

Aplicação do dióxido de titânio como fotocatalisador na degradação do diuron: avaliação das variáveis operacionais e estudo mecanístico

Application of titanium dioxide as photocatalyst in diuron degradation: operational variables evaluation and mechanistic study

Janile Quaresma Lopes^{1*} , Raphael Alves Cardeal¹ , Rinaldo dos Santos Araújo¹ , João Carlos da Costa Assunção¹ , Bruno César Barroso Salgado¹ 

RESUMO

O diuron (DI) é um herbicida utilizado em culturas agrícolas para o controle de ervas daninhas que podem causar desde irritações na pele até problemas cancerígenos. Neste estudo, a fotocatalise heterogênea foi utilizada para a degradação do DI aplicando o dióxido de titânio (TiO₂) como catalisador em um reator em batelada. Planejamentos experimentais foram realizados a fim de avaliar a influência do pH, da concentração do catalisador e do substrato, e de maximizar a degradação do DI. Depois de 3 horas de reação, foi possível observar que o pH foi a variável com maior influência na degradação do herbicida utilizando o TiO₂ como catalisador. Com o estudo mecanístico foi possível propor que a degradação desse herbicida é realizada pelos radicais hidroxilas gerados da redução do O₂. O modelo estatístico realizado neste estudo pode ser aplicado para o aprimoramento do processo de tratamento de efluentes industriais e agrícolas utilizando a fotocatalise heterogênea.

Palavras-chave: fotocatalise; diuron; planejamento experimental; otimização.

ABSTRACT

Diuron (DI) is a herbicide used in agricultural fields for weed control that can cause skin irritations and carcinogenic problems. In this study, heterogeneous photocatalysis was used for the degradation of the DI applying TiO₂ as catalysts in a batch reactor. Experimental designs were performed to evaluate the influence of pH, catalyst concentration and substrate, also to maximize DI degradation results. After 3 hours of reaction, it was possible to observe that pH was the variable with the significant influence on the degradation of the DI using TiO₂ as a catalyst. With the mechanistic study it was possible to propose that the degradation of this herbicide is carried out by the hydroxyl radicals generated from the O₂ reduction. The statistical models performed in this study can be applied to improve the process of treatment of industrial and agricultural effluents using heterogeneous photocatalysis.

Keywords: photocatalytic; diuron; experimental design; optimization.

INTRODUÇÃO

Os herbicidas são compostos orgânicos utilizados em plantações para eliminar ervas prejudiciais às culturas agrícolas. O diuron (DI), por exemplo, é muito empregado em culturas de cana-de-açúcar, café, algodão, banana e abacaxi. Ele é considerado perigoso ao meio ambiente, medianamente tóxico e deve ser manuseado adequadamente. Além disso, pode causar problemas nos sistemas gastrointestinal e respiratório e irritações na pele. Em estudos realizados com animais em contato com esse herbicida foram observadas alterações no

fígado, perda de peso e complicações nos filhotes (GIACOMAZZI; COCHET, 2004). Por ser considerado um herbicida com alto poder acumulativo, o DI é encontrado em solos, corpos hídricos e sedimentos.

A fotocatalise heterogênea é uma das alternativas que pode ser utilizada para degradação do DI, sendo usado no processo um semicondutor sólido que tem a capacidade de oxidar ou reduzir compostos orgânicos. O catalisador mais utilizado em processos oxidativos heterogêneos sob radiação é o dióxido de titânio (TiO₂), pois não é poluidor, possui alta atividade de degradação, é estável e de fácil acesso comercial (RAO *et al.*, 2017).

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia - Maracanaú (CE), Brasil.

*Autor correspondente: janile.quaresmalopes@gmail.com

Conflito de interesses: os autores declaram não haver conflito de interesses.

Financiamento: nenhum.

Recebido: 25/03/2019 - Aceito: 11/10/2019 - Reg. ABES: 20190092

Alguns fatores influenciam diretamente na conversão de compostos orgânicos utilizando a fotocatalise heterogênea, como a concentração do substrato, o pH e a natureza do oxidante (AHMED *et al.*, 2011). Em um estudo de degradação dos pesticidas terbacil e 2,4,5-tribromoimidazol, foi observada a influência do pH relacionada diretamente nos seus percentuais de degradação (MUNEER; BAHNEMANN, 2002). Outro estudo observou o efeito da concentração do catalisador, sendo essa uma variável relevante na degradação de quatro herbicidas (isoproturona, metobromuron, chlortoluron e chlorbromuron), observando-se uma correlação de direta proporcionalidade com o percentual de degradação (PARRA; OLIVERO; PULGARIN, 2002). Esse fator também foi fundamental no estudo da degradação de outros compostos orgânicos, como os corantes (TARIQ *et al.*, 2008). Nesse contexto, compreender o impacto dos parâmetros envolvidos em diferentes faixas de trabalho é fundamental para identificar as melhores condições experimentais, otimizando, assim, os resultados.

O teste ANOVA, por exemplo, é uma técnica de análise de variância utilizada para avaliar a influência de variáveis sobre os resultados e como ocorre a interação entre os fatores investigados. Por meio dela, é possível determinar qual o nível de significância (p) de cada fator, estabelecendo, assim, sua relação com a resposta analisada. Planejamentos experimentais são ferramentas importantes no estudo e na otimização de variáveis em um processo, e com eles é possível avaliar graficamente como se comportam as variáveis utilizando superfícies de respostas. Uma equação que relaciona todas as variáveis com a resposta que está sendo analisada pode ser prevista. Com o planejamento experimental também é possível determinar as condições ótimas para alcançar um valor máximo de resposta.

