

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Carla Caroline de Oliveira Lemos



REMOÇÃO DE PARAQUAT EM AMOSTRA AMBIENTAL POR
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM DIÓXIDO DE TITÂNIO
(TiO₂)

RIO DE JANEIRO

2024

Carla Caroline de Oliveira Lemos

REMOÇÃO DE PARAQUAT EM AMOSTRA AMBIENTAL POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA COM DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Orientador(es): Fabiana Valéria da Fonseca
Larissa Loureiro Salgueiro Silva

Rio de Janeiro

2024

CIP - Catalogação na Publicação

L557r Lemos, Carla Caroline de Oliveira
Remoção de paraquat em amostra ambiental por
fotocatálise com Dióxido de Titânio (TiO₂). / Carla
Caroline de Oliveira Lemos. -- Rio de Janeiro, 2024.
56 f.

Orientadora: Fabiana Valéria da Fonseca.
Coorientadora: Larissa Loureiro Salgueiro Silva.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Química Industrial, 2024.

1. fotocatalise heterogenea. 2. pos. 3.
herbicida. 4. paraquat. I. Fonseca, Fabiana Valéria
da , orient. II. Silva, Larissa Loureiro Salgueiro,
coorient. III. Titulo.

Carla Caroline de Oliveira Lemos

REMOÇÃO DE PARAQUAT EM AMOSTRA AMBIENTAL POR FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA COM DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Aprovado em 01 de fevereiro de 2024.



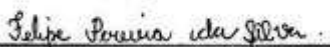
Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc., EQ-UFRJ



Larissa Loureiro Salgueiro Silva, D.Sc., EQ-UFRJ



Isabelli Dias Bassin, D.Sc., EQ-UFRJ



Felipe Pereira da Silva, M.Sc., EQ-UFRJ

Rio de Janeiro
2024

Dedico este trabalho aos meus pais Severino Alves (em memória) e Zélia Maria.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, o dono e fonte de toda a ciência, que foi o meu sustento ao longo de toda a minha jornada acadêmica. Este sonho foi primeiro Dele antes mesmo de ser meu.

Agradeço, à Santíssima Virgem, que sempre acalmou minhas tempestades com sua poderosa intercessão. Ela é minha Mãe, minha Rainha e meu exemplo.

Meus pais, dona Zélia e senhor Severino, que foram meus maiores incentivadores ao longo de toda minha vida, me ensinando o que é a vida digna, os valores aprendidos com eles estarão sempre comigo. Esta é a minha herança. Eles nunca tiveram a oportunidade de concluir o ensino fundamental, mas foram me possibilitaram o ensino superior.

A Filipe, meu marido, que é meu incentivador desde o tempo de namoro e, agora casados, enfrentou junto comigo os momentos mais puxados do TCC. Essa conquista é nossa!

À minha família, Marcia, Marcelo, Lucas, tia Ivani, Deise, Davi, Caio, Vitória, Poliana e Matteo. Vocês são o meu “por quem?”.

Aos irmãos da Comunidade Kerissein, que me acompanharam desde a entrada na faculdade e são responsáveis diretos pelo meu amadurecimento integral. Obrigada por me sustentarem em oração!

A tantos amigos que me apoiaram e me foram exemplo, que riram ou choraram comigo! Não citarei nomes, pois são muitos e não gostaria de deixar ninguém magoado por não estar aqui, mas vocês sabem quem são!

Ao grupo de oração Oásis e aos amigos do grupo Católicos UFRJ pelos terços rezados juntos.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro por todo o conteúdo técnico, humano e formativo nestes anos de ensino. À Escola de Química, que durante este tempo se tornou a minha segunda casa.

Agradeço às minhas orientadoras professora Fabiana e Lari. Por me inspirarem não apenas nesta pesquisa, mas na minha postura profissional.

A todos os meus amigos de Labtare. Viviane, minha primeira orientadora. Bruno Alves pelas caronas e indicações de referências. Felipe e Fabrício, meus primeiros amigos ICs. Ana Clara, Breno, Bruna, Daniel, Déborah, Matheus, Rodrigo e outros que me auxiliaram com ensaios e com risadas nos tempos livres.

Ao laboratório Labtech pela realização das análises de DRX. Ao software Sci-hub e Scholar Google, sem os quais esta pesquisa teria sido muito mais trabalhosa.

“O bom Deus não inspiraria sonhos irrealizáveis.

(Teresa de Lisieux)

RESUMO

LEMOS, Carla Caroline de Oliveira. **Remoção de paraquat em amostra ambiental por fotocatalise com Dióxido de Titânio (TiO₂)**. Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

A agricultura é um dos pilares da economia global e a demanda por alimentos cresce a cada ano. O Brasil é o segundo maior produtor agrícola do mundo, sendo também o maior consumidor de pesticidas. Os pesticidas podem poluir águas superficiais e subterrâneas através de processos como a lixiviação e o escoamento pela água da chuva. A presença desses poluentes em águas superficiais pode ser um grande desafio aos tratamentos convencionais de água, pois, normalmente, estes não são capazes de degradar compostos persistentes. O paraquat (PQ) é um herbicida tóxico, solúvel e de difícil remoção, sendo, portanto, um potencial poluente de águas superficiais. Nesse cenário, os processos oxidativos avançados se mostram promissores para degradação de compostos persistentes. Assim, este trabalho teve como objetivo principal a investigação da degradação de PQ, presente em amostra de água de rio, utilizando processo fotocatalítico com emprego de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂). Ensaios preliminares de coagulação-floculação (coagulante cloreto férrico (FeCl₃) 30 mg/L, polímero aniônico (1 mg/L) e pH (7,0)) foram necessários para reduzir a turbidez da amostra ambiental e confirmar a necessidade da aplicação de processos avançados. A melhor condição avaliada para remoção de 10 mg/L de PQ por fotocatalise foi com a aplicação de 400 mg/L de TiO₂, pH = 6,0 e 3 horas de ensaio, obtendo 78,5% de remoção e 36,2% de remoção de COT. A ecotoxicidade aguda de PQ foram negativos para todas as condições, exceto para a de pH = 9,0 após o término do ensaio, o que é indicativo da presença de subprodutos da degradação de PQ. Os dados de degradação fotocatalítica foram melhor ajustados por um modelo de *pseudo*-primeira ordem com constante de velocidade aparente igual a 0,521/h, na melhor condição estudada.

Palavras-chave: fotocatalise heterogênea; POA; herbicida; paraquat.

ABSTRACT

LEMOS, Carla Caroline de Oliveira. **Remoção de paraquat em amostra ambiental por fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio (TiO₂)**. Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Agriculture is one of the pillars of the global economy and the demand for food is growing every year. Brazil is the second largest agricultural producer in the world, and is also the largest consumer of pesticides. Pesticides can pollute surface and groundwater through processes such as leaching and runoff by rainwater. The presence of these pollutants in surface water can be a major challenge to conventional water treatments, as they are usually not capable of degrading persistent compounds. Paraquat (PQ) is a toxic herbicide, soluble and difficult to remove, and therefore a potential pollutant of surface water. In this scenario, advanced oxidative processes show promise for the degradation of persistent compounds. Thus, this work had as its main objective the investigation of the degradation of PQ, present in a river water sample, through a photocatalytic process using TiO₂ nanoparticles. Preliminary coagulation-flocculation tests were necessary to reduce the turbidity of the environmental sample. After the coagulation-flocculation process, with the conditions of coagulant ferric chloride (FeCl₃) 30 mg/L, anionic polymer (1 mg/L) and pH (7.0), the need for the application of advanced processes was confirmed. The best condition evaluated for removal of 10 mg/L of PQ by photocatalysis was with the application of 400 mg/L of TiO₂, pH= 6.0 and 3 hours of testing, with 78.5% removal of PQ and 36,2% removal of TOC. The acute ecotoxicity of PQ was negative for all conditions, except for pH = 9.0 after the end of the test, which is indicative of the presence of by-products of PQ degradation. The photocatalytic degradation could be adjusted by a pseudo-first order model with apparent rate constant equal to 0.521/h, in the best condition.

