbicida bentazona foi monitorada durante 240 min e alíquotas de 2,0 mL, em intervalos de tempo pré-estabelecidos (0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 min), foram coletadas com o auxílio de uma seringa graduada conectada a uma cânula de silicone, e posteriormente analisadas no espectrofotômetro UV-Vis modelo CARY 300.

Os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando a concentração de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ , em suspensões de 180 mL da solução de bentazona ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). A concentração do catalisador foi escolhida de acordo com o trabalho de Coelho (2013). Antes de iniciar cada irradiação, a mistura foi agitada a 700 rpm na ausência de radiação UV para o sistema atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção. O tempo de equilíbrio foi atingido em 30 min. Durante o período máximo de 240 minutos de exposição à radiação UV, em intervalos de tempo pré-estabelecidos (0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 min), foram coletadas alíquotas de 2 mL com o auxílio de uma seringa graduada conectada a uma cânula de silicone. Em seguida as alíquotas foram centrifugadas para garantir a máxima separação do catalisador, de forma a evitar o efeito de espalhamento de luz na realização das análises espectroscópicas.

As mudanças na concentração do herbicida foram monitoradas pela banda de absorção em 225 nm, correspondente ao máximo de absorção, usando espectrofotômetro UV-Vis modelo CARY 300 no intervalo de 200 a 800 nm.

As constantes de velocidade de degradação do herbicida,  $k$ , exibidas neste trabalho, foram determinadas sob condições de pseudo-primeira ordem (Atkins, 2002). Estes valores foram calculados graficamente a partir da inclinação da reta entre o logaritmo natural da área da banda correspondente ao herbicida degradado,  $B$ , em função do tempo de irradiação,  $t$ , conforme a Equação 1:

$$\ln [B] = -k t + \ln [B]_0 \quad (1)$$

na qual,  $[B]_0$  corresponde a concentração inicial de  $B$  no tempo zero.

A taxa de degradação do herbicida foi calculada usando a Equação 2:

$$\% \text{ de degradação} = \frac{([B]_0 - [B])}{[B]_0} \times 100\% \quad (2)$$

Onde:  $[B]_0$  e  $[B]$  correspondem as absorbâncias da solução do herbicida antes e depois da irradiação, respectivamente (Zhang, *et al.* 2009).

#### **2.4. Efeito da adição de sais: sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) e persulfato de potássio ( $K_2S_2O_8$ )**

O efeito dos íons sulfato e persulfato na fotodegradação do herbicida bentazona foram estudados, separadamente, usando concentrações de 0,05; 0,10 e 0,20 g L<sup>-1</sup> na solução. 3,0 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> de bentazona utilizando 0,5 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>.

#### **2.5. Efeito do pH**

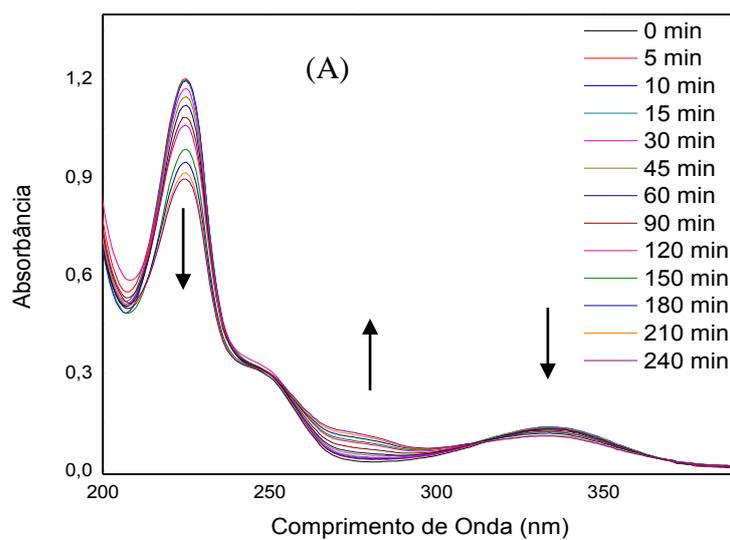
O efeito do pH na fotodegradação do herbicida bentazona na solução 3,0 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, foi estudado variando o pH (2,0; 3,3 e 6,3) por adição adequada de NaOH e/ou HCl.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Fotólise do herbicida bentazona

A fotólise do herbicida bentazona em solução aquosa sob radiação UV foi investigada variando a concentração de  $3,0 \times 10^{-5}$  a  $7,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (Figura 3a a 3c).

Figura 3a. Espectros de absorção de bentazona  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> em solução aquosa, de 200 a 400 nm (A) e 210 a 255 nm (B), após irradiação por até 240 min.



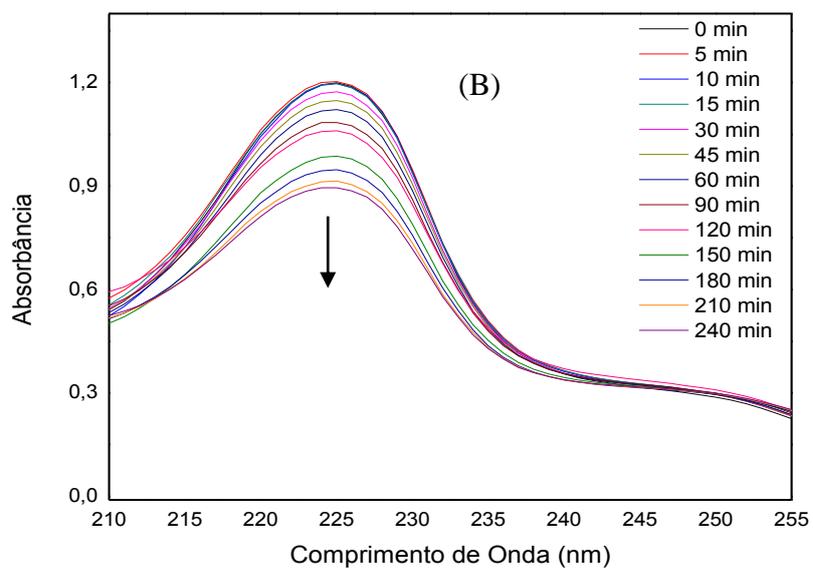
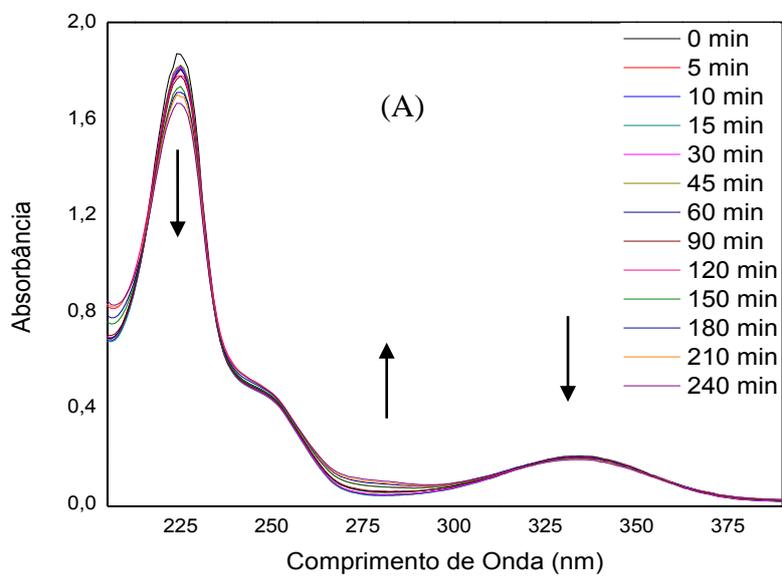


Figura 3b. Espectros de absorção de bentazona  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em solução aquosa, de 200 a 400 nm (A) e 210 a 255 nm (B), após irradiação por até 240 min.