A degradação de compostos orgânicos por meio da fotocatalise heterogênea pode ser realizada por meio de radicais livres oxidantes (fotocatalise indireta) ou pela lacuna (fotocatalise direta), ambos produzidos na superfície do catalisador. Sequestrantes desses radicais e da lacuna podem ser utilizados para determinar quais espécies reativas são dominantes na degradação de compostos orgânicos nos sistemas reacionais (BHOI *et al.*, 2018). Nesse contexto, o trabalho teve como objetivo avaliar a concentração do catalisador, o pH e a concentração do substrato, determinar condições ótimas na reação de degradação do DI em meio aquoso e seu mecanismo reacional.

METODOLOGIA

Reagentes

O TiO₂ (Degussa P25, Evonik*) foi utilizado nas reações fotocatalíticas, e a água ultrapura foi utilizada no preparo da solução do herbicida. Para correção do pH, foram utilizadas soluções de NaOH (Isolar*) e de HCl (Qhemis*), ambas na concentração de 0,01 mol.L⁻¹. O DI foi fornecido pela Sigma-Aldrich, e sua estrutura está representada na Figura 1.

Reações fotocatalíticas

As reações foram realizadas em reator de vidro cilíndrico de 2 dm³ em modo batelada com controle de temperatura por circulação externa de água. O sistema possui um tubo de vidro borossilicato em sua parte central para acomodação de uma lâmpada de Xe de 35 W (350 a 800 nm) (MARQUES, 2005). O catalisador (Degussa P25) absorve radiação de 200 a 400 nm (RAO *et al.*, 2012), o que possibilita sua ativação pela lâmpada de Xe entre 350 e 400 nm, já que o vidro borossilicato absorve a radiação abaixo de 350 nm (TEIXEIRA; CANELA, 2007).

A degradação do DI a 27°C foi realizada em meio aquoso e com saturação de O₂ por 30 minutos de reação no escuro. Na degradação do DI, o pH (2 e 10), a concentração do herbicida (5 e 20 mg.L⁻¹) e a concentração do catalisador (1 e 4 g.L⁻¹) foram avaliados em um tempo reacional de 3 horas. Os valores das variáveis experimentais nesses ensaios correspondem às faixas de trabalho próximas às executadas em outros estudos (BAMBA *et al.*, 2008, 2015; MINELGAITE *et al.*, 2017).

Planejamento experimental

Os ensaios fotocatalíticos foram executados mediante planejamento fatorial em função das variáveis independentes: pH, concentração do substrato orgânico e concentração do catalisador, permitindo melhor compreensão da influência de tais variáveis na conversão do DI. O planejamento experimental avaliou três variáveis em dois níveis, baixo (-1) e alto (+1) e um ponto central (0), correspondendo a um total de nove experimentos (2³ + 1).

Os dados resultantes do planejamento foram avaliados por meio do programa Statistica 10*. Para determinar o ponto ótimo nos planejamentos, foi utilizada a função de desejabilidade existente no programa. A Tabela 1 apresenta as variáveis experimentais e seus níveis segundo o planejamento experimental aplicado.

Aplicando a metodologia de superfície de resposta (MSR), os resultados foram ajustados a um modelo polinomial de primeira ordem empírico usando as três variáveis, conforme demonstrado na Equação 1:

$$Y = \beta_0 + \beta_1A + \beta_2B + \beta_3C + \beta_{12}AB + \beta_{13}AC + \beta_{23}BC \quad (1)$$

Em que:

Y = resposta (degradação percentual);

β_0 = intercepto;

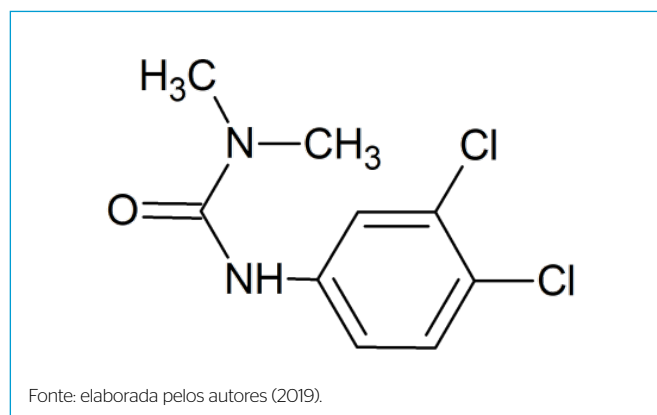


Figura 1 - Fórmula estrutural do diuron.

Tabela 1 - Planejamento experimental das variáveis independentes na fotocatalise do diuron em meio aquoso.

Variável independente	Símbolo	Nível da variável		
		-1	+1	0
pH	A	2	10	6
[DI] (mg.L ⁻¹)	B	5	20	12,5
[Cat] (g.L ⁻¹)	C	1	4	2,5

DI: diuron; Cat: catalisador.

Fonte: elaborada pelos autores (2019).

β_1, β_2 e β_3 = coeficientes das variáveis independentes;
 β_{12}, β_{13} e β_{23} = coeficientes das interações entre as variáveis.

Análises

O substrato orgânico foi monitorado via cromatografia líquida (HPLC/UV-VIS, Thermo) em coluna C18 (Phenomenex, 25 cm × 4,6 mm × 5 μm), com a seguinte composição de fase móvel: 50% acetonitrila, 50% água, fluxo de 0,5 mL.min⁻¹, no comprimento de onda de 211 nm. A curva de calibração foi preparada em solução aquosa e levantada pelo método do padrão externo.