Keywords: Photocatalytic. AOP. Herbicide. Paraquat.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2. 1 - Fórmula estrutural do herbicida paraquat

Figura 3.1 - Fluxograma de tratamento água de rio

Figura 3.2 - Ensaio de coagulação-floculação

Figura 3.3 - Lâmpadas da câmara UV

Figura 3.4 a) Ensaio de fotocatalise em diferentes concentrações de TiO_2

Figura 3.4 b) Ensaio de fotocatalise com novo reator em diferentes valores de pH

Figura 4. 1 - Difratoograma das nanopartículas de TiO_2 comercial

Figura 4. 2 - Remoção de PQ nas condições sem catalisador (■), 200 mg/L (▲), 300 mg/L (◆), 400 mg/L (■), 500 mg/L (▲) e 600 mg/L (◆) de TiO_2 em pH=4,0

Figura 4. 3 - Remoção de PQ nos pHs 4,0 (■), 6,0 (▲) e 9,0 (●)

Figura 4.4 - Reavaliação da concentração de TiO_2 300 (■), 400 (●) e 500 (▲) mg/L, pH= 6,0 e 3 horas de ensaio

Figura 4. 5: Espectros de varredura da degradação de PQ com $[\text{TiO}_2] = 400$ mg/L, pH= 6,0 e tempo= 3 horas e seu recorte ampliado

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Valores dos Potenciais Padrão de Redução

Tabela 4.1 - Caracterização da amostra de água de rio localizado no estado de Minas Gerais nos meses de junho e agosto de 2022

Tabela 4.2 - Remoção de PQ e turbidez após coagulação/floculação. $[\text{FeCl}]_0 = 30 \text{ mg/L}$, $[\text{polímero aniônico}]_0 = 1 \text{ mg/L}$

Tabela 4.3: Comparação entre os reatores em formato cilíndrico e retangular em $[\text{TiO}_2] = 400 \text{ mg/L}$ e 3 horas de ensaio

Tabela 4.4 - Remoção de PQ nos pHs 4,0, 6,0 e 9,0, $[\text{TiO}_2] = 400 \text{ mg/L}$ e 3 horas de ensaio

Tabela 4.5 - Parâmetros cinéticos de degradação de PQ

Tabela 4.6 - Remoção de COT nos ensaios de coagulação-floculação. $[\text{FeCl}]_0 = 30 \text{ mg/L}$, $[\text{polímero aniônico}]_0 = 1 \text{ mg/L}$

Tabela 4.7 - Remoção de COT após ensaios de coagulação-floculação, $[\text{FeCl}]_0 = 30 \text{ mg/L}$, $[\text{polímero aniônico}]_0 = 1 \text{ mg/L}$, e fotocatalise, Condições: $[\text{TiO}_2] = 400 \text{ mg/L}$ e 3 horas de ensaio.

Tabela 4.8 - Resultados de Microtox ensaios $[\text{TiO}_2] = 400 \text{ mg/L}$, pHs (4,0 , 6,0 e 9,0) e 3 horas de ensaio

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1: Vantagens e desvantagens dos POAs

Quadro 2.2: Alguns trabalhos com emprego da fotocatalise para remoção do paraquat: morfologia TiO_2 e condições

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

•OH	Radicais hidroxilas
Abs	Absorbância
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raio-X
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
POAs	Processos Oxidativos Avançados
PQ	Paraquat
PQ ₀	Paraquat inicial
TiO ₂	Dióxido de Titânio
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Concentração de PQ (mg/L)
C ₀	Concentração inicial de PQ (mg/L)
k	Constante de velocidade aparente (-)
R ²	Coefficiente de correlação
λ	Comprimento de onda (lambda)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. OBJETIVOS	16
1.1.1. Objetivo geral	16
1.1.2. Objetivos específicos	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1. USO DE HERBICIDAS NO BRASIL	18
2.2. PARAQUAT	19
2.3. TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA	19
2.3.1. Coagulação-floculação	20
2.3.2. Decantação ou flotação	21
2.3.3. Filtração	22
2.3.4. Desinfecção	22
2.3.5. Outros processos	23
2.4. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	23
2.5. FOTOCATÁLISE	25
2.6. ESTADO DA ARTE PARAQUAT E TiO ₂	27
3. METODOLOGIA	35
3.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DE RIO	35
3.2. CARACTERIZAÇÃO DO DIÓXIDO DE TITÂNIO	35
3.3. CURVA PADRÃO DE PARAQUAT (PQ)	35
3.4. ENSAIO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO	35
3.5. ENSAIOS DE FOTOCATÁLISE	36
3.6. ANÁLISE DE DADOS	38

3.7 ENSAIOS DE TOXICIDADE	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DE RIO.....	39
4.2 CARACTERIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO	39
4.3 ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO.....	40
4.4 FOTOCATÁLISE.....	41
4.5 REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	45
4.6 REMOÇÃO DE ECOTOXICIDADE	47
5. CONCLUSÃO.....	48

1. INTRODUÇÃO

A agricultura é um dos principais pilares da economia global e ocupa um lugar de destaque na economia brasileira. Com o aumento significativo na demanda por alimentos, devido ao aumento da população mundial, também ampliou-se o uso de compostos agroquímicos como de pesticidas, fertilizantes e herbicidas (PANDEY et al, 2023). No entanto, esses produtos químicos compreendem compostos orgânicos perigosos e não biodegradáveis, responsáveis pela contaminação de águas superficiais, solo e ar.

O herbicida paraquat (PQ) foi aplicado por várias décadas na agricultura brasileira. Apesar de apresentar diversos benefícios na agricultura, sua toxicidade pode prejudicar a vida terrestre e aquática (HUANG et al., 2019). O uso de PQ pode causar impactos sobre solo, água superficial e subterrânea, a partir de sua lixiviação para aquíferos, escoamento pela água da chuva ou acúmulo em sedimentos (SAIED; FADHEL, 2022). Assim, é de grande importância o tratamento de águas superficiais visando sua remoção do ambiente.

Processos de tratamento convencionais como a coagulação-floculação não conseguem remover o PQ de águas superficiais (ESPLUGAS et al, 2002), demonstrando persistência em águas dos rios de até 80% após 56 dias de incubação (WANG et al, 1994). No Brasil, este herbicida é encontrado em águas superficiais em concentrações de até 0,28 µg/L (VERÍSSIMO et al, 2018). A fotodegradação do PQ, por exemplo, foi considerada mais complexa do que de outros pesticidas. (AKASH et al, 2022).

Devido à difícil degradação desse composto, é necessário a utilização de processos de tratamento terciários para sua completa remoção, sendo os Processos Oxidativos Avançados (POAs) uma promissora alternativa. O método fotocatalítico com dióxido de titânio (TiO₂) é relatado como uma alternativa potencial para o tratamento desse herbicida por ser uma técnica de alta eficiência e utilizar materiais que são mais seguros, fáceis, duráveis, econômicos e eficientes (HUANG et al, 2019). Entretanto não foram encontrados estudos que aplicassem a fotocatalise para remoção de herbicidas em amostras ambientais.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

O presente trabalho tem por objetivo principal avaliar a degradação de PQ presente em amostra de água de rio utilizando processo fotocatalítico empregando nanopartículas de TiO₂.

1.1.2. Objetivos específicos

- Avaliar o efeito da coagulação-floculação na remoção de PQ presente em água de rio.
- Avaliar diferentes parâmetros operacionais para melhor eficiência do processo de fotocátalise.
- Estudar a cinética de degradação do PQ quando submetido ao processo de fotocátalise.
- Estudar a remoção de toxicidade na fotocátalise

Este trabalho apresenta uma revisão bibliográfica contextualizando fatores como o uso de herbicidas e tratamento de água convencional no Brasil, a metodologia empregada, resultados e discussões obtidos e conclusão.

Esta pesquisa foi realizada no Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes (Labtare) da Escola de Química (EQ) pertencente à Universidade Federal do Rio de Janeiro, tendo sido apresentado na 12ª Semana de Integração Acadêmica e Cultural (SIAC), ganhando menção honrosa e também apresentado no congresso *Nanotech France 2023 International Conference and Exhibition*.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica contextualizando o uso de herbicidas no Brasil, o herbicida paraquat, além do tratamento convencional de água, os Processos Oxidativos Avançados e a fotocatalise. Por fim, o estado da arte de PQ e TiO_2 com os estudos mais recentes da aplicação de fotocatalise e TiO_2 para degradação de PQ de efluentes.

2.1. USO DE HERBICIDAS NO BRASIL

O Brasil é o segundo maior produtor agrícola do mundo, principalmente na produção e exportação de grãos e o maior consumidor de pesticidas do mundo (ARAGÃO, 2021). No período entre 2010 e 2020, a quantidade de agrotóxicos comercializados no Brasil aumentou 78,3%, quase o triplo do que cresceu a área cultivada no país (27,6%), alcançando o patamar de 686 mil toneladas de agrotóxicos comercializados em 2020 (HESS e NODARI, 2022)

No Brasil, os agrotóxicos são regulados de acordo com a Lei nº 7.802 de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, experimentação, produção, embalagem, rotulagem, transporte, armazenamento, comercialização, programa comercial, utilização, importação, exportação, destino final, registro, classificação, controle, inspeção e fiscalização de agrotóxicos e seus componentes afins. (BRASIL, 1989)

Os herbicidas correspondem a aproximadamente 60% dos pesticidas utilizados no país (IBGE, 2021). De acordo com o Ministério da Agricultura e da Pecuária (MAPA) (2021), existem mais de 780 herbicidas registrados no Brasil. Dentre estes, 79% são produtos comerciais com apenas um ingrediente ativo, enquanto 21% são misturas de 2 ou 3 ingredientes ativos.

Segundo Horn e outros (2021), o Brasil aumenta a cada ano a quantidade relativa de herbicidas usados, visto que as pragas ficam mais resistentes aos mesmos, na contramão dos países desenvolvidos, que vem reduzindo o consumo através da implementação de outros métodos. Entre eles podemos citar o controle biológico de pragas, o controle físico (solarização do solo) e o controle cultural (rotação de culturas).