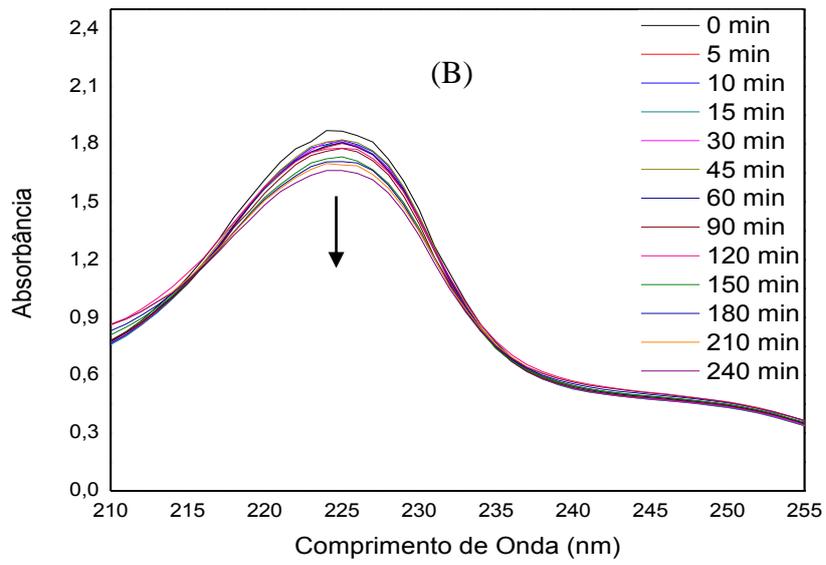
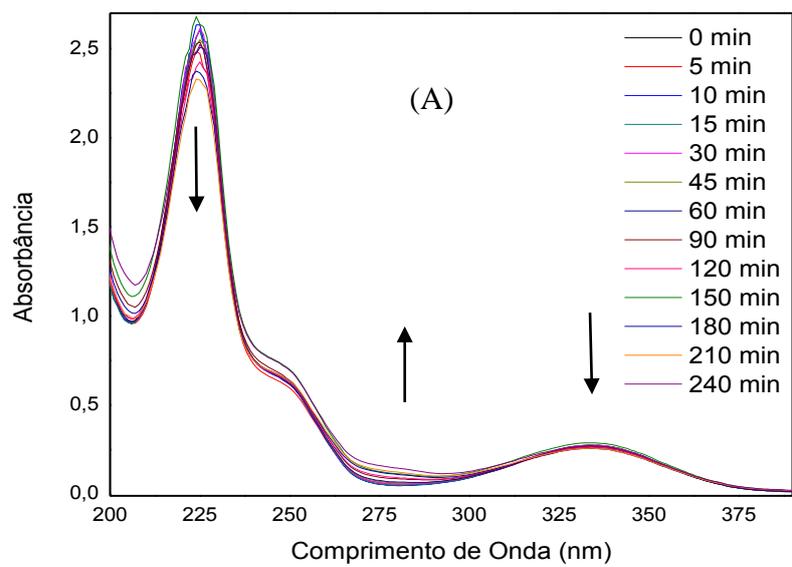
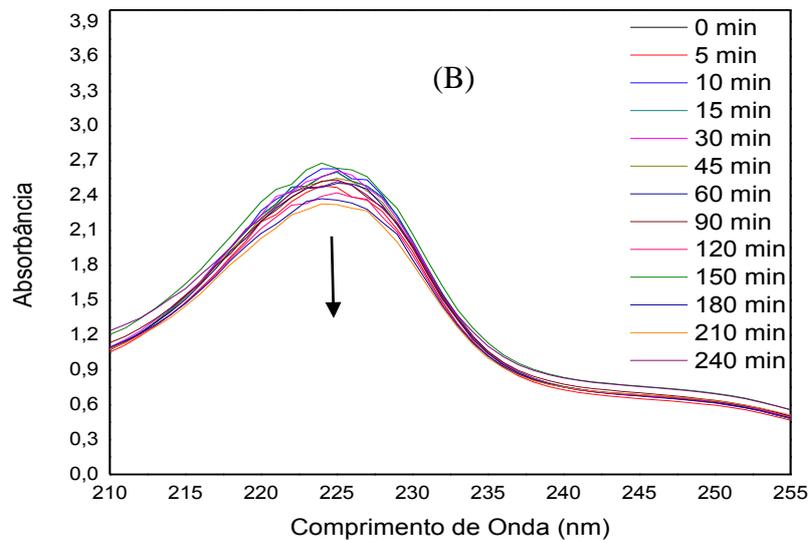


Figura 3c. Espectros de absorção de bentazona  $7,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em solução aquosa, de 200 a 400 nm (A) e 210 a 255 nm (B), após irradiação por até 240 min.





A partir das Figuras 3a a 3c é possível notar que, em geral, ocorre uma diminuição na banda de absorção em 225 nm e 333 nm. Por outro lado, podemos notar que entre 250 a 300 nm ocorreu o aumento da absorbância, isso pode ser explicado por possíveis fotoprodutos que absorvem na mesma região, onde se atribui à fotólise do herbicida.

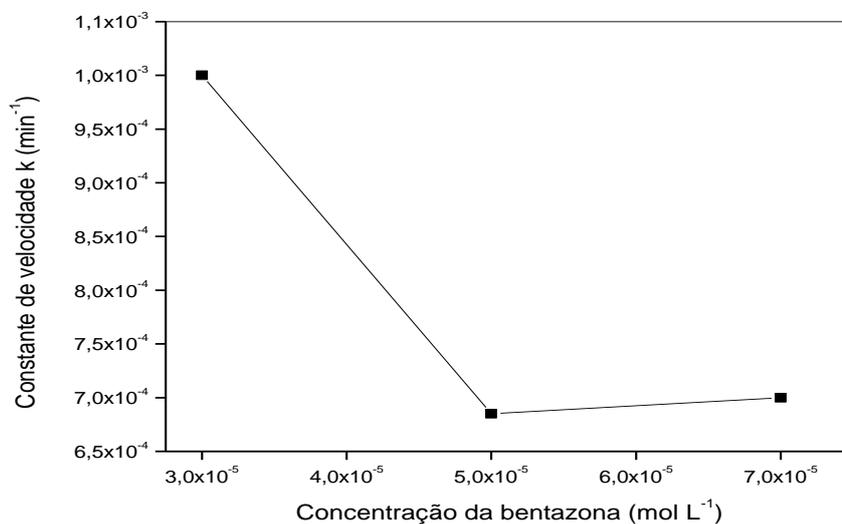
A constante de velocidade de degradação do herbicida bentazona foi calculada a partir da regressão linear de uma representação gráfica do logaritmo natural da concentração do composto como uma função do tempo de irradiação, ou seja, a cinética de degradação de pseudo-primeira ordem (Equação 3), a qual é um remanejamento matemático da equação 1 (Mir, *et al.*, 2012):

$$\frac{-d[C]}{dt} = kC^n \quad (3)$$

Onde:  $k$  = constante de velocidade,  $C$  = concentração da bentazona, e  $n$  = ordem de reação.