Os níveis de conversão para as reações do DI foram calculados conforme a Equação 2:

$$C(\%) = [(C_i - C_t) / C_i] \times 100 \quad (2)$$

Em que:

C_i = concentração do substrato inicial (mg.L⁻¹);

C_t = concentração no tempo t (mg.L⁻¹).

Investigação mecanística

Para elucidar o mecanismo de degradação do DI via fotocatalise heterogênea, agentes sequestrantes foram usados a fim de propor uma rota preferencial

entre o catalisador sobre o DI. Os agentes utilizados foram o metanol, o ácido ascórbico e o EDTA como sequestrantes do radical hidroxila (HO[•]), do radical superóxido (O₂^{•-}) e da lacuna (h_ν⁺), respectivamente. A influência do O₂ foi avaliada com a sua substituição pelo N₂. As condições empregadas nos ensaios para a investigação mecanística foram: concentração do catalisador de 1 g.L⁻¹, concentração do substrato de 20 mg.L⁻¹ e pH 10, em tempo reacional de 3 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A significância estatística foi calculada pelo teste F, o qual identifica se alguma variável possui influência significativa no modelo (AMBROSIO *et al.*, 2017). O modelo proposto apresentou significância aos dados experimentais, sendo o valor de F obtido (F_{exp.} = 102,5) muito superior ao seu respectivo valor tabelado (F_{tab.} = 19,33). Para avaliar o efeito das variáveis, o teste ANOVA determina, por meio de p, se uma variável isolada ou suas interações têm influência na resposta (p < 0,05). Com os resultados obtidos pelo teste ANOVA, indicados na Tabela 2, foi possível inferir que as superfícies de resposta não possuem curvatura em razão de p ser superior a 0,05. Esse fato demonstrou que a superfície é plana e que um modelo de primeira ordem é adequado para ser utilizado. Além disso, o pH possui influência significativa no planejamento experimental.

A Tabela 3 apresenta os resultados experimentais e previstos derivados do modelo proposto, além do resíduo entre eles, sendo observada boa

Tabela 2 - Resultados ANOVA para a oxidação do diuron em meio aquoso.

Fontes de variação	Grau de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F	Valor p
Curvatura	1	1.076,01	1.076,01	36,1089	0,104981
A	1	6.348,39	6.348,39	213,0390	0,043548
B	1	1.641,64	1.641,64	55,0902	0,085258
C	1	82,43	82,43	2,7663	0,344625
AB	1	13,47	13,47	0,4520	0,623198
AC	1	0,08	0,08	0,0028	0,966222
BC	1	3,67	3,67	0,1232	0,785079
Erro residual	1	29,80	29,80		
Total	8	9.195,50			

A: pH; B: concentração do substrato; C: concentração do catalisador.

Fonte: elaborada pelos autores (2019).

Tabela 3 - Planejamento experimental 2³ na oxidação do Diuron em meio aquoso.

Ensaio	Código			Valores			Resultados		
	A	B	C	A	B	C	Experimentais (%)	Previstos (%)	Resíduos
1	-1	-1	-1	2	5	1	45,13	43,20	1,93
2	1	-1	-1	10	5	1	100	101,93	-1,93
3	-1	1	-1	2	20	1	16,57	18,50	-1,93
4	1	1	-1	10	20	1	73,97	72,04	1,93
5	-1	-1	1	2	5	4	36	37,93	-1,93
6	1	-1	1	10	5	4	99	97,07	1,93
7	-1	1	1	2	20	4	12,45	10,52	1,93
8	1	1	1	10	20	4	62,54	64,47	-1,93
9	0	0	0	6	12,5	2,5	90,50	90,50	0

A: pH; B: concentração do substrato; C: concentração do catalisador.

Fonte: elaborada pelos autores (2019).

correlação entre os dados reais e os estimados. O planejamento estatístico utilizado apresenta nível de confiança de 95%, e o coeficiente de correlação obtido foi de 0,9968.

A função resposta gerada para a degradação (%) do DI com o TiO_2 em meio aquoso, utilizando a Equação 1, é apresentada na Equação 3, em que A, B e C são as variáveis estudadas no processo. A partir dela, foi possível observar que o pH (A) possui uma correlação positiva (direta) com o percentual de degradação do DI.

$$Y(\%) = 37,81 + 7,54A - 1,50B - 1,49C - 0,04AB + 0,02AC - 0,06BC \quad (3)$$

Efeito do pH

O pH foi a única variável com influência na degradação do DI utilizando o TiO_2 como catalisador. Com o seu aumento, um acréscimo significativo da degradação do herbicida foi observado. Esse fenômeno pode ser explicado pela carga superficial do catalisador, representado pelo ponto de carga zero (pcz). Para o TiO_2 , o pcz assume valor de 6,25 (DENG *et al.*, 2012), levando à presença de cargas superficiais positivas (TiOH_2^+) ou negativas (TiO^-) em pH do meio inferior ou superior ao seu pcz, respectivamente. Sendo o DI passível de protonação em seu grupamento amida, sua estrutura molecular é dependente do pH do meio ($\text{DI} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HDI}^+$). A Figura 2 apresenta o perfil de distribuição de espécies do DI em função do pH, elaborado a partir do valor da sua constante de acidez da forma protonada ($\text{pK}_a = 3,7$) (DENG *et al.*, 2012).