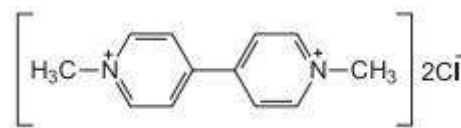
De acordo com Rangel, Rosa e Sarcinelli (2011) depois da exposição ocupacional as principais fontes de exposição humana aos agrotóxicos são as ambientais, uma vez que estes produtos têm a capacidade de acumular-se no ar, água e solo, portanto, tendo o potencial de causarem danos no decorrer do tempo.

Uma das formas na qual o ser humano pode entrar em contato com tal poluente e apresentar os problemas crônicos descritos acima é por meio da ingestão de água contaminada pelo PQ, devido ao carreamento de partículas em solos que sofreram exposição. (DE SOUZA et al, 2015)

2.2. PARAQUAT

O paraquat ou paraquate (PQ, 1,1-dimetil-4,4-dicloreto de bipiridínio) é um herbicida altamente tóxico e muito solúvel em água (625 mg/L a 25 °C). Sua fórmula molecular é $C_{12}H_{14}N_2$ com peso molecular de 186,25 g/mol, na forma de dicloreto é representado pela fórmula $C_{12}H_{14}N_2Cl_2$, com peso molecular de 257,25 g/mol. Ele é comumente chamado de metil-viologeno por, na forma reduzida, formar um composto de cor azul ou violeta. (SOUZA e MACHADO, 2003; CHAN et al, 1998). Na Figura 2.1 temos a sua fórmula estrutural.

Figura 2. 1 Fórmula estrutural do herbicida paraquat



Fonte: Souza e Machado, 2003

O PQ é um herbicida não seletivo do tipo de contato, conhecido comercialmente como Gramoxone®, Weedol® ou Panthclear® (SOUZA e MACHADO, 2003). O composto interfere na atividade fotossintética das partes verdes da planta através da absorção pelas folhas, cuja maior absorção acontece em maior intensidade de luz e umidade (HODGESON, 1997).

Segundo De Souza e outros (2021), entre os herbicidas mais utilizados, o PQ é o principal responsável pelas intoxicações humanas graves e fatais, sejam elas por acidentes ou exposição ocupacional. Devido a sua extrema toxicidade, o PQ apresenta um índice de mortalidade superior a 70% em caso de intoxicação oral, sendo significativamente maior comparado a outros tipos de herbicidas (DE SOUZA et al, 2021).

Devido à sua reavaliação toxicológica, o uso de PQ no Brasil foi proibido pela Anvisa em 22 de setembro de 2020 (ANVISA, 2020). Entretanto, ele continua a ser encontrado para compra, favorecendo o seu uso de modo ilegal. A venda de dicloreto de paraquat no ano de sua proibição, 2020, foi de 8.120 toneladas comercializadas (HESS e NODARI, 2022).

2.3. TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA

As águas superficiais são as mais utilizadas para o despejo de efluentes em todo o mundo, ao mesmo tempo que são as mais utilizadas para abastecimento de água para diversos fins (MASTERS; ELA, 2008).

Tradicionalmente, o projeto de estações de tratamento de água (ETAs) convencionais para o tratamento de águas de abastecimento consideram como principais objetivos: a

otimização dos processos de remoção de material particulado e cor aparente, bem como a produção de uma água segura do ponto de vista microbiológico e químico (DOS SANTOS, 2011).

No Brasil, o anexo XX da Portaria consolidação N°5/2017 define que “o tratamento de água é um processo que consiste na remoção de contaminantes e impurezas para adequar as características físico-químicas e biológicas das águas naturais para consumo humano, obedecendo os padrões de potabilidade” (BRASIL, 2011).

Segundo Von Sperling (1996), de modo simplificado, as impurezas encontradas nas águas podem ser subdivididas em três grupos básicos segundo suas características básicas: Químicas, Físicas e Biológicas. De acordo com Pavaneli (1996) as principais impurezas encontradas nas águas superficiais são: sólidos dissolvidos em forma ionizada, gases dissolvidos, compostos orgânicos dissolvidos e matéria em suspensão, tais como, microrganismos (bactérias, algas e fungos) e coloides. Grande parte destas impurezas apresenta suspensão estável por longos períodos de tempo.

A maioria das ETAs brasileiras tratam a água por processos convencionais de tratamento. Estes processos compreendem as etapas de coagulação, floculação, decantação ou flotação, filtração e desinfecção. No entanto, trabalhos com os processos convencionais para tratamento de água demonstram que alguns agrotóxicos não são removidos (DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

2.3.1. Coagulação-floculação

A coagulação pode ser definida como um processo de desestabilização de coloides ou partículas finas, que então conseguem se aproximar e aglomerar, e a floculação como um processo de agregação e neutralização, porém, geralmente esses processos ocorrem simultaneamente, donde vem a denominação de processo de coagulação-floculação (FERREIRA, 2003). A coagulação e a floculação são processos físico-químicos usados para desestabilizar e agregar as coloides e partículas em flocos maiores, que podem ser sedimentados por gravidade, flotados ou filtrados, sendo assim removidos (LICSKÓ, 1997; KAWAMURA, 1996).

É um processo no qual as partículas coloidais são colocadas em contato umas com as outras, de modo a permitir o aumento do seu tamanho físico, alterando, desta forma, a sua distribuição granulométrica (FURLAN et al, 2008). Na floculação, procura-se o maior número possível de encontros e a formação de agregados maiores e mais densos (microflocos), que sejam eficientemente removidos por sedimentação ou filtração, ocorrendo em condições de agitação lenta (FURLAN et al, 2008).

A coagulação, geralmente realizada com sais de alumínio e ferro, resulta de dois fenômenos: o primeiro, essencialmente químico, consiste nas reações do coagulante com a água e na formação de espécies hidrolisadas com carga positiva e depende da concentração do metal e pH final da mistura; o segundo, fundamentalmente físico, consiste no transporte das espécies hidrolisadas para que haja contato com as impurezas presentes na água (DI BERNARDO, 1993).

O processo é muito rápido, variando desde décimos de segundo à cerca de 120 segundos, dependendo das demais características (pH, temperatura, quantidade de impurezas, etc). Ele é realizado em uma estação de tratamento de água, na unidade de mistura rápida. Depois, há a necessidade de agitação relativamente lenta, para que ocorram choques entre as impurezas, que se aglomeram formando partículas maiores, denominadas flocos, que podem ser removidas por sedimentação, flotação ou filtração rápida. Esta etapa é denominada floculação (DI BERNARDO, 1993). Segundo Alves (2019), para a maioria dos coagulantes e floculantes utilizados, o ajuste de pH é essencial para um tratamento eficiente. Geralmente, o pH ótimo irá depender do coagulante a ser utilizado e o tipo de água a ser tratada (ALVES, 2019). No que diz respeito aos coagulantes, segundo Zouhri e outros (2015), para valores baixos de turbidez o uso de cloreto férrico é mais eficiente em comparação com o sulfato de alumínio (ZOUHRI et al, 2015).

2.3.2. Decantação ou flotação

De acordo com as características dos flocos formados, como, por exemplo, tamanho do floco e densidade, será definido o método de separação desse floco entre a decantação e a flotação.

A decantação é a etapa na qual o escoamento de água é lento o suficiente para promover a sedimentação dos flocos em suspensão. Como a velocidade de sedimentação dos flocos é diretamente proporcional ao quadrado do valor do diâmetro médio dos mesmos, é importante que a veiculação da água dos flocladores até a entrada dos decantadores seja realizada de maneira a se evitar a "quebra" dos flocos. (CAMPOS et al, 2005)

Em tratamento de água, as unidades de flotação possuem a mesma função dos decantadores, que é a separação da fase sólida (flocos) da fase líquida. No entanto, como na flotação se tem a presença de grande quantidade de microbolhas de ar misturadas à suspensão aquosa, verifica-se um efeito adicional de "arraste" pelas bolhas de ar ("*air stripping*") de substâncias voláteis porventura presentes na água sob tratamento (CAMPOS et al, 2005).

A flotação pode ser por ar dissolvido (FAD) ou por ar induzido (FAI). Na Flotação por Ar Dissolvido (FAD), as partículas sólidas são removidas da fase líquida ao serem levadas a

flutuar por meio da redução da sua densidade, com sua adesão a pequenas bolhas de ar. (TESSELE et al., 2005). A FAD apresenta vantagens quando comparada a sistemas de sedimentação, a destacar: maior adensamento do lodo, baixa sensibilidade à variação da vazão afluente, maior eficiência de clarificação da água e menor requisito de área em função do baixo tempo de detenção. Em contrapartida, a FAD requer mão de obra qualificada, manutenções com intervalos menores que as realizadas nas lagoas de decantação e maiores custos operacionais quanto ao consumo energético (TESSELE et al., 2005; CHAVES, 2012).

A diferença fundamental entre FAD e FAI é o mecanismo pelo qual as bolhas de ar são introduzidas no líquido. Na FAI, o gás e o líquido são misturados mecanicamente para induzir a formação de bolha no líquido, seja por impulsores de alta velocidade ou por um bocal de Venturi. (CHAVES, 2012). A cinética da flotação por ar induzido é muito rápida, resultando em um tempo de retenção relativamente curto (5 minutos ou menos) com uma concomitante redução no tamanho do equipamento. Assim, geralmente, o projeto para FAI é multicélulas (SANTANA, 2008).