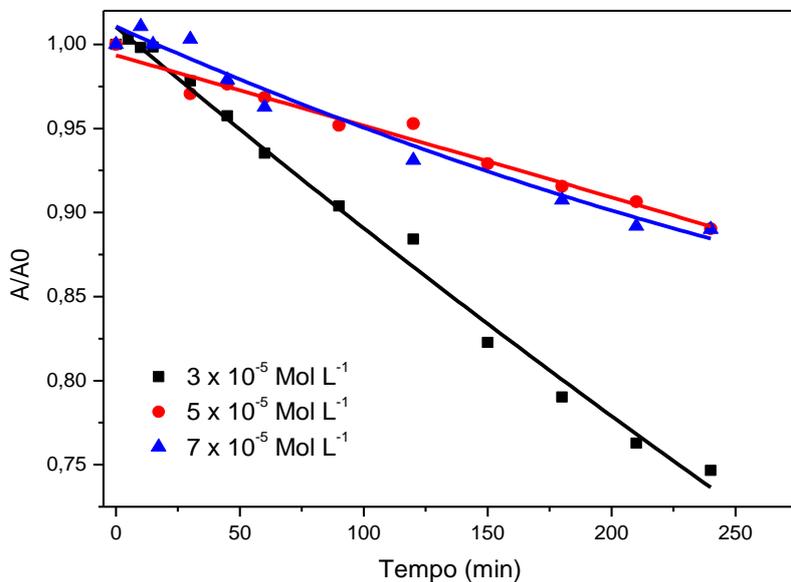
O comportamento da constante de velocidade do processo de fotólise da bentazona em função da variação da absorção, esta representada na Figura 4. Percebe-se que a constante de velocidade atinge o valor máximo na menor concentração ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), onde na região de 225 nm apresenta  $k = 10 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ .

Figura 4. Coeficiente de velocidade de degradação, em diferentes concentrações de bentazona, na região de 225 nm.



A partir da Figura 5 observa-se que a eficiência do processo de fotólise da bentazona aumenta com a redução da concentração da solução em função do tempo de irradiação.

Figura 5. Variação da absorção de bentazona em diferentes concentrações na região de 225 nm, em função do tempo de irradiação.



A porcentagem de degradação do sistema investigado após 240 minutos de irradiação em 225 nm é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2. Porcentagem da fotólise de bentazona após 240 min de radiação em 225 nm.

CONCENTRAÇÃO, 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup>	% DEGRADAÇÃO
3,0	25,34
5,0	10,95
7,0	10,81

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram que na concentração de  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (25,34 %) a porcentagem de degradação do herbicida durante a fotólise foi maior que o dobro quando comparada com a porcentagem obtida para as concentrações de  $5,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (10,95 %) e  $7,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (10,81 %). Portanto, para o estudo da fotocatalise na

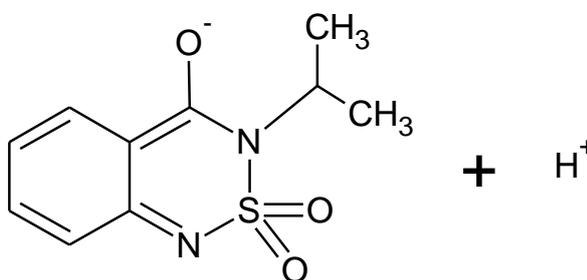
presença de sais foi escolhida a concentração de  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  do herbicida bentazona, por apresentar uma taxa de degradação mais efetiva. Uma justificativa para esse efeito observado na concentração de herbicida seria o efeito colisional. Em outras palavras, quando se aumenta a concentração das espécies excitadas, estas podem colidir com uma outra molécula, excitada ou no estado fundamental e, por colisão desativá-la. Isto implica que, quanto maior a concentração do herbicida, a taxa de degradação diminuí, conforme comportamento observado nos resultados de fotólise da bentazona.

### 3.2. Influência do pH na degradação do herbicida bentazona em solução aquosa.

O efeito do pH na degradação de bentazona foi estudado usando os valores 2,0; 3,3 e 6,3 na solução  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de bentazona.

A bentazona possui pKa de 3,3 e dependendo do pH da solução pode estar na forma neutra ( Figura 1 ) ou desprotonada ( Figura 6 ), ou seja, em  $\text{pH} \leq 3,3$  ou em  $\text{pH} > 3,3$  respectivamente.

Figura 6. Fórmula estrutural do herbicida bentazona na forma desprotonada



Fonte: Adaptado de Schneider, *et al.* 2014.

Na Figura 7, observa-se que a fotólise da bentazona foi mais eficiente em pH = 3,3, justamente quando o pH da solução coincide com o pKa da bentazona, isto é, quando a metade das moléculas da bentazona estão ionizadas e a outra metade não ionizadas.

Figura 7 – Efeito do pH na fotólise da bentazona ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) na região de 225 nm, em função do tempo de irradiação

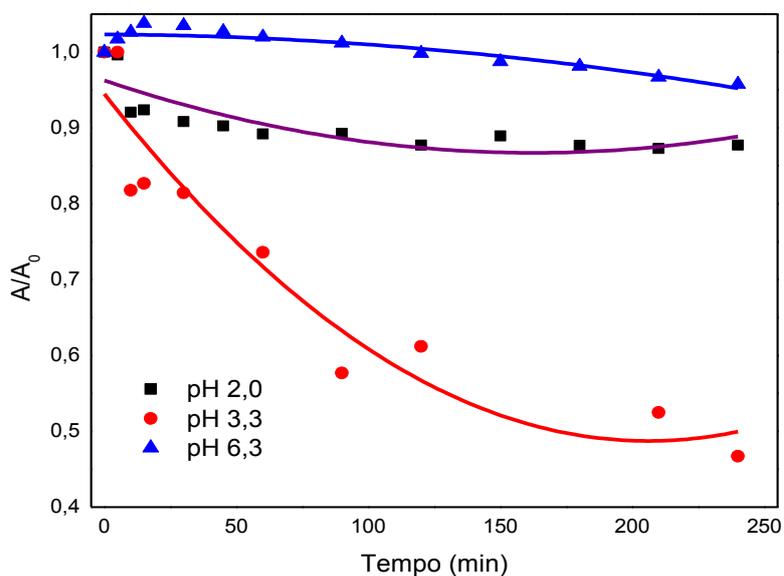


Tabela 3. Constantes de velocidade de degradação de bentazona em função de pH, na fotólise, em 225 nm.