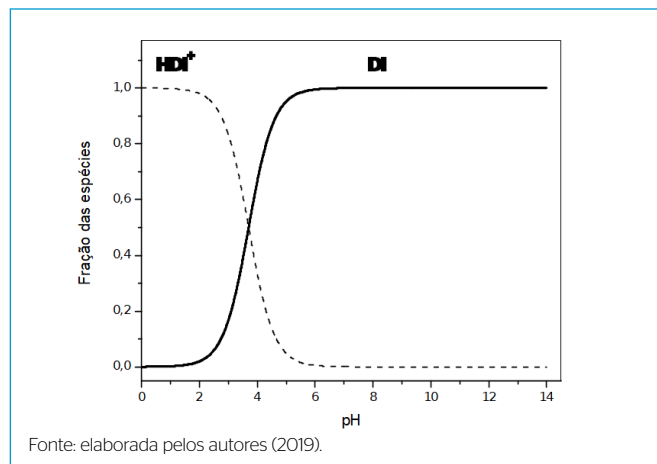
Os ensaios de degradação do DI pelo TiO_2 em pH 2 apresentaram níveis de conversão inferiores aos reportados em pH 6 e 10. Esse menor desempenho em meio ácido ocorre em razão da baixa interação no processo adsorptivo entre o TiO_2 e o herbicida, uma vez que ambos estão positivamente carregados nesse valor de pH ($\text{pH} < \text{pcz}$, $\text{pH} < \text{pK}_a$), o que leva a uma repulsão eletrostática e à baixa afinidade de adsorção.

Como as reações fotocatalíticas dependem de uma prévia adsorção do substrato na superfície do catalisador, tal etapa é fundamental para bons resultados de conversão (MELO *et al.*, 2009). Essa correlação positiva entre o pH e a oxidação do DI também foi observada em outros estudos (MACHUCA-MARTÍNEZ; COLINA-MÁRQUEZ, 2011; PIRILÁ *et al.*, 2015).

Os gráficos de superfície nas Figuras 3 e 4 mostram como o pH está relacionado com os outros fatores (concentração do substrato e catalisador), evidenciando sua forte influência positiva sobre a conversão.

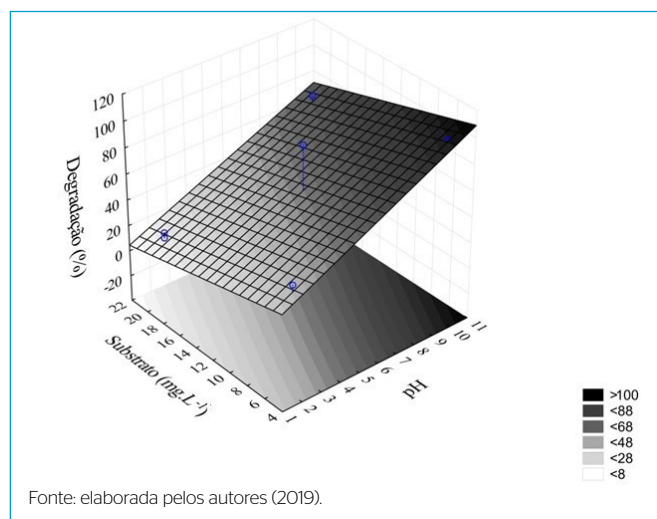
Concentração do substrato

A Equação 3 gerada permitiu verificar uma correlação negativa (inversa) entre a concentração do substrato e o percentual de conversão do herbicida. Esse fenômeno pode ocorrer em razão de uma provável produção insuficiente de radicais hidroxilas no sistema reacional frente à elevada concentração do herbicida, incapacitando um melhor desempenho de oxidação em maiores concentrações do DI. O radical hidroxila (HO^\bullet) possui elevado potencial de redução ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$), o que lhe confere capacidade de degradação de diversos compostos orgânicos a níveis de mineralização ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) ou quebra da molécula em espécies mais simples (ARAÚJO *et al.*, 2016). Diante disso, um aumento da concentração do catalisador ou redução da concentração do substrato pode favorecer um acréscimo do percentual de oxidação do DI.



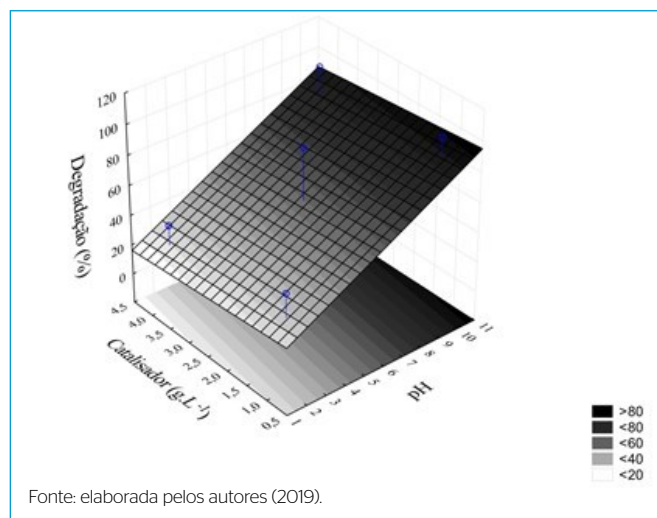
Fonte: elaborada pelos autores (2019).

Figura 2 - Distribuição das espécies do diuron em função do pH.



Fonte: elaborada pelos autores (2019).