2.3.3. Filtração

De acordo com Richter (2009), o processo de filtração tem como função fundamental a retirada das partículas em suspensão presentes na água. A remoção dessas partículas ocorre devido a passagem da água por um meio poroso (RICHTER, 2009).

A filtração pode ser por gravidade, sob pressão, rápida ou lenta. A filtração é um processo físico-químico e, em alguns casos biológico (DI BERNARDO E DANTAS, 2005).

2.3.4. Desinfecção

A etapa de desinfecção tem por finalidade eliminar os microrganismos patogênicos. Diversos agentes desinfetantes, mas, em geral, o cloro é o principal produto utilizado.

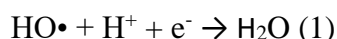
Os compostos que contêm cloro são agentes oxidantes muito fortes. Em pH elevado, a reatividade do cloro com compostos inorgânicos redutores, como sulfitos, sulfetos, íon ferroso e nitrito, são geralmente muito rápidas apresentando papel importante na formação de subprodutos no processo de desinfecção da água. Contudo, as reações do cloro com a matéria orgânica natural, que compreende uma mistura complexa de compostos orgânicos, consiste no principal precursor na formação de subprodutos da desinfecção. Essas reações necessitam de algumas horas para que se completem (MEYER, 1994; HUA, RECKHOW, 2007).

2.3.5. Outros processos

Existem diferentes métodos físicos, químicos e biológicos que são usados para a remoção de poluentes persistentes, sejam independentes ou associados, tais como: oxidação química, fotodegradação, combinação de ozônio com radiação UV, degradação pelo reagente de Fenton, degradação biológica, coagulação e adsorção em carvão ativado (PROSAB, 2009). A seguir serão apresentados os principais fundamentos relacionados aos POAs.

2.4. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) caracterizam-se pela produção de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), que são espécies altamente reativas com potencial de oxidação igual a 2,8 V, ficando apenas atrás do flúor, vide Tabela 2.1. Sua reação é representada conforme a equação (1) (GIMENEZ et al, 2015; NASCIMENTO et al, 2017). As principais características dos radicais hidroxilas são ser altamente reativos, não seletivos, capazes de oxidar e decompor várias espécies tóxicas e/ou recalcitrantes, de modo que os POAs têm grande potencial no tratamento de resíduos (PIGNATELLO et al, 2006).



O potencial de redução do radical $\text{HO}\cdot$, por sua vez, causa o favorecimento termodinâmico e cinético para reações de degradação, podendo reagir de 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido em comparação com outros oxidantes, sendo um processo relativamente rápido na remoção dos poluentes. Além disso, possui um tempo de meia vida bastante curto, da ordem de 10^{-9} segundos (NASCIMENTO et al, 2017)

São considerados dois tipos de POAs: processos homogêneos e processos heterogêneos (SOUZA, 2010). Nos processos homogêneos emprega-se uma espécie química usada como catalisador ou um reagente químico que, por meio da radiação ultravioleta, produz os radicais hidroxila (BRITO; SILVA, 2012). Por sua vez a fotocatalise heterogênea emprega radiação luminosa para excitar um catalisador em suspensão, tendo como objetivo produzir várias espécies químicas, entre elas os radicais hidroxila (SILVA et al, 2004; BRITO; SILVA, 2012).

Tabela 2. 1: Valores dos Potenciais Padrão de Redução

Oxidante:	Potencial de redução (E₀) (V)
Flúor (F ₂)	3,05
Radical hidroxila (HO•)	2,80
Ânion Radical Sulfato (SO ₄ ⁻)	2,60
Ozônio (O ₃)	2,08
Íon Peroxodissulfato (S ₂ O ₈ ²⁻)	2,01
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,76
Ácido Hipocloroso (HOCl)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio (O ₂)	1,23
Hipoclorito	0,89

Fonte: CHAGAS, 2020

Os principais mecanismos envolvidos na degradação dos compostos são: abstração de hidrogênio, transferência eletrônica e adição eletrofílica. (MORAES; AZEVEDO, 2010).

Os principais POAs são:

- Químicos: como ozonização, processo Fenton, O₃/H₂O₂;
- Fotoquímicos: incluindo H₂O₂/UV, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV, Foto-Fenton e Fotocatálise heterogênea;
- Eletroquímicos: Oxidação Anódica, Eletro-Fenton, Fotoeletro-Fenton e
- Sonoeletroquímico: caracterizados pela cavitação acústica e alguns métodos combinados de ultrassom (US) (AMETA, 2018; PIGNATELLO et al., 2006).

Em muitas combinações de POAs existem efeitos de sinergia, ou seja, há uma alteração na eficiência desses processos, podendo ser mais eficientes que a aplicação de uma ou mais técnicas separadamente (PIGNATELLO et al., 2006).

O Quadro 2.1 apresenta algumas vantagens e desvantagens dos POAs.

Quadro 2.1: Vantagens e desvantagens POAs

Vantagens	Desvantagens
São capazes de destruir os compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida	Dependendo do caso, podem ser gerados subprodutos tão tóxicos quanto seus compostos iniciais
Podem ser combinados com processos convencionais, como o tratamento biológico, diminuindo seu custo de implementação e manutenção	Podem apresentar custos elevados, principalmente os métodos combinados com luz UV artificial e métodos eletroquímicos, que necessitam de altas demandas energéticas

Não geram subprodutos e, por isso, não necessitam de pós-tratamento	Métodos relativamente novos, portanto, necessitam de mais pesquisas
Melhoram as qualidades organolépticas da água tratada, como cor, odor e sabor	Necessitam de mão de obra qualificada para sua aplicação.
Não trazem riscos à saúde humana, em comparação com desinfetantes e oxidantes como o cloro	
Podem ser utilizados no tratamento de compostos com concentrações baixas, como em partes por bilhão (ppb)	

Fonte: Adaptado de FERREIRA DE JESUS, 2021

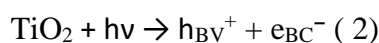
2.5. FOTOCATÁLISE

Por definição, a fotocatalise é um POA baseado na combinação de materiais metálicos fotoativados, como o TiO_2 , com uma fonte de luz para formação de radicais hidroxila.

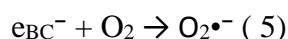
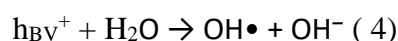
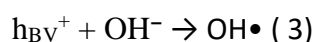
A fotocatalise com TiO_2 usa radiação UV-A ($\lambda < 387 \text{ nm}$) na presença de oxigênio e água para produzir radicais hidroxila para a excitação do fotocatalisador (CHEN et al, 2020).

O processo ocorre quando as moléculas de água adsorvida na interface do material reagem junto as vacâncias formando $\text{HO}\bullet$ os quais são responsáveis por reagir com moléculas orgânicas no meio. Vale ressaltar ainda que os oxigênios contidos nesse meio reacional são capazes de reagir com os elétrons na banda de condução (BC) produzindo o radical superóxido ($\text{O}_2\bullet^-$), que assim como o radical hidroxila é capaz de oxidar mais compostos orgânicos. Essa espécie reativa de oxigênio se faz necessário para que a fotocatalise seja eficiente (HENDERSON, 2011; AFSHARNIA et al., 2018).

A Equação de ativação (2) pode ser escrita como:



É possível expressar as reações de oxidação e redução pelas equações (3), (4) e (5):



As principais vantagens deste processo são a operação em condições ambientais, a falta de limitações de transferência de massa, quando as nanopartículas são usadas como fotocatalisadores, a alta atividade fotocatalítica e o possível uso de irradiação solar. Além disso, o TiO_2 é um material de baixo custo, estável, não tóxico e prontamente disponível. O TiO_2 se destaca, pois é capaz de oxidar uma ampla gama de compostos orgânicos em compostos inofensivos, como CO_2 e H_2O (CHAATTERJEE; DASGUPTA, 2005).

A degradação fotocatalítica com semicondutor é utilizada quando o objetivo é a remoção de contaminantes tóxicos orgânicos e inorgânicos da água. Para tanto, o processo heterogêneo, faz uso de semicondutores sendo catalisadores na fase sólida por sua vez a reação química ocorre na área de interação entre ambas as fases “*band-gap*”.

Os principais fatores que afetam o processo de luz TiO_2/UV são: carga orgânica inicial, quantidade de catalisador, projeto do reator, tempo de irradiação UV, temperatura, pH da solução, intensidade luminosa e presença de espécies iônicas, pois influenciam na velocidade de reação (GOGATE e PANDIT, 2004a; OLIVEIRA et al., 2012). A fotoatividade pode ainda ser influenciada pelo tamanho de partícula, estrutura cristalina e método de preparação das partículas (JANG et al, 2001).