Bentazona $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	Constante de velocidade k ( $10^{-4} \text{ min}^{-1}$ )
pH = 2,0	4,0
pH = 3,3	20,8
pH = 6,3	2,7

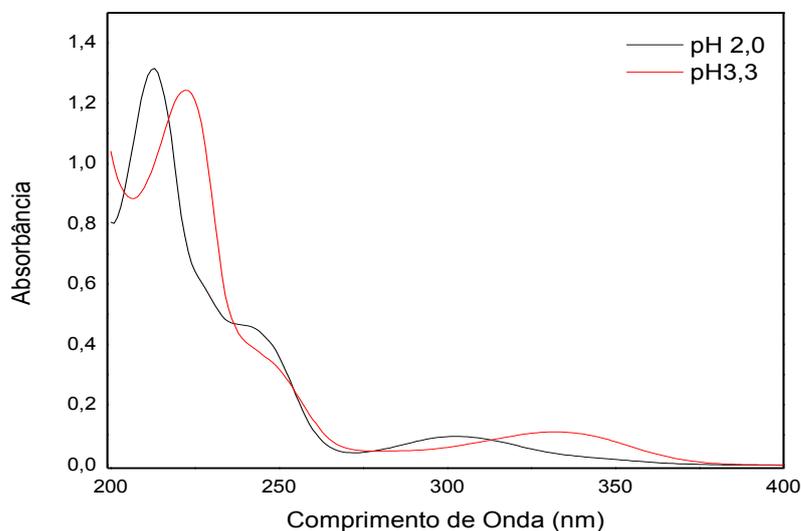
Os resultados apresentados na Tabela 3 mostram os valores da constante de velocidade  $k$  nos pH: 2,0; 3,3 e 6,3 que equivalem a  $4,0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ,  $20,8 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  e  $2,7 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente. Desta forma, observa-se que em pH = 3,3 a constante de velocidade de reação ( $k$ ) foi mais de cinco vezes maior quando comparada com o pH = 2,0 e mais de sete vezes maior que no pH = 6,3.

Tabela 4. Porcentagem da degradação de bentazona em função de pH, na fotólise, em 225 nm

Bentazona $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	% Degradação
pH = 2,0	12,27
pH = 3,3	53,30
pH = 6,3	4,24

Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram que no pH = 3,3 a porcentagem de degradação do herbicida (53,30 %) foi mais de doze vezes maior quando comparada com o pH = 6,3 (4,24 %), isto deve ser explicado pelo fato da solução estar mais ácida e a bentazona desprotonada apresentar-se em menor quantidade. No pH = 2,0 a porcentagem de degradação do herbicida (12,27 %) foi quase o triplo quando comparada com o pH = 6,3 (4,24 %), mas em relação ao pH = 3,3 (53,30 %) mostrou-se mais de quatro vezes menor, uma possível explicação para essa diminuição, apesar da solução estar mais ácida, é a molécula da bentazona encontrar-se num estado energético mais elevado, como pode ser detectado observando a Figura 8 (página 48), onde há um deslocamento de banda, no pico de onda de 225 para 213 nm.

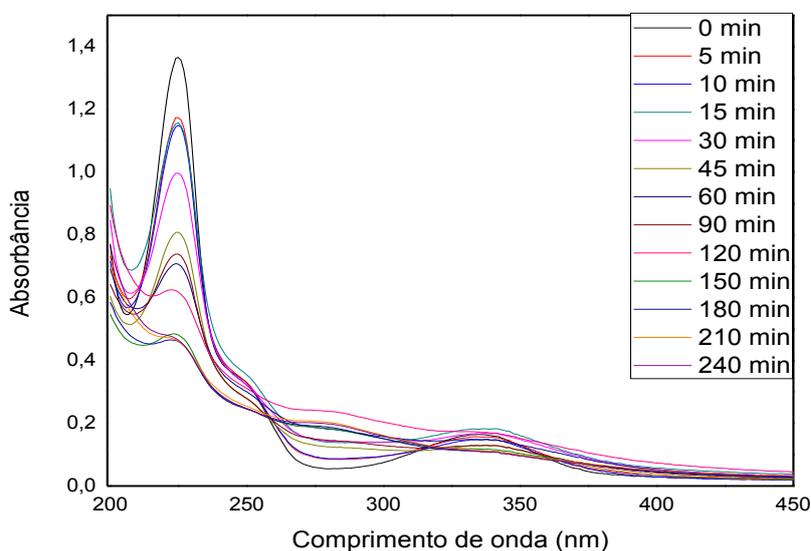
Figura 8. Espectros de absorção da fotólise de bentazona  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em solução aquosa, de 200 a 400 nm, após irradiação por 240 min, em diferentes pH.



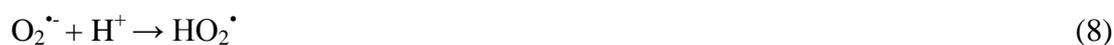
### 3.3. Fotocatálise do herbicida bentazona usando $\text{TiO}_2$ .

A Figura 9 mostra o espectro da absorbância do herbicida bentazona ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) utilizando  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ , em função do tempo de exposição de radiação. Com base nesse espectro é possível notar que o sistema fotocatalítico apresentou degradação significativa após 90 min de exposição a radiação UV, a taxa de degradação neste período de tempo corresponde a 73,47%. Este comportamento pode ser explicado através da geração de radicais provenientes da fotoativação do semicondutor,  $\text{TiO}_2$ .

Figura 9. Fotocatálise da bentazona ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) utilizando  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  em função do tempo de radiação.

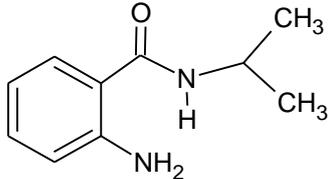
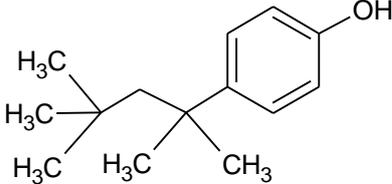
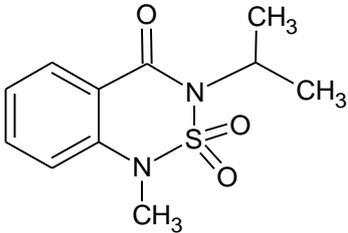


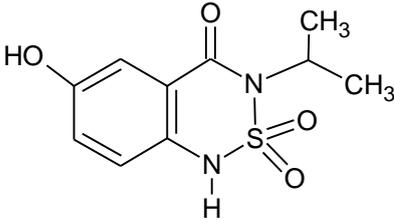
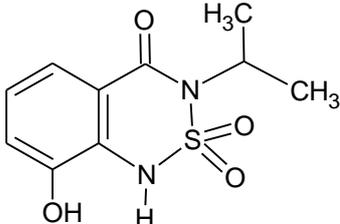
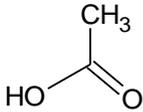
O baixo *band-gap* (3,43 eV) do dióxido de titânio promove a excitação do elétron sob radiação UV, favorecendo a formação de elétrons e lacunas fotoinduzidos que geram radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) e peroxilas ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) no processo fotoreacional, acelerando a degradação da bentazona que pode estar agregada aos sítios ativos do fotocatalisador, dióxido de titânio, facilitando a quebra deste poluente orgânico. O sistema fotoreacional do  $\text{TiO}_2$  é demonstrado nas equações Equação 4 a 8 (Shan, Ghazi, e Rashid, 2010; Wang, *et al.* 2012; Oliveira, *et al.* 2012; Farzana, e Meenakshi, 2014).