Figura 3 - Superfície de resposta de degradação em função do pH e da concentração inicial de Diuron.



Fonte: elaborada pelos autores (2019).

Figura 4 - Superfície de resposta de degradação em função do pH e da concentração de catalisador.

Concentração do catalisador

A energia gerada pela irradiação UV no catalisador ativa o TiO₂, gerando um par elétron/lacuna (e⁻/h⁺), conforme indicado na Equação 4 (THIND; KUMARI; JOHN, 2018):



Esses elétrons e lacunas são capazes de produzir radicais hidroxilas por meio da redução ou da oxidação de espécies previamente adsorvidas na superfície do catalisador, como O₂ e H₂O, respectivamente (THIND; KUMARI; JOHN, 2018). Assim, é previsto que o aumento da concentração do catalisador promova maior produção de radicais hidroxilas e aumento o percentual de degradação do substrato. Porém, neste estudo, com o incremento da dosagem de catalisador, houve uma redução na oxidação do DI. Esse fenômeno pode ter ocorrido em razão da opacidade da suspensão aquosa com presença dos catalisadores sólidos, o que leva à redução da transmitância da solução e, conseqüentemente, à menor eficiência de excitação do material, tornando essa variável um limitante na degradação do herbicida. Essa correlação negativa foi similarmente observada utilizando outros compostos orgânicos (GAD-ALLAH; ALI; BADAWY, 2011; HAYAT *et al.*, 2011; RAUF; MEETANI; HISAINDEE, 2011; YOU-JI; WEI, 2011).

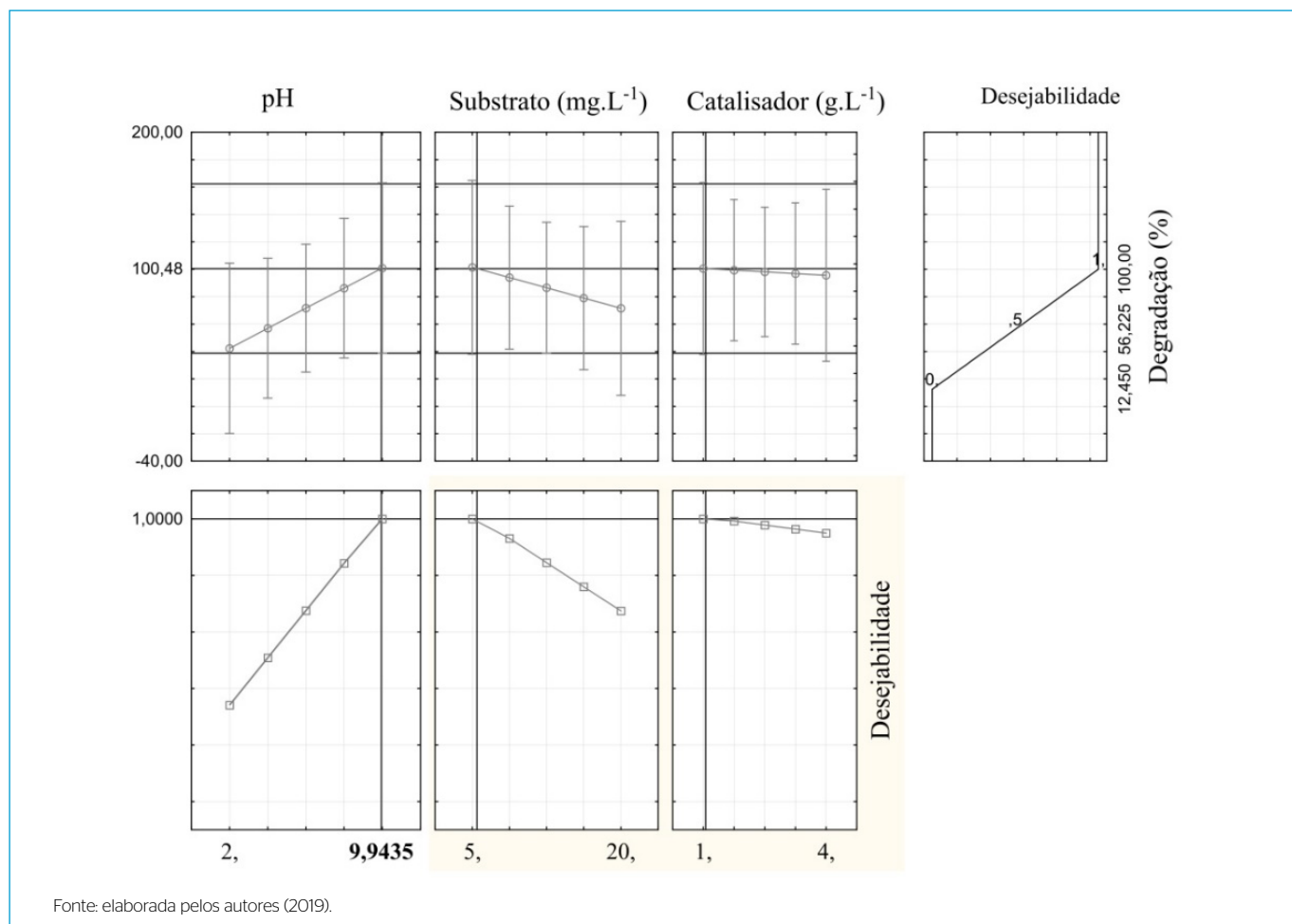
Otimização e desejabilidade

Com o planejamento estatístico, além de avaliar a influência das variáveis, foi possível determinar uma condição que maximize os resultados por meio da função de desejabilidade expressa pelo programa estatístico. A Figura 5 apresenta o perfil dos valores previstos e otimizados dos três parâmetros estudados no processo de degradação do DI em meio aquoso utilizando o TiO₂ como catalisador. A condição reacional que oferece melhor desempenho à aplicação do TiO₂ como catalisador é em pH 9,94, concentração do DI em 5 mg.L⁻¹ e dosagem de catalisador em 1 g.L⁻¹.