Os nanomateriais desempenham um papel fundamental neste domínio devido à sua versatilidade. Em particular, os materiais nanoestruturados com formas organizadas e propriedades morfológicas ganharam enorme atenção em pesquisa e aplicações em tempo real. Especificamente, nanomateriais como nanotubos, nanobastões e nanofios têm propriedades únicas e estrutura anisotrópica que os tornam mais adequados para o tratamento de resíduos de pesticidas com fotocatalise. (AKASH et al, 2022)

O dióxido de titânio se cristaliza de três formas: anatase, brookita e rutilo. As fases anatase e rutilo têm estruturas cristalinas tetragonais (TiO_6), enquanto a brookita tem uma estrutura cristalina ortorrômbica. Pela simplicidade da síntese com muitas aplicações, quase todos os estudos se concentraram nas formas anatase e rutilo do dióxido de titânio. A forma anatase foi relatada para dar mais atividade do que rutilo (BEHNAJADY et al, 2011).

Entre o amplo número de compostos de titânio comercialmente disponíveis, Evonik Aeroxide TiO_2 P25s (anteriormente conhecido como Degussa P25s, e ainda referido como P25), sintetizado via pirólise de chama de tetracloreto de titânio (TiCl_4), é amplamente utilizado devido à sua alta atividade fotocatalítica em muitos sistemas de reação, tornando-se um padrão

para reações fotocatalíticas. Do ponto de vista mineralógico, é constituído pelas fases anatase e rutilo, sua proporção sendo normalmente relatada como 70:30 ou 80:20 e seu diâmetro médio de partícula é de 25 nm (TOBALDI et al, 2014; JANG et al, 2001)

2.6. ESTADO DA ARTE PARAQUAT E TiO_2

Diversos trabalhos se propuseram a estudar a degradação de PQ através da fotocatalise. Florêncio e outros (2004) estudaram a variação de pH (4 – 9) para a degradação de concentração de PQ inicial (PQ_0) de 7,5 mg/L com concentração inicial de TiO_2 ($[\text{TiO}_2]_0$) de 200 mg/L e atestaram que sob meio alcalino, a degradação do PQ ocorreu em 30 minutos de reação, com lâmpada UV de alta intensidade (111 lx).

Diversos estudos empregaram dispersão de ar para favorecer a fotocatalise com TiO_2 . Moctezuma e outros (1999) identificaram que o PQ é lentamente degradado por fotólise direta em presença de oxigênio dissolvido ($\text{PQ}_0 = 20$ e 40 mg/L; pH_0 6,6). A partir da adição de TiO_2 (200 mg/L) a pH alcalino, todas as espécies foram oxidadas em apenas 3 horas de reação.

Kang (2002) realizou um revestimento triplo de TiO_2 , obtido pelo método hidrotermal, nas lâmpadas UV com fluxo de 500 mL ar/min e assim obteve cerca de 100% de degradação de $\text{PQ}_0=1.000$ mg/L após cerca de 15 horas de experimento.

Diferentes intensidades de luz UV (4, 8, 12, 24 e 36 W/m^2) foram avaliadas por Lee e outros (2003) para remoção de $\text{PQ}_0=100$ mg/L com $[\text{TiO}_2]=100$ mg/L e fluxo de ar=1000 mL/min e concluíram que a maior intensidade de luz diminui o tempo necessário para a degradação. De modo que os tempos necessários para remoção de 90% de PQ foram 18, 12 e 3 h nas intensidades de luz UV de 12, 24 e 36 W/m^2 , respectivamente.

Cantavenera e colaboradores (2007) avaliaram as concentrações de $[\text{TiO}_2]= 40$ e 400 mg/L e alcançaram a mineralização quase completa do $\text{PQ}_0=20$ mg/L após cerca de 3 h de irradiação para a condição de 400 mg/L, em pH circun neutro (cerca de 5,8). A lâmpada utilizada tinha intensidade igual a 140 W/m^2 .

É possível favorecer a fotocatalise através da combinação do titânio com outros elementos. Kanchanatiop e outros (2011) doparam TiO_2 com vanádio (V) e conseguiram 70% de degradação de PQ usando o catalisador em suspensão após 4 horas de radiação com PQ_0 variando 15-50 mg/L, $[\text{TiO}_2] = 1.000$ mg/L, $\text{pH}_0= 6,5$ e lâmpada de alta pressão.

Marien e outros (2019) sintetizaram uma espuma de carvão de silício (SiC) com nanopartículas de TiO_2 P25. O método empregado foi o recobrimento por imersão e, aplicando 6 espumas com $16 \pm 1\%$ em peso de TiO_2 imobilizado, observaram remoção de 4% e 91% de carbono orgânico total (COT) para a fotólise e fotocátalise, respectivamente.

Vanchilica e outros (2021) realizaram efetivamente a impregnação de TiO_2 em diferentes sílicas e conseguiram redução de PQ, chegando à remoção máxima de 70% em 24 horas por 1,4 SBA-16/ TiO_2 . As condições foram $\text{PQ}_0 = 50$ mg/L, pH natural (6,5) e $[\text{TiO}_2] = 400$ mg/L.

Suwannar e outros doparam N em TiO_2 utilizando diferentes temperaturas de preparação. As condições foram $\text{PQ}_0 = 20$ mg/L, pH= 5,5 e $[\text{TiO}_2] = 400$ mg/L. Eles concluíram que a amostra não calcinada apresentou 61,7% de remoção após iluminação UV por 2 horas.

Pouzard e outros (2020) sintetizaram um catalisador de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ dopado com nitrogênio (N) e o aplicaram em suspensão nas concentrações 200, 400, 600 e 800 mg/L. Eles avaliaram diferentes concentrações de PQ_0 (10, 15, 20, 30 e 40 mg/L) em diferentes velocidades de agitação (200, 250 e 300 rpm). Assim, a maior eficiência de remoção de COT alcançada foi de 84,71% nas condições de $\text{PQ}_0 = 10$ mg/L, $\text{pH}_0 = 6,0$, agitação 300 rpm, 600 mg/L de catalisador, luz visível e 2 horas de tempo de reação. Os resultados também revelaram que o nanocompósito pode ser usado por até 8 ciclos.

Zangeneh e outros (2018) sintetizaram uma ferrita de cobalto com $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{B}$ e avaliaram sua eficiência de fotocátalise em soluções. Os ensaios utilizaram uma solução de PQ com 300 mg/L de Demanda Química de Oxigênio (DQO), $[\text{TiO}_2] = 1.500\text{-}3.500$ mg/L e pH=3-11. Desta forma, conseguiram 100% de remoção com 2,5 g/L de catalisador em 3,5 h.

A degradação fotocatalítica e redução de DQO obtidas foram 87,5% e 90,1% após 45 min por Khodar e outros (2019). Eles sintetizaram o catalisador $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-101}(\text{Cr})@\text{TiO}_2$ e encontraram como condições ótimas: 200 mg/L de catalisador, pH 7 e $\text{PQ}_0 = 20$ mg/L.

Phuinthian e Kajitvichy (2019) empregaram o conceito de química verde para dopar TiO_2 em *Coffea arabica L.* Eles utilizaram 600 mg/L do catalisador para degradar $\text{PQ}_0 = 5\text{-}50$ mg/L em diferentes pHs (3, 7 e 10). Também empregaram 10 mM de H_2O_2 . Dos resultados obtidos, o processo combinado de TiO_2/C com UV e H_2O_2 foi o mais eficaz, exibindo uma degradação máxima de 66,3% de 50 mg/L durante 1,5 horas no pH 10. Além disso, o

fotocatalisador sintetizado quase manteve sua eficiência após uma corrida de oito ciclos com uma perda desprezível de 7,88% na eficiência de remoção de PQ.

O Quadro 2.2 apresenta um resumo dos diversos estudos de PQ aplicando TiO_2 com as suas respectivas informações de concentração de PQ inicial, morfologia e concentração de TiO_2 , intensidade UV e as conclusões dos estudos.

Destaca-se que apesar dos diversos estudos de degradação de soluções de PQ com remoção efetiva, não foram encontrados estudos que avaliassem a remoção de PQ em amostras ambientais, objeto de estudo do presente trabalho.

Quadro 2.2: Alguns trabalhos com emprego da fotocatalise para remoção do paraquat: morfologia TiO₂ e condições.