A identificação de fotoprodutos em um sistema reacional requer técnicas mais sensíveis como é o caso da cromatografia. De acordo com Gkika, *et al* (2001) no estudo da fotocatalise da bentazona ( $2,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) na presença de TiO<sub>2</sub> (0,2 g L<sup>-1</sup>) com irradiação UV, foram identificados vários intermediários usando a técnica CG-MS. Estes intermediários, mostrados na Tabela 5, podem ser os responsáveis pelas mudanças espectroscópicas observadas na região de 250 nm a 300 nm.

Tabela 5. Fotoprodutos identificados durante a fotocatalise da bentazona com TiO<sub>2</sub>, Gkika, *et al* (2001).

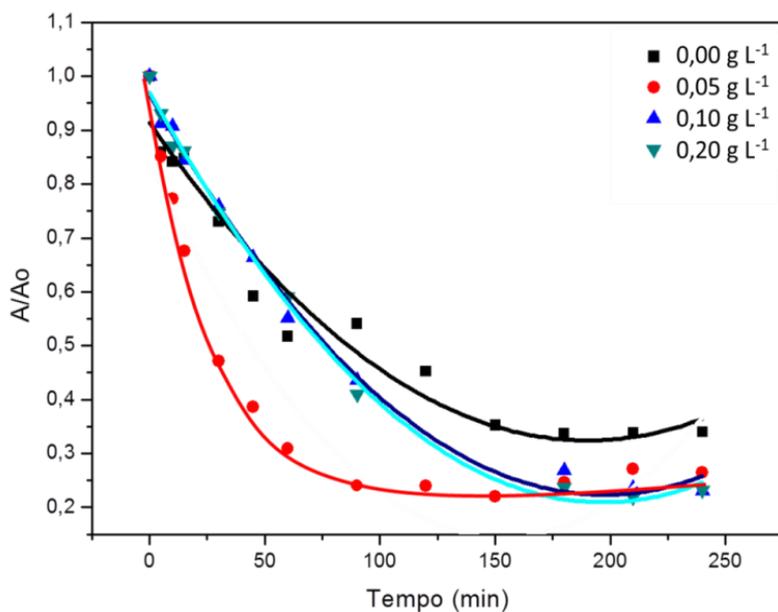
Fotoprodutos	Fórmula estrutural
2-amino benzamida N-isopropil	
4- (1,1,3,3-tetrametilbutil) fenol	
bentazona N-metil	

6-OH bentazona	
8-OH bentazona	
Ácido acético	

### 3.4. Influência do íon sulfato na degradação do herbicida bentazona em solução aquosa com TiO<sub>2</sub>

O efeito dos íons sulfato na degradação da bentazona foi estudado usando concentrações de 0,05; 0,10 e 0,20 g L<sup>-1</sup> de sulfato de potássio na solução 3,0x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> de bentazona com 0,5 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>, como mostra a Figura 10.

Figura 10. Fotocatálise da bentazona ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) utilizando  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  em função da concentração de sulfato de potássio.



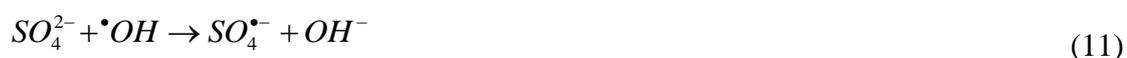
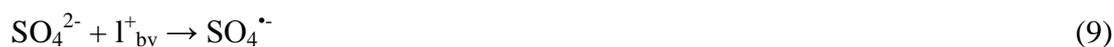
Na ausência de sulfato de potássio o valor encontrado para  $k$  foi igual a  $3,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , já nas demais concentrações:  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ ,  $0,10 \text{ g L}^{-1}$  e  $0,20 \text{ g L}^{-1}$ , os valores de  $k$  equivalem a  $5,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $6,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e  $6,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente. Desta forma, observa-se na Figura 10 que o aumento da concentração do sulfato de potássio provocou um aumento na constante de velocidade de reação ( $k$ ) durante a fotodegradação da bentazona.

A Tabela 6 mostra a porcentagem de degradação de bentazona na ausência e na presença de íons sulfato do processo de fotocatálise, a qual foi determinada pelo valor da absorvância correspondente a banda em 225 nm após 240 minutos de irradiação UV.

Tabela 6. Porcentagem da degradação de bentazona na ausência e na presença do íon sulfato.

CONCENTRAÇÃO $SO_4^{2-}$ , g L <sup>-1</sup>	% DEGRADAÇÃO
0,00	73,47
0,05	75,31
0,10	76,88
0,20	76,77

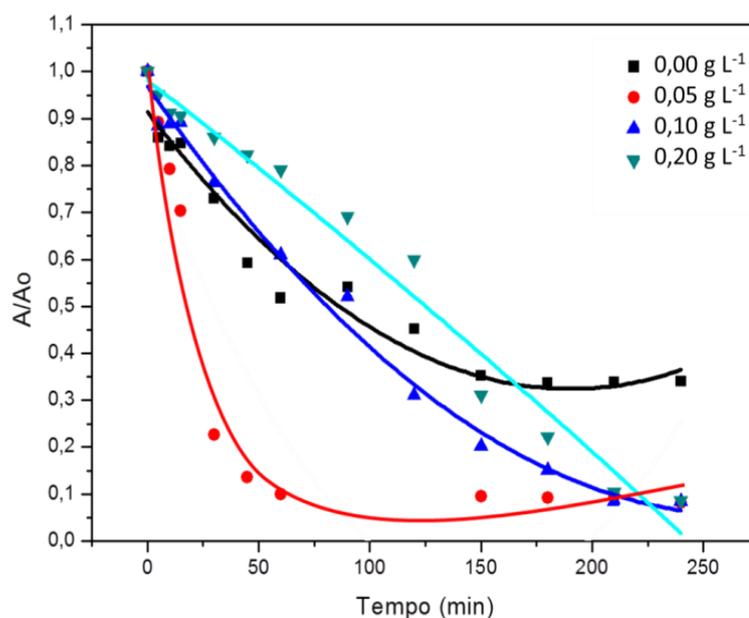
A presença de íons sulfato provocou um pequeno aumento de 3,41% na degradação de bentazona em solução aquosa. Isso pode ser explicado pelo fato do sulfato adsorvido na superfície do TiO<sub>2</sub> reagir com a lacuna (I<sup>+</sup>) formando o radical ânion sulfato ( $SO_4^{\bullet-}$ ), como ilustrado na Equação 9. Possivelmente, a presença do referido radical aumenta a taxa de degradação molecular no meio cinético, além disso, o  $SO_4^{\bullet-}$  pode produzir radicais hidroxilas ao reagir com a água (Equação 10), justificando o aumento da taxa de degradação na presença deste sal. No entanto, o excesso de moléculas de sulfato, como mencionado anteriormente, pode reagir com a hidroxila formando o radical ânion sulfato que se apresenta menos reativo quando comparado ao radical hidroxila, como ilustrado na Equação 11, isto justificaria que o aumento da degradação não foi tão significativo.