Mecanismo fotocatalítico

Para determinar o mecanismo fotocatalítico no sistema em estudo, foram realizados experimentos com a adição de agentes sequestrantes de radicais e lacunas. Os ensaios foram realizados usando TiO₂ como fotocatalisador. Na Figura 6, são apresentados os percentuais de conversão do DI utilizando os agentes sequestrantes.

Utilizando o TiO₂ como catalisador e com fluxo de O₂ por 30 minutos, observou-se 100% de conversão do DI ao final de 3 horas. A adição do metanol, que é um sequestrante de hidroxila (XIANG; YU; JARONIEC, 2011), reduziu para 0,08% o desempenho fotocatalítico. Esse resultado sugere que o processo de oxidação desse herbicida utilizando o TiO₂ como catalisador é promovido pelo radical hidroxila.



Fonte: elaborada pelos autores (2019).

Figura 5 - Perfil dos valores previstos/otimizados e da desejabilidade para o planejamento experimental utilizando o dióxido de titânio como catalisador.

Como na presença do O_2 ocorre a formação do radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), foi realizada uma reação utilizando o ácido ascórbico, já que este possui a capacidade de sequestrar esse radical (MOLLA *et al.*, 2017). A adição desse ácido também reduziu significativamente o percentual de degradação do DI, sugerindo a importância do radical superóxido nas reações de oxidação do herbicida. O O_2 é fonte de $O_2^{\cdot-}$ e é responsável por manter os pares de elétrons/lacunas separados. Para avaliar sua influência, foi realizada uma reação com a saturação de N_2 por 30 minutos, a fim de remover esse gás. Os resultados apresentados na Figura 6 não permitem afirmar que todo o O_2 foi removido e, provavelmente, por isso que a redução do percentual de degradação tenha sido menor em comparação com o ácido ascórbico.

Por fim, o EDTA foi utilizado como sequestrante de lacunas, já que essas são responsáveis pela oxidação direta das espécies adsorvidas (ZHOU *et al.*, 2011). Com sua utilização, não houve redução significativa no percentual de degradação do DI, evidenciando, assim, que o mecanismo de oxidação direta não prevalece no processo de oxidação do DI. Com essas observações, foi possível propor que o mecanismo de degradação do DI ocorra pela formação dos radicais hidroxilas gerados pelo O_2 . As Equações de 5 a 11 esclarecem esse fenômeno (SOUZA *et al.*, 2018; WANG; XU, 2012).



Com a adição do metanol, há o sequestro do radical hidroxila oriundo da oxidação da água pela lacuna e das reações em cadeia do radical superóxido gerado da redução do O_2 . Por outro lado, com a adição do ácido ascórbico foi possível formar radical hidroxila pela lacuna, porém é possível observar que essa formação não foi suficiente para degradar boa parte do DI (0,72%). Estando a lacuna mascarada, a formação do radical hidroxila só é possível pela redução

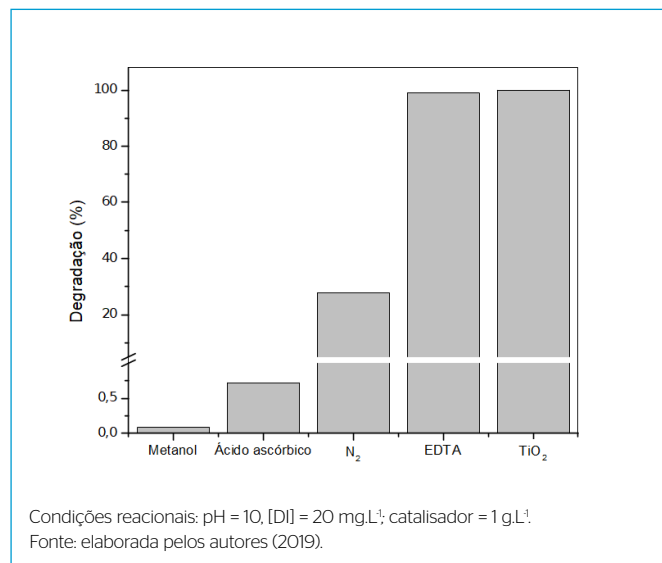


Figura 6 - Degradação fotocatalítica do diuron pelo dióxido de titânio na presença de agentes sequestrantes.

do O_2 . Como foi observado alto percentual de degradação do DI com a lacuna mascarada, é possível inferir que a formação do radical hidroxila pela lacuna é bastante inferior ao formado pelo O_2 . As Equações 12 e 13 mostram a formação do radical hidroxila pela lacuna na banda de valência (bv), tanto pela água adsorvida quanto pelo grupo OH na superfície do TiO_2 (WANG; XU, 2012).