	Concentração inicial PQ	Identificação PQ	Concentração TiO ₂	Intensidade UV	Outras condições	Morfologia TiO ₂	Remoção	Referência
1	[PQ] ₀ = 50 mg/L	Espectrofotômetro UV	8.8 × 10 ⁻⁵ g TiO ₂ /cm ₂ para polietileno e 3.1 × 10 ⁻⁵ g TiO ₂ /cm ₂ para polipropileno	6,80 kW/m ²	T = 26 °C; Fluxo=15 mL O ₂ /min	TiO ₂ suportado em polietileno ou filme de polipropileno	Completa degradação em CO ₂ , NH ₃ , HCl e pequenas quantidades de NO ₂ ⁻ /NO ₃ ⁻ com cerca de 6 h	TENNAKONE , KOTTEGODA , 1996
2	[PQ] ₀ = 10, 20 e 40 mg/L.	Espectrofotômetro UV e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	200 mg TiO ₂ /L	6 lâmpadas (λ máx=365nm , 8W)	Fluxo= 50 mL O ₂ /min	TiO ₂ em suspensão	Na presença de TiO ₂ , todas as espécies foram consumidas após três horas de reação em altos valores de pH	MOCTEZUM A et al, 1999
3	[PQ] ₀ = 1000 mg/L.	Método actinométrico de oxalato férrico de potássio	Solução 3% (em peso) revestiam as lâmpadas UV	36W/m ²	Fluxo= 500 mL ar/min	Filme de TiO ₂ (revestimento triplo) obtido a partir do método hidrotermal	Cerca de 100% do paraquat foi degradado após 15 h de reação	KANG, 2002

4	[PQ] ₀ = 100 mg/L.	Método colorimétrico a 600 nm com ditionito	100 mg TiO ₂ /L.	4, 8, 12, 24 e 36W/m ²	1000 mL ar/min	TiO ₂ em suspensão	Na presença de TiO ₂ com aspersão de ar, o tempos necessários para remoção de 90% de PQ foram 18, 12 e 3 h nas intensidades de luz UV de 12, 24 e 36W/m ² , respectivamente	LEE et al, 2003
5	[PQ] ₀ = 7.5 mg/L.	Espectrofotômetro UV-visível	• 1000 mg /L	111 lx	pH = 4, 7 e 9	TiO ₂ em suspensão	Em meio alcalino, a degradação do paraquat é quase completo após 30 min de reação.	FLORÊNCIO et al, 2004
6	[PQ] ₀ = 20 mg/L.	Espectrofotômetro UV	40 e 400 mg TiO ₂ /L. •	140W/m ²	NC	TiO ₂ em suspensão	A mineralização quase completa do paraquat foi alcançado após cerca de 3 h de irradiação usando 0,4 g/L de quantidade de catalisador em pH neutro (cerca de 5,8)	CANTAVENERA et al, 2007

7	[PQ] ₀ = 15–50 mg/L	Espectrofotômetro UV-visível	1000 mg catalisador/L.	Lâmpada de alta pressão (400W)	pH = 6.5	TiO ₂ dopado com V em suspensão	70% de degradação em 4 h	KANCHANATIP et al, 2011
8	[PQ] ₀ = 5–40 mg/L	Espectrofotômetro UV-visível e CL-EM	6 espumas onde, para cada espuma, 16 ± 1% em peso de TiO ₂ foi imobilizado	6 lâmpadas (λ máx=254nm, 8W)	NC	Espumas de SiC com nanopartículas de P25-TiO ₂ depositadas por dipcoating.	Após 3 h de reações por fotólise e fotocatalise, foram observadas 4% e 91% de remoção de COT.	MARIEN et al, 2019
9	[PQ] ₀ = 50 mg/L	Espectrofotômetro UV-visível	400 mg de catalisador /L	UV-A=53,33 W m ⁻² , UV-B=0,03 W m ⁻² e luz visível = 0,32 W m ⁻²	pH natural (6,5)	TiO ₂ suportado em sílica	As concentrações de PQ nas soluções preparadas foram reduzidas e atingiram o máximo redução de 70% em 24 h por 1,4 SBA-16/TiO ₂ .	VANCHILICA et al, 2021
10	[PQ] ₀ = 20 mg/L.	Espectrofotômetro UV-visível	1000 mg catalisador/L.	Três lâmpadas UV-A (20 W)	pH= 5,5	TiO ₂ dopado com N em solução	A amostra não calcinada apresentou 61,72% de remoção após iluminação por 120 min.	SUWANNARUANG et al, 2018

11	[PQ] ₀ = 10, 15, 20, 30 e 40 mg/L	CLAE	200, 400, 600 e 800 mg/L)	NC	Temperatura ambiente, pH ₀ = 6,0 e agitação mecânica (200, 250 e 300 rpm).	TiO ₂ /SiO ₂ /Fe ₃ O ₄ dopado com N em suspensão	Nas condições de luz visível e 180 min de tempo de reação, a eficiência de remoção de COT de 84,71% foi alcançada.	POUZARD et al, 2020
12	[PQ] ₀ = 300 mg/L (DQO)	Espectrofotômetro UV-visível	1.500 a 3.500 mg/L	Lâmpada fluorescente de 18 W (fonte de luz visível, λ > 420 nm)	DQO (300–800 mg/L) e pH (3–11)	Ferrita de cobalto TiO ₂ -SiO ₂ dopada com boro	100% de remoção com 2,5 g/L de catalisador em 3,5h	ZANGENEH et al, 2018
13	[PQ] ₀ = 10–50 mg/L	Espectrofotômetro UV-visível	100 - 500 mg/L	NC	Temperatura ambiente e pH (3-11)	α-Fe ₂ O ₃ @MIL-101(Cr)@TiO ₂ em suspensão	A degradação fotocatalítica e redução de DQO foram obtidas 87,46% e 90,09% nas condições ótimas, após 45 min usando 0,2 g L ⁻¹ de γ-Fe ₂ O ₃ @MIL-101(Cr)@TiO ₂ , pH 7 e a concentração de paraquat 20 mg/L.	KHODAR et al, 2019

14	[PQ] ₀ = 5–50 mg/L	Método colorimétrico a 600 nm com ditionito e CL-EM	600 mg/L	Lâmpada ($\lambda_{\text{máx}}=254\text{nm}$, 10W)	Temperatura ambiente, pH ₀ = (3,0; 7,0 e 10,0), 10 mM de H ₂ O ₂	TiO ₂ /C em suspensão	O TiO ₂ /C combinado com UV e H ₂ O ₂ foi o fotocatalisador mais eficaz, exibindo uma degradação máxima de 66,3% de 50 mg/L durante 90 min em pH 10.	PHUINTHIANG E KAJITVICHYANUKUL, 2019
----	-------------------------------	---	----------	--	---	----------------------------------	---	--------------------------------------

NC: Não consta

3. METODOLOGIA

Este capítulo apresenta as análises utilizadas para a caracterização da água de rio e das nanopartículas de dióxido de titânio comercial. A seguir encontra-se a metodologia de tratamento da água de rio, como apresentado no esquema da Figura 3.1, os testes foram realizados com as etapas de coagulação-floculação, filtração e fotocatalise.

Figura 3.1: Fluxograma de tratamento água de rio



Fonte: Elaboração própria

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DE RIO

As amostras de água de rio foram coletadas em junho de 2022 e agosto de 2022, em manancial localizado no estado de Minas Gerais. As amostras foram caracterizadas de acordo com os seguintes parâmetros: pH, cor verdadeira, turbidez, absorvância a 254 nm (ABS-254nm), condutividade elétrica, sólidos totais e suspensos, alcalinidade total, dureza total e ferro ferroso. Todas as análises foram conduzidas com metodologia descrita em APHA (APHA, 2017).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO DIÓXIDO DE TITÂNIO

A caracterização das nanopartículas de TiO_2 comercial foi realizada a partir da estrutura cristalina do material pela análise de difração de raio-X (DRX). O ensaio foi realizado usando difratômetro (Siemens D5000) de radiação $\text{Cu K}\alpha$ em ângulo 2θ , de 5° a 90° .

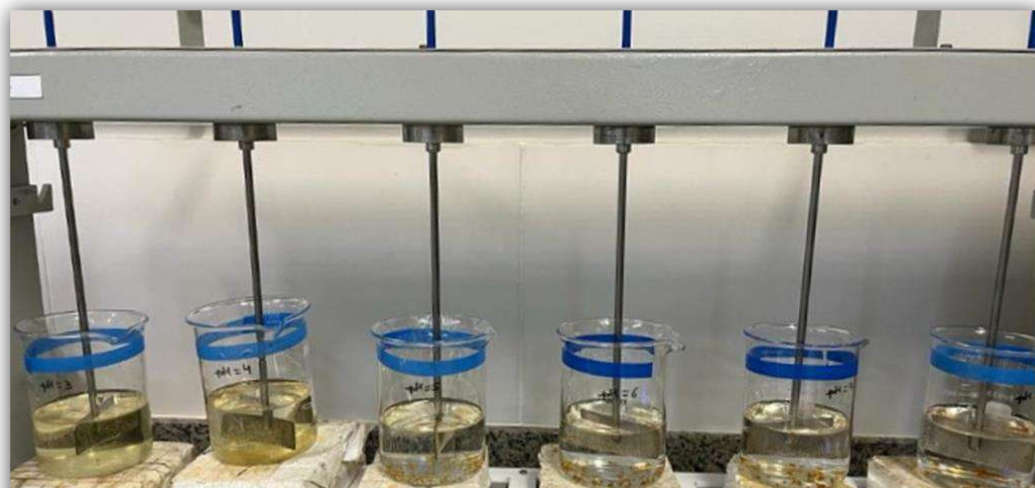
3.3 CURVA PADRÃO DE PARAQUAT (PQ)

A quantificação do PQ foi realizada em espectrofotômetro UV (Shimadzu – 1800) em $\lambda = 255 \text{ nm}$. Para verificar o efeito matriz, realizou-se a dosagem de 50 mg/L de PQ na amostra bruta.

3.4 ENSAIO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

Experimentos preliminares foram necessários a fim de reduzir a turbidez da amostra ambiental, facilitando a fotocatalise. Nesse sentido, a amostra de água de rio foi dosada com 10 mg/L de PQ para ensaio de coagulação/floculação. Os experimentos em duplicata foram realizados em jar-test, vide Figura 3.2, utilizando-se o coagulante cloreto férrico (FeCl_3) 30 mg/L por 2 minutos a 150 rpm, seguido de adição de polímero aniônico (1 mg/L) por 18 minutos a 40 rpm e tempo de decantação de 30 minutos. Foram testados diferentes pH (3,0 – 8,0) para identificação da melhor condição para remoção de turbidez. Após a decantação a amostra clarificada foi filtrada a vácuo em papel qualitativo para evitar que algum floco restante da coagulação/floculação interferisse na fotocatalise.