### 3.5. Influência do íon persulfato na degradação do herbicida bentazona em solução aquosa com $\text{TiO}_2$

O efeito dos íons persulfato na degradação de bentazona foi estudado usando concentrações de 0,05; 0,10 e 0,20  $\text{g L}^{-1}$  de persulfato de potássio na solução  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de bentazona com  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ .

Figura 11. Fotocatálise da bentazona ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) utilizando  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  em função da concentração de persulfato de potássio.



O valor da constante  $k$  encontrado na solução sem o persulfato de potássio foi de  $3,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , nas concentrações:  $0,05 \text{ g L}^{-1}$ ,  $0,10 \text{ g L}^{-1}$  e  $0,20 \text{ g L}^{-1}$ , os valores de  $k$  equivalem a  $9,67 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $10,52 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e  $9,94 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente. Assim, observa-se na Figura 11 que o aumento da concentração do persulfato de potássio provocou um aumento na constante de velocidade de reação ( $k$ ) durante a fotodegradação da bentazona.

A Tabela 7 mostra a porcentagem de degradação de bentazona na ausência e na presença de íons persulfatos, a qual foi determinada pela absorção correspondente a banda em 225 nm após 240 minutos de radiação UV.

Tabela 7. Porcentagem da degradação de bentazona na ausência e na presença do íon persulfato.

CONCENTRAÇÃO $S_2O_8^{2-}$ , g L <sup>-1</sup>	% DEGRADAÇÃO
0,00	73,47
0,05	91,94
0,10	91,56
0,20	91,43

Comparando-se os dados apresentados na Tabela 7 é possível notar que a presença de íons persulfato causou um aumento significativo no processo de degradação de bentazona em solução aquosa, equivalente a 18,44 % em relação à ausência do persulfato no sistema fotocatalítico. Com o aumento da concentração de radical ânion sulfato resultante da reação entre o persulfato de potássio e a banda de condução do fotocalisador (Equação 12) que pode ser responsável pelo aumento da degradação do herbicida, devido o radical ânion sulfato reagir com a água produzindo tanto radical hidroxila (Equação 13), quanto oxigênio molecular (Equação 14).



#### 4. CONCLUSÃO

A degradação da bentazona por fotólise foi mais eficiente na menor concentração ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) e no pH (3,3), atingindo respectivamente os valores 25,34 % e 53,30 %, na região de 225 nm, após 240 min de irradiação.

A fotocatalise da bentazona a  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , usando  $\text{TiO}_2$  a  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ , mostrou-se mais eficiente, atingindo 73,47 %, após 240 minutos de irradiação.

A presença de íons sulfato, não provocou um aumento significativo no processo de degradação da bentazona, atingindo um valor máximo de 3,41 %. Enquanto que a adição de íons persulfatos favoreceu ao processo de degradação da bentazona, apresentando um aumento de 18,44 %.

## 5. REFERÊNCIAS

- Andersen, J., Pelaez, M., Guay, L., Zhang, Z., O'shea, K., Dionysiou, D.D.(2013). NF-TiO<sub>2</sub> photocatalysis of amitrole and atrazine with addition of oxidants under simulated solar light: emerging synergies, degradation intermediates, and reusable attributes. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 569 – 575.
- Atkins, P. W. (2002). *Physical Chemistry*.(6th ed). Rio de Janeiro: Brasil.
- BASF,FISQP.(2011).Disponível em: <[http://www.agro.basf.com.br/agr/ms/apbrazil/pt\\_BR/function/conversions:/publish/content/APBrazil/solutions/herbicidas/FISPQ/BASAGRAN600.PDF](http://www.agro.basf.com.br/agr/ms/apbrazil/pt_BR/function/conversions:/publish/content/APBrazil/solutions/herbicidas/FISPQ/BASAGRAN600.PDF)>. Acesso em: 23 julho. 2015.
- Belver, C., Bedia., J., e Rodriguez., J. J.(2015).Titania–clay heterostructures with solar photocatalytic applications. *Applied Catalysis B: Environmental*,176, 278-287.
- Coelho, K.A.S. (2013). Fotólise e fotocátalise do herbicida basagran em solução aquosa. Dissertação de Mestrado em Agronomia. Universidade Federal do Piauí.
- Echavia, G.R.M., Matzusawa, F., Negishi, N. (2009). Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticide using TiO<sub>2</sub> immobilized on silica gel. *Chemosphere*, 76, 595 – 600.
- Farzana, M. H., e Meenakshi, S. (2014). Synergistic effect of chitosan and titanium dioxide on the removal of toxic dyes by the photodegradation technique. *Industrial Engineering Chemical Research*, 53, 55-63.
- Gkika, E.,Tsiipi, D., Dasenakis,E., Papaconstantinou, E. Hiskia, A. (2001). Photolytic decomposition of bentazone by the use of polyoxometallates. In: 7<sup>th</sup> International Conference on Environmental Science and Technology Ermoupolis, Syros island, Greece.
- Hoffmann, M. R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. (1995). Environmental Applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95, 69-96.

- Jeirani, Z., Sadeghi, A., Soltan, J., Roshani, B. e Rindall, B. (2015). Effectiveness of advanced oxidation processes for the removal of manganese and organic compounds in membrane concentrate. *Separation and Purification Technology*, 149, 110–115.
- Kordouli, E., Bourikas, K., Lycourghiotis, A. e Kordulis, C. (2015). The mechanism of azo-dyes adsorption on the titanium dioxide surface and their photocatalytic degradation over samples with various anatase /rutile ratios. *Catalysis Today*, 252, 128–135.
- Liu, L., Chen, X. (2014). Titanium Dioxide Nanomaterials: Self-Structural Modifications. *Chemical Reviews*. 114, 9890 – 9918.
- Magano, D. V.; Krolow, I. R. C.; Grutzmacher, A. D.; Panazzo, L. E.; Armas, F. S.; Zimmer, M. (2013). Efeitos secundários de herbicidas aplicados em soja sobre *Trichogramma pretiosum*. *Pesquisa Agropecuária Gaúcha*, 19, 49-57.
- Martijn, B.J., Kamp, P.C., Kruithof, J.C. (2008) UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Treatment: An Essential Barrier in a Multi Barrier Approach For Organic Contaminant Control. *IUVA News*, 10, 11 – 19.
- Mir, N.A., Haque, M.M., Khan, A., Muneer, M. e Boxall, C. (2012). Photoassisted Degradation of a Herbicide Derivative, Dinoseb, in Aqueous Suspension of Titania. *The Scientific World Journal*.
- Mourão, H.A.J.L., Mendonça, V.R., Malagutti, A.R., Ribeiro, C. (2009). Nanoestruturas em fotocatalise; uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, 32, 2181-2190.
- Oliveira, D.F.M., Batista, P.S., Muller, P.S.J., Velani, V., França, M.D., Souza, D.R. e Machado, E.H. (2012). Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. *Dyes and Pigments*, 92, 1563-572.
- Pandey, A., Kalal, S., Ameta, C., Ameta, R., Kumar, S. e Punjabi, P.B. (2015). Synthesis, characterization and application of naïve and nano-sized titanium dioxide as a photocatalyst for degradation of methylene blue. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19, 528-536.