A rota de degradação do DI foi proposta em um estudo por um mecanismo reacional utilizando o $CuS/Bi_2W_2O_9$ como catalisador (BHOI *et al.*, 2018). Primeiramente, os radicais hidroxila atacam o DI, formando um produto com maior peso molecular. Esse produto sofre uma desalogenação e perde os íons Cl^- . Logo em seguida, duas oxidações são possíveis: dos grupos alquila e a decomposição em N-dimetilureia e N-metilcloroanilina. Após a oxidação do grupo alquila, ocorre a sua decomposição em anilina. O N-dimetilureia é oxidado em bis (hidroximetil) ureia. Por fim, a anilina, o bis (hidroximetil) ureia e o N-metilcloroanilina podem ser mineralizados, formando íons Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ , CO_2 e H_2O . A Figura 7 apresenta um mecanismo reacional proposto para a degradação fotocatalítica do DI em meio aquoso.

CONCLUSÕES

Com este estudo, foi possível identificar as condições ótimas de trabalho com alta eficiência e avaliar a influência de cada variável no planejamento experimental para os catalisadores empregados. O pH foi a variável com influência significativa no planejamento experimental utilizando o TiO_2 como catalisador. Os grandes percentuais de oxidação do DI aumentam a visibilidade do processo fotocatalítico para a degradação de pesticidas. Com o avanço da pesquisa em fotocatalise, esse processo oxidativo pode ser ampliado em maior escala de volume. Além disso, o processo de mineralização do DI (conversão em CO_2 e H_2O) deve ser investigado a fim de encontrar condições reacionais para evitar que sejam produzidos compostos indesejáveis na sua oxidação.

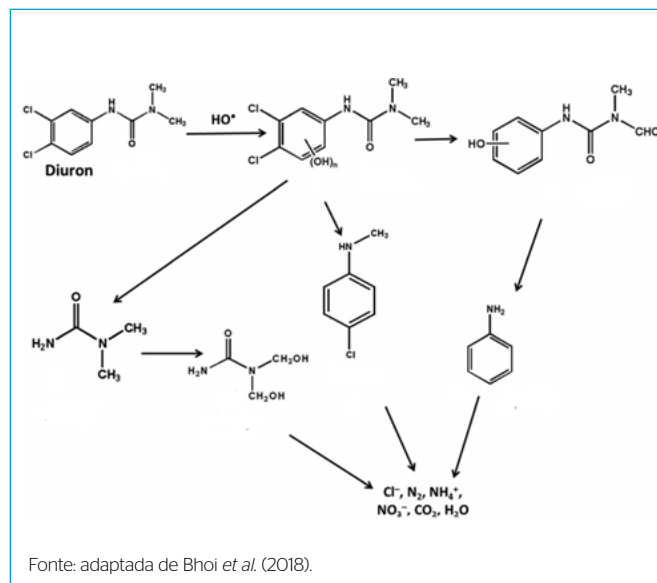


Figura 7 - Rota de degradação fotocatalítica do diuron em meio aquoso.

CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

Lopes, J. Q.: Investigação, Metodologia, Curadoria de Dados, Análise dos Dados, Software, Escrita — Primeira Redação. Cardeal, R. A.: Revisão, Metodologia.

Araújo, R. S.: Escrita — Revisão e Edição. Assunção, J. C. C.: Escrita — Revisão e Edição. Salgado, B. C. B.: Orientação, Análise Formal, Visualização, Escrita — Revisão e Edição.