Figura 3.2: Ensaio de coagulação-floculação



Fonte: elaboração própria

3.5 ENSAIOS DE FOTOCATÁLISE

Os experimentos de fotocatalise foram realizados em câmara UV com 2 lâmpadas (mercúrio, 15 V) de intensidade igual a $11,4 \pm 0,2 \text{ W/m}^2$, conforme a Figura 3.3. Os experimentos, inicialmente, foram realizados em duplicata com 500 mL de amostra clarificada em béquer de 600 mL com agitação magnética, conforme disposto na Figura 3.4 a. Alíquotas foram retiradas em diferentes tempos de reação, filtradas em filtro-seringa (CA, 0,47 mm, Millipore) e analisadas em espectrofotômetro UV (Shimadzu- 1800).

Para avaliar o efeito da concentração de fotocatalisador, foram realizados ensaios variando a concentração de TiO_2 (100 – 600 mg/L). Para esses testes utilizou-se o pH = 4,0 e

tempo de reação de 3 horas. Após o término do ensaio alíquotas foram retiradas para análise de Carbono Orgânico Total (COT).

Figura 3. 3: Lâmpadas da câmara UV



Fonte: elaboração própria

Figura 3. 4: a) Ensaio de fotocatalise em reator cilíndrico b) Ensaio de fotocatalise com novo reator retangular



Fonte: elaboração própria

Em seguida, o frasco reacional foi modificado para reator retangular, conforme Figura 3.4 b, mantendo-se as condições da câmara UV, bem como os procedimentos para análise de remoção de PQ. A fim de comparar as eficiências dos dois reatores, reproduziu-se os ensaios com concentração de TiO_2 igual a 400 mg/L e pHs iguais a 4,0 e 6,0 com 3 horas de ensaio. Após isso, todos os ensaios foram conduzidos com o reator retangular.

Para o estudo do pH ótimo para a fotocatalise, novos ensaios de fotocatalise foram realizados com 500 mL de amostra clarificada no reator retangular. Nesta etapa foram avaliados diferentes pHs (4,0; 6,0 e 9,0), mantendo-se a concentração de TiO_2 igual a 400 mg/L, durante

3 horas de ensaio. A análise de remoção de PQ e COT foi conduzida da mesma forma que os testes anteriores.

Para confirmar a concentração ideal de TiO₂ para a fotocatalise no reator retangular, novos ensaios foram realizados em duplicata com 500 mL de amostra clarificada, agitação magnética, variando a concentração de TiO₂ (300, 400 e 500 mg/L). Nesses ensaios foi avaliada a remoção de PQ.

3.6 ANÁLISE DE DADOS

A remoção de paraquat (PQ) foi calculada conforme a equação 6. Os dados cinéticos foram calculados como uma reação de *pseudo*-primeira ordem, conforme a equação 7, onde C e C₀ correspondem às concentrações final e inicial do PQ, respectivamente; k à constante de velocidade aparente de *pseudo*-primeira ordem e t ao tempo de tratamento.

$$\text{Remoção de PQ (\%)} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} * 100 \quad (6)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt, \quad (7)$$

3.7 ENSAIOS DE TOXICIDADE

A remoção de toxicidade foi avaliada por meio de ensaio de toxicidade aguda em Sistema Analisador de Toxicidade Microtox® utilizando-se a bactéria marinha luminescente *Vibrio Fischeri*.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos nos ensaios realizados, bem como uma discussão sobre eles.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DE RIO

A Tabela 4.1 apresenta a caracterização das amostras de água de rio utilizada neste estudo. O rio avaliado é considerado como rio classe 2 e, com base no CONAMA 357, os resultados encontram-se dentro do limite permitido na legislação em todos os parâmetros avaliados. Os valores de turbidez, cor verdadeira, condutividade, sólidos totais e sólidos dissolvidos totais e alcalinidade total diferentes entre uma coleta e outra podem ter ocorrido devido a um perfil de chuva diferente na localidade entre os meses referidos.

Tabela 4.1: Caracterização da amostra de água de rio localizado no estado de Minas Gerais nos meses de junho e agosto de 2022

Parâmetro (unidade):	Junho de 2022	Agosto de 2022	Limite legislação
pH	6,0	6,0	6,0 a 9,0
Cor verdadeira (mg Pt/L)	14	0	75
Turbidez (UNT)	9,6	6,0	100
Abs 254 nm	0,0931	0,0988	n.a.
Condutividade (uS/cm a 20°C)	144,3	90,0	n.a.
Sólidos totais (mg/L)	180,00	43,00	n.a.
Sólidos dissolvidos totais (mg/L)	166,30	41,00	500
Alcalinidade total (mgCaCO ₃ /L)	14,5	25,7	n.a.
Dureza total (mgCaCO ₃ /L)	27,0	25,8	n.a.
Ferro ferroso (mg/L)	Abaixo do limite de detecção	Abaixo do limite de detecção	0,3

n.a.: não aplicável

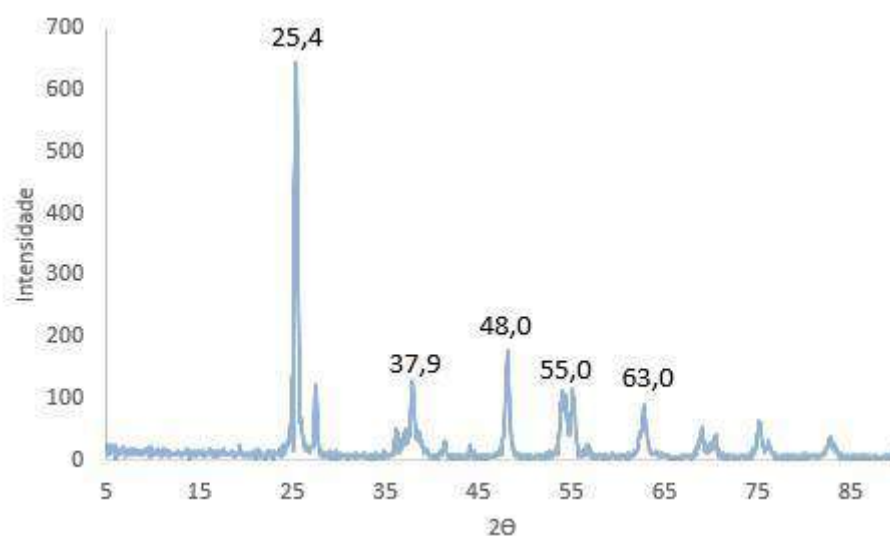
Fonte: Elaboração própria

4.2 CARACTERIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Na Figura 4.1 tem-se o resultado da caracterização por difração de raio-X do TiO₂ comercial P-25. A análise de DRX apresentou picos em 25,4°; 37,9°; 48,0°; 55,0° e 63,0°. Diversos autores relataram que a fase anatase de TiO₂ é demonstrada no padrão XRD com o pico forte em 25,5° e picos fracos em 38°, 48°, 55° e 63,2° que podem ser atribuídos a diferentes

planos de difração da fase anatase (POUZARD et al, 2020; BEHNAJADY, 2011; THAMAPHAT et al, 2008). Os picos difração em $2\theta = 25,4^\circ$, $37,9^\circ$, $48,0^\circ$, $54,9^\circ$ e $63,0^\circ$ já foram anteriormente relacionados aos planos de orientação de anatase com estrutura tetragonal (101), (112), (200), (211) e (204), respectivamente (KHODAR et al, 2019). Assim comprova a presença da fase anatase, a qual favorece a formação de radicais hidroxila, principal espécie para a degradação do PQ.

Figura 4. 1: Difratoograma das nanopartículas de TiO₂ comercial



Fonte: elaboração própria

4.3 ENSAIOS DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

A Tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de coagulação/floculação como pré-tratamento da fotocatalise.

A remoção de turbidez foi eficaz em uma ampla faixa de pH (entre 4,0 e 7,0), porém, o pH 7,0 resultou na melhor condição, com remoção da turbidez igual a 97,8%. Vale destacar que o pH próximo da neutralidade é favorável, pois dispensa o uso de reagentes ajustadores.

Tabela 4. 2: Remoção de PQ e turbidez após coagulação/floculação. $[\text{FeCl}_3]_0 = 30 \text{ mg/L}$, $[\text{polímero aniônico}]_0 = 1 \text{ mg/L}$.