- Rocha, R.P., Restivo, J., Sousa, J.P.S., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R. e Figueiredo, J.L. (2015). Nitrogen-doped carbon xerogels as catalysts for advanced oxidation processes. *Catalysis Today*, 241, 73–79.
- Riaz, U., e Ashraf, S. M. (2012). Latent photocatalytic behavior of semi conducting poly(1-naphthylamine) nanotubes in the degradation of Comassie Brilliant Blue RG-250. *Separation and Purification Technology*, 95, 97-102.
- Schneider, M.V., Rosa, M.F., Lobo, V.S. e Bariccatti, R.A (2014). Degradação fotocatalítica de bentazona com TiO<sub>2</sub>. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 19, 61-66.
- Seck, E.I., Rodríguez, D.J.M., Rodríguez, F.C., Díaz, G.O.M., Araña, J., Peña, P.J. (2012). Photocatalytical removal of bentazon using commercial and sol–gel synthesized nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: Operational parameters optimization and toxicity studies. *Chemical Engineering Journal*, 203, 52 – 62.
- Shan, A. Y., Ghazi, T. I. M., e Rashid, S. A. (2010). Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General*, 389, 1–8.
- Vela, N., Fenoll, J., Garrido, I., Navarro, G., Gambin, M., Navarro, S. (2015). Photocatalytic mitigation of triazinone herbicide residues using titanium dioxide in slurry photoreactor. *Catalysis Today*, 252, 70 – 72.
- Wang, C., Shi, H., Guo, X. e Li, Y. (2012). Preparation of palygorskite supported-nano titanium dioxide photocatalysts by electrostatic self-assembly method. *Journal of Tongji University*, 40, 578-582.
- Yasmina, M., Mourad, K., Mohammed, S.H. e Khaoula, C. (2014). Treatment heterogeneous photocatalysis; factors influencing the photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>. *Energy Procedia*, 50, 559-566.

Yassumoto, L., Osajima, J.A. e Takashima, K.(2007). Efeitos de oxidantes e sais inorgânicos na degradação fotocatalítica do herbicida imazetapir mediada por dióxido de titânio. *Eclética Química*, 32, 27-32.

Zhang, L., Lv, F., Zhang, W., Li, R., Zhong, H., Zhao, Y., Zhang, Y. e Wang, X. (2009). Photodegradation of methylorange by attapulgite–SnO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 294-300.

Zhang, J., Zhang, L., Lv, J., Zhou, S., Chen, H., Zhao, Y. e Wang, X.(2014). Exceptional visible-light-induced photocatalytic activity of attapulgite-BiOBr-TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Applied Clay Science*, 90, 135-140.

#### 4. CONCLUSÃO

A fotocatalise do herbicida bentazona a  $3,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, usando TiO<sub>2</sub> a 0,5 g L<sup>-1</sup> e sem a utilização do suporte catalítico (PALI), mostrou-se mais eficiente na presença de nanopartículas de prata (AgNP), atingindo o valor máximo de 92,94 %. Com a utilização da paligorsquita a 0,2 g L<sup>-1</sup>, a maior eficiência foi obtida, na presença de nanopartículas bimetálicas (Au-Ag NP), atingindo 64,60 %, na região de 333 nm, após 240 minutos de irradiação.

## 5. REFERÊNCIAS

- Atkins, P. W. (2002). *Physical Chemistry*.(6th ed). Rio de Janeiro: Brasil.
- Bancura, K.; Dipanwita, M.; Mollick, M.R.; Mondal, D.; Bhowmick, B.; Roy, I.; Midya, T.; Sarkar, J.; Rana, D.; Acharya, K.; Chattopadhyay, D. (2014). Antibacterial activity of Ag–Au alloy NPs and chemical sensor property of AuNPs synthesized by dextran. *Carbohydrate Polymers*, 107, 151-157.
- BASF, FISQP. (2011). Disponível em: [http://www.agro.basf.com.br/agr/ms/apbrazil/pt\\_BR/function/conversions:/publish/content/APBrazil/solutions/herbicidas/FISPQ/BASAGRAN600.PDF](http://www.agro.basf.com.br/agr/ms/apbrazil/pt_BR/function/conversions:/publish/content/APBrazil/solutions/herbicidas/FISPQ/BASAGRAN600.PDF). Acesso em: 23 julho. 2015.
- Bessegato, G.G., Santos, V.P., Lindino, C.A. (2012). Degradação fotoeletroquímica do herbicida bentazona sobre eletrodos de carbono modificados por TiO<sub>2</sub>. *Química Nova*, 35, 332-336.
- Cassal, B. V.; Azevedo, L. F.; Ferreira, Silva, D. G.; Simão, R. S. (2014). Agrotóxicos: uma revisão de suas consequências para a saúde pública. *REGET*, 18, 437-445.
- Chen, *et al.* (2011). Removal capacity and adsorption mechanism of heat-treated palygorskite clay for methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 174, 143–150.
- Chen, D.; Du, Y.; Zhu, H.; Deng, Y. (2014). Synthesis and characterization of a microfibrillar TiO<sub>2</sub>-CdS/palygorskite nanostructured material with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Applied Clay Science*, 87, 285-291.
- Chen, Q.; Xin, Y.; Zhu, X. (2015). Au - Pd nanoparticles-decorated TiO<sub>2</sub> nanobelts for photocatalytic degradation of antibiotic levofloxacin in aqueous solution. *Electrochimica Acta*, 186, 34-42.
- Chong, M.N., Cho, Y.J., Poh, P.E., e Jin, B. (2015). Evaluation of Titanium dioxide photocatalytic technology for the treatment of reactive Black 5 dye in synthetic and real grey water effluents. *Journal of Cleaner Production*, 89, 196–202.