REFERÊNCIAS

- AHMED, S.; RASUL, M.G.; BROWN, R.; HASHIB, M.A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, v. 92, n. 3, p. 311-330, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.08.028>
- AMBROSIO, E.; LUCCA, D.L.; GARCIA, M.H.B.; SOUZA, M.T.F.; FREITAS, T.K.F.S.; SOUZA, R.P.; VISENTAINER, J.V.; GARCIA, J.C. Optimization of photocatalytic degradation of biodiesel using TiO₂/H₂O₂ by experimental design. *Science of the Total Environment*, v. 581-582, p. 1-9, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.177>
- ARAÚJO, K.S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A.C.; MALPASS, G.R.P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Ambiente e Água*, v. 11, n. 2, p. 387-401, 2016. <https://doi.org/10.4136/ambiente.1862>
- BAMBA, D.; ATHEBA, P.; ROBERT, D.; TROKOUREY, A.; DONGUI, B. Photocatalytic degradation of the diuron pesticide. *Environmental Chemistry Letters*, v. 6, n. 3, p. 163-167, 2008. <https://doi.org/10.1007/s10311-007-0118-x>
- BAMBA, D.; COULIBALY, M.; FORT, C.I.; COTEȚ, C.L.; PAP, Z.; VAJDA, K.; ZORO, E.G.; YAO, N.A.; DANCIU, V.; ROBERT, D. Synthesis and characterization of TiO₂/C nanomaterials: Applications in water treatment. *Physica Status Solidi (B)*, v. 252, n. 11, p. 2503-2511, nov. 2015. <https://doi.org/10.1002/pssb.201552219>
- BHOI, Y.P.; BEHERA, C.; MAJHI, D.; EQUENUDDIN, S.; MISHRA, B.G. Visible light-assisted photocatalytic mineralization of diuron pesticide using novel type II CuS/Bi₂W₂O₉ heterojunctions with a hierarchical microspherical structure. *New Journal of Chemistry*, v. 42, n. 1, p. 281-292, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7NJ03390G>
- DENG, J.; SHAO, Y.; GAO, N.; DENG, Y.; TAN, C.; ZHOU, S.; HU, X. Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents for removal of herbicide diuron from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 193-194, p. 339-347, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.051>
- GAD-ALLAH, T.A.; ALI, M.E.M.; BADAWY, M.I. Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, n. 1, p. 751-755, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.066>
- GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: A review. *Chemosphere*, v. 56, n. 11, p. 1021-1032, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.04.061>
- HAYAT, K.; GONDAL, M.A.; KHALED, M.M.; AHMED, S.; SHEMSI, A.M. Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water. *Applied Catalysis A: General*, v. 393, n. 1-2, p. 122-129, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.11.032>
- MACHUCA-MARTÍNEZ, F.; COLINA-MÁRQUEZ, J.A. Effect of the initial pH and the catalyst concentration on TiO₂-based photocatalytic degradation of three commercial pesticides. *Ingeniería y Desarrollo*, v. 29, n. 1, p. 84-100, 2011.
- MARQUES, L.S.B. *Estruturas de reatores eletrônicos para lâmpadas de descarga de xenon*. 154f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- MELO, S.A.S.; TROVÓ, A.G.; BAUTITZ, I.R.; NOGUEIRA, R.F.P. Degradção de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100034>
- MINELGAITE, G.; NIELSEN, A.H.; PEDERSEN, M.L.; VOLLERTSEN, J. Photodegradation of three stormwater biocides. *Urban Water Journal*, v. 14, n. 1, p. 53-60, 2017. <https://doi.org/10.1080/1573062X.2015.1076489>
- MOLLA, A.I.; TATEISHI, I.; FURUKAWA, M.; KATSUMATA, H.; SUZUKI, T.; KANECO, S. Evaluation of Reaction Mechanism for Photocatalytic Degradation of Dye with Self-Sensitized TiO₂ under Visible Light Irradiation. *Open Journal of Inorganic Non-metallic Materials*, v. 7, n. 1, p. 1-7, 2017. <https://doi.org/10.4236/ojnm.2017.71001>
- MUNEER, M.; BAHNEMANN, D. Semiconductor-mediated photocatalyzed degradation of two selected pesticide derivatives, terbacil and 2,4,5-tribromoimidazole, in aqueous suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 36, n. 2, p. 95-111, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00282-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00282-X)
- PARRA, S.; OLIVERO, J.; PULGARIN, C. Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 36, n. 1, p. 75-85, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00283-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00283-1)
- PIRILÄ, M.; SAOUABE, M.; OJALA, S.; RATHNAYAKE, B.; DRAULT, F.; VALTANEN, A.; HUUHTANEN, M.; BRAHMI, R.; KEISKI, R.L. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Wastewater. *Topics in Catalysis*, v. 58, n. 14, p. 1085-1099, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0477-7>
- RAO, G.; ZHAO, H.; CHEN, J.; DENG, W.; JUNG, B.; ABDEL-WAHAB, A.; BATCHELOR, B.; LI, Y. FeOOH and Fe₂O₃ co-grafted TiO₂ photocatalysts for bisphenol A degradation in water. *Catalysis Communications*, v. 97, p. 125-129, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.04.039>
- RAO, T.S.; SEGNE, T.A.; SUSMITHA, T.; KIRAN, A.B.; SUBRAHMANYAM, C. Photocatalytic degradation of dichlorvos in visible light by Mg²⁺ - TiO₂ nanocatalyst. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2012, 168780, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/168780>
- RAUF, M.A.; MEETANI, M.A.; HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with

selective transition metals. *Desalination*, v. 276, n. 1-3, p. 13-27, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.071>

SOUZA, E.F.; PORTO, M.B.; POMPERMAYER, N.B.; BERGAMO, M.H.S. Comparação dos processos de síntese e do desempenho de fotocatalisadores para a degradação do corante rodamina B. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 23, n. 4, p. 791-799, 2018. <https://doi.org/10.1590/s1413-41522018149826>

TARIQ, M.A.; FAISAL, M.; SAQUIB, M.; MUNEEER, M. Heterogeneous photocatalytic degradation of an anthraquinone and a triphenylmethane dye derivative in aqueous suspensions of semiconductor. *Dyes and Pigments*, v. 76, n. 2, p. 358-365, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.08.045>

TEIXEIRA, S.C.G.; CANELA, M.C. Degradação do pesticida padron® por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. *Química Nova*, v. 30, n. 8, p. 1830-1834, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000800007>

THIND, P.S.; KUMARI, D.; JOHN, S. TiO₂/H₂O₂ mediated UV photocatalysis of Chlorpyrifos: Optimization of process parameters using response surface

methodology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 3, p. 3602-3609, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.031>

WANG, J.L.; XU, L.J. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 42, n. 3, p. 251-325, 2012. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>

XIANG, Q.; YU, J.; JARONIEC, M. Enhanced photocatalytic H₂-production activity of graphene-modified titania nanosheets. *Nanoscale*, v. 3, n. 9, p. 3670-3678, 2011. <https://doi.org/10.1039/C1NR10610D>

YOU-JI, L.; WEI, C. Photocatalytic degradation of Rhodamine B using nanocrystalline TiO₂ - zeolite surface composite catalysts: effects of photocatalytic condition on degradation efficiency. *Catalysis Science & Technology*, v. 1, n. 5, p. 802-809, 2011. <https://doi.org/10.1039/C1CY00012H>

ZHOU, J.; DENG, C.; SI, S.; SHI, Y.; ZHAO, X. Study on the effect of EDTA on the photocatalytic reduction of mercury onto nanocrystalline titania using quartz crystal microbalance and differential pulse voltammetry. *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 5, p. 2062-2067, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.047>