- Coelho, K.A.S. (2013). Fotólise e fotocatalise do herbicida basagran em solução aquosa. Dissertação de Mestrado em Agronomia. Universidade Federal do Piauí.
- Dan, H.A.; Braz, G.B.P.; Biffe, D.F.; Alonso, D.G.; Raimondi, M.A. Histórico da Infestação de buva resistente a herbicidas no mundo e no Brasil. Disponível em: <<http://omnipax.com.br/livros/2013/BFRM/bfrm-cap02.pdf>>. Acesso em: 21 janeiro. 2016.
- Farzana, M. H., e Meenakshi, S. (2014). Synergistic effect of chitosan and titanium dioxide on the removal of toxic dyes by the photodegradation technique. *Industrial Engineering Chemical Research*, 53, 55-63.
- Guan, Y.; Qian, H.; Guo, J.; Yang, S.; Wang, X.; Wang, S.; Fu, Y. (2015). Synthesis of acidified palygorskite/BiOI with exceptional performances of adsorption and visible-light photoactivity for efficient treatment of aniline wastewater. *Applied Clay Science*, 114, 124–132.
- Hidalgo, M.C.; Maicu, M.; Navio, J.A; Colon, G. (2010) Effect of sulfate pretreatment on gold-modified TiO<sub>2</sub> for photocatalytic applications. *The Journal of Physical Chemistry*, 113, 12840–12847.
- Jurek, A.Z., Kowalska, E., Sobczak, J.W., Lisowski, W., Ohtani, B., Zleska, A. (2010). Preparation and characterization of monometallic (Au) and bimetallic (Ag/Au) modified-titania photocatalysts activated by visible light. *Applied Catalysis B. Environmental*, 101, 504-514.
- Jurek, A.Z., Wei, Z., Wysocka, I., Szweda, P., Kowalska, E. (2015). The effect of nanoparticles size on photocatalytic and antimicrobial properties of Ag-Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalytic. *Applied Surface Science*, 353, 317- 325.
- Khataee, A. R.; Kasiri, M.B. (2010). Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 328, 8–26.

- Li, Y., Zhang, B.P., Zhao, J.K. (2014). Enhanced photocatalytic performance of Au-Ag alloy modified ZnO nanocomposite films. *Journal of Alloys and Compounds*, 586, 663 – 668.
- Maldonado, C., Fierro, J.L.G., Coronado, J., Sánchez, B., Reyes, P. (2010). Conversion of methanol to formaldehyde on TiO<sub>2</sub> supported Ag nanoparticles. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 55, 506 – 510.
- Maldonado, C., Fierro, J.L.G., Birke, G., Martinez, E., Reyes, P. (2010). Photocatalytic degradation of trichloroethylene over silver nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 55, 404 – 407.
- Medynska, A.Z., Marchelek, M., Diak, M., Grabowska, E. (2015). Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 229, 80-107.
- Middea, A.; Spinelli, L.S.; Souza, F.G.; Neumann, R.; Gomes, O.F.M.; Fernandes, T.L.A.P.; Lima, L.C.; Blarthem, V.M.T.S.; Carvalho, F.V. (2015). Synthesis and characterization of magnetic palygorskite nanoparticles and their application on methylene blue remotion from water. *Applied Surface Science*, 346, 232–239.
- Neppolian, B., Wang, C., Ashokkumar, M. (2013). Sonochemically synthesized mono and bimetallic Au-Ag reduced grapheme oxide based nanocomposites with enhanced catalytic activity. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 1948 – 1953.
- Nunes, G. R.; Verbinnen, R. T.; Nunes, G. S.; Impactos socioambientais pelos pesticidas empregados na sojicultura sobre a comunidade de Sonhem, região pré-amazônica maranhense; *Amazônia: Ci. & Desenv.*, Belém, v. 6, n. 11, jul./dez. 2010.
- Ogorodova, L.; Viggasina, M.; Melchacova, L.; Krupskaya, V.; Kiseleva, I. (2015). Thermochemical study of natural magnesium aluminum phyllosilicate: Palygorskite. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 89, 205-211.

- Oliveira, D.F.M., Batista, P.S., Muller, P.S.J., Velani, V., França, M.D., Souza, D.R. e Machado, E.H. (2012). Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. *Dyes and Pigments*, 92, 1563-572.
- Oliveira, L.C.A., Fabris, J.D., Pereira, M.C. (2013). Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova*, 36, 123-130.
- Roldan, V.M., Oña, P., Castro, Y., Durán, A., Faccendini, P., Lagier, C., Grau, R., Pellegrini, N.S.(2014). Photocatalytic and biocidal activities of novel coating systems of mesoporous and dense TiO<sub>2</sub>-anatase containing silver nanoparticles. *Materials Science and Engineering C*, 43, 630 – 640.
- Sakamoto, M., Fujistuka, M. e Majima, T. (2009). Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and Mechanism. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 10, 33 – 56.
- Saleiro, G. T.; Cardoso, S. L.; Toledo, R.; Holanda, J. N. F.(2010). Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, 56, 162-167.
- Sandoval, A., Aguilar, A., Louis, C., Louis, C., Traverse, A., Zanella, R. (2011). Bimetallic Au–Ag/TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by deposition-precipitation: High activity and stability in CO oxidation. *Journal of Catalysis*, 281, 40-49.
- Sandoval, A., Delannoy, L., Méthivier, C., Louis, C., Zanella, R. (2015). Synergetic effect in bimetallic Au–Ag/TiO<sub>2</sub>catalysts for CO oxidation: New insights from in situ characterization. *Applied Catalysis A: General*, 504, 287-294.
- Schneider, M.V., Rosa, M.F., Lobo, V.S. e Bariccatti, R.A (2014). Degradação fotocatalítica de bentazona com TiO<sub>2</sub>. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 19, 61-66.
- Shan, A. Y., Ghazi, T. I. M., e Rashid, S. A. (2010). Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General*, 389, 1–8.

Tran, Q.H.; Nguyen, V.Q.; Le, A.T.(2013). Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives. *Journal Advances in Natural Sciences:Nanoscience and Nanotechnology*, 4, 1- 20.

Verma, A.; Prakash., N.T.; Toor, A.P.(2014). An efficient TiO<sub>2</sub> coated immobilized system for the degradation studies of herbicide isoproturon: Durability studies. *Chemosphere*, 109, 7–13.

Wang, *et al.* (2014). Synthesis of natural porous minerals supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic performance towards Rhodamine B degradation. *Powder Technology*, 262, 1-8.

Zangeneh, H., Zinatizadeh, A.A.L., Habibi, M., Akia, M. e Isa, M.H. (2015).Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 1–36.

Zhang, L., Lv, F., Zhang, W., Li, R., Zhong, H., Zhao, Y., Zhang, Y. e Wang, X. (2009). Photodegradation of methylorange by attapulgite–SnO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 294-300.

Zhang, L.; Zhang, J.; Zhang, W.; liu, J.; Zhong, H.; Zhao, Y. (2015). Photocatalytic activity of attapulgite–BiOCl–TiO<sub>2</sub> to Ward degradation of methyl orange under UV and visible light irradiation. *Materials Research Bulletin*, 66, 109-114.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando os resultados, discussões e conclusões abordadas nesta pesquisa, algumas sugestões e perspectivas para trabalhos futuros devem ser destacadas, incluindo:

- ✓ Aplicar a Técnica de Cromatografia para identificar os fotoprodutos do herbicida bentazona após as fotodegradações;
- ✓ Verificar a atividade fotocatalítica dos diferentes catalisadores durante sua reutilização;
- ✓ Sintetizar e caracterizar os diferentes catalisadores;
- ✓ Investigar a influência de outros parâmetros físico-químicos como, intensidade de radiação e temperatura na eficiência fotocatalítica dos diferentes catalisadores.