Parâmetro	PQ / (mg/L)	Turbidez / (NTU)	Remoção de turbidez (%)	Remoção de PQ (%)
Condição inicial	$10,1 \pm 0,5$	$8,8 \pm 0,0$	-	-
3,0	$10,8 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,3$	75,23	0
4,0	$10,2 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,1$	94,49	0
5,0	$10,5 \pm 0,6$	$0,6 \pm 0,1$	93,41	0
6,0	$10,3 \pm 0,3$	$0,36 \pm 0,0$	95,91	0
7,0	$10,0 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,0$	97,78	0,99
8,0	$10,2 \pm 0,0$	$0,8 \pm 0,3$	90,74	0

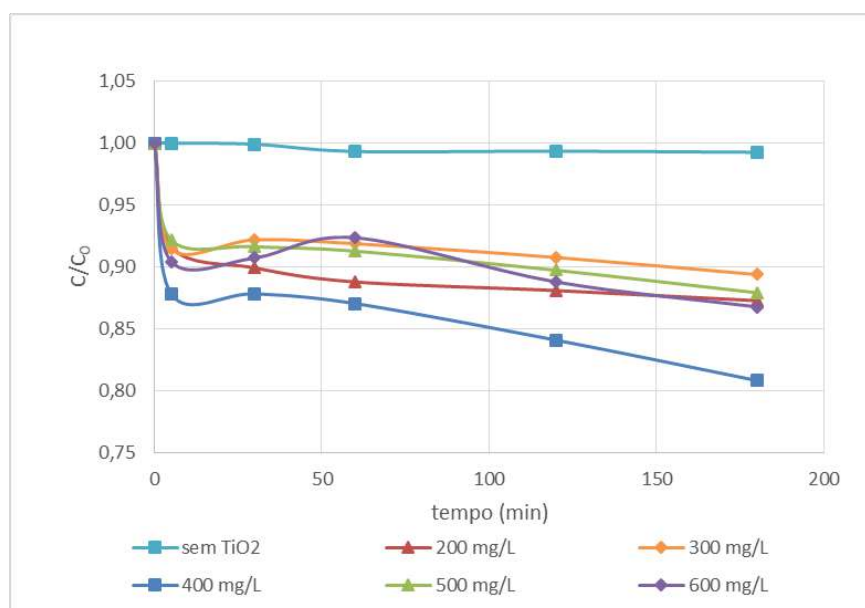
Fonte: elaboração própria

Como esperado, não foi verificada remoção significativa de PQ por coagulação/floculação nas condições utilizadas, reiterando a hipótese inicial da necessidade de tratamentos avançados para remoção de herbicidas de amostras ambientais.

4.4 FOTOCATÁLISE

A Figura 4.2 apresenta os resultados de fotocatalise para o experimento de avaliação da concentração de TiO_2 . No ensaio de fotólise, ou seja, na ausência de catalisador, não foi observada degradação de PQ. Já nos ensaios com TiO_2 pôde-se observar certa degradação de PQ, atingindo, em 3 horas, 19,20% de remoção, quando houve o emprego de 400 mg/L de TiO_2 a $\text{pH} = 4,0$. As demais concentrações apresentaram perfil de remoção semelhante.

Figura 4. 2: Remoção de PQ nas condições sem catalisador (■), 200 mg/L (▲), 300 mg/L (◆), 400 mg/L (■), 500 mg/L (▲) e 600 mg/L (◆) de TiO₂ em pH=4,0.



Fonte: elaboração própria

O baixo desempenho das concentrações 500 e 600 mg/L pode ter ocorrido devido a elevadas quantidades de TiO₂, reduzindo a incidência da luz UV para o meio reacional. Esse efeito pode ser explicado pela opacidade das partículas do catalisador, como relatado anteriormente por Gogate e Pandit (2004a).

Após a definição da concentração ideal de TiO₂, 400 mg/L, foram comparados os desempenhos de dois tipos de reatores: cilíndrico e retangular. Observou-se que o reator retangular apresentou eficiência de remoção superior ao cilíndrico em ambos os pHs avaliados, atingindo uma diferença de até 75% de remoção conforme apresentado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Comparação entre os reatores em formato cilíndrico e retangular em [TiO₂]= 400 mg/L e 3 horas de ensaio

Reator	pH (4,0)	pH (6,0)
Cilíndrico	0,10%	3,07%
Retangular	59,18%	78,46%

Fonte: elaboração própria

A Tabela 4.4 apresenta os resultados de remoção de PQ no ensaio de avaliação do pH (4,0, 6,0 e 9,0), com $[\text{TiO}_2]= 400 \text{ mg/L}$ e 3 horas de ensaio, sendo o pH inicial representado por pH_0 e o final, como pH_f . A Figura 4.3 apresenta o perfil de remoção para os ensaios em pH 4,0, 6,0 e 9,0, onde foram encontradas, respectivamente, remoções iguais a 59,2%, 78,5% e 72,2%.

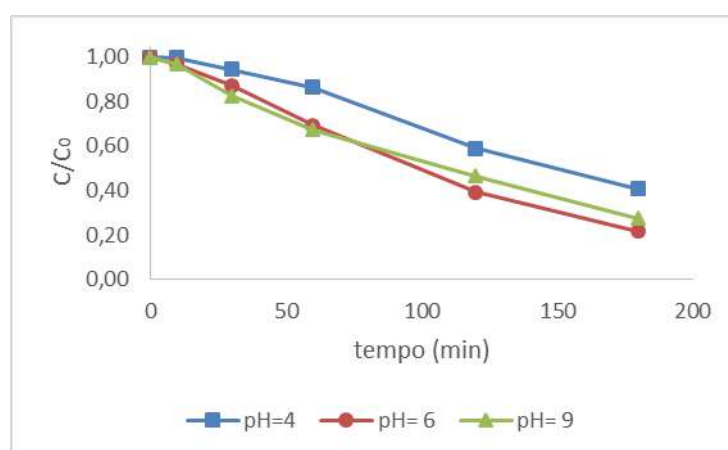
Tabela 4.4: Remoção de PQ nos pHs 4,0, 6,0 e 9,0, $[\text{TiO}_2]= 400 \text{ mg/L}$ e 3 horas de ensaio

pH_0	Remoção (%)	Desvio Padrão (%)	pH_f
4,0	59,19	0,12	6,6
6,0	78,49	0,13	6,6
9,0	72,23	1,27	7,5

Fonte: elaboração própria

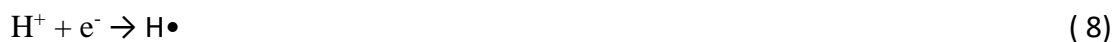
Figura 4. 3: Remoção de PQ em diferentes valores de pH 4,0 (■), 6,0 (▲) e 9,0 (●).

Condições: $[\text{TiO}_2]= 400 \text{ mg/L}$ e 3 horas de ensaio



Fonte: elaboração própria

Era esperado que em condições ácidas fosse obtido um desempenho menos favorável, pois existe no meio excesso de H^+ , de modo que ele irá interagir com os elétrons livres (e^-) formando radicais ($\text{H}\bullet$), o que acarreta na reação (9), neutralizando os radicais hidroxila.



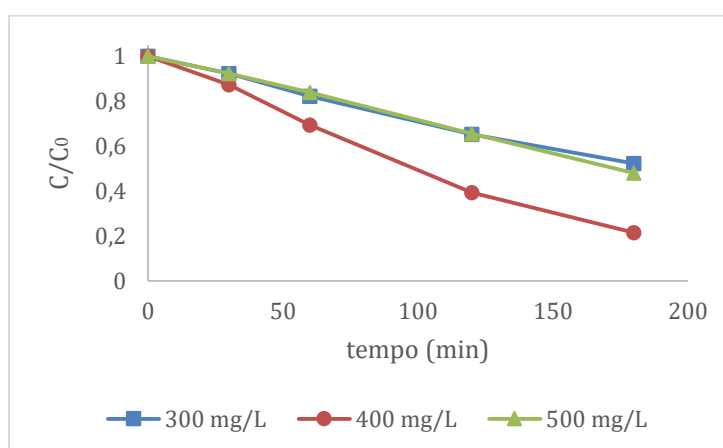
Na condição neutra, entretanto, os radicais hidroxila são produzidos e, em condições alcalinas, os radicais hidroxila podem também serem produzidos diretamente do íon hidroxila (HO^-). Embora alguns autores encontrem a condição alcalina como a de maior capacidade

catalítica, no presente estudo, o pH 6,0 foi o que obteve maior degradação, com 78,8% de remoção de PQ. O resultado está de acordo com outros estudos (MOCTEZUMA et al, 1999; CANTAVENERA et al, 2007; KANCHANIP et al, 2011, POUZARD et al, 2020). Segundo Pouzard e colaboradores (2020), ao determinar o ponto isoelétrico de um fotocatalisador e ajustar o pH da solução, a eficiência de um processo de fotocatalise pode ser melhorada, levando à redução de tempo e consumo de energia. O ponto isoelétrico do TiO_2 determinado por Zeng (2013) é igual a 6,1, o que favorece a fotocatalise em condições neutras (ZENG, 2013), corroborando os resultados obtidos neste estudo.

Em todas as condições testadas o pH final da reação foi neutro. Isto é um indicativo de que os sub-produtos da fotocatalise, como demonstra o estudo de Tennakone e Kottegoda são: nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) e ácido clorídrico (HCl), resultando em um pH final neutro (TENNAKONE e KOTTEGODA, 1996).

A Figura 4.4 apresenta os resultados do ensaio de fotocatalise para reavaliação da concentração ideal de TiO_2 para fotocatalise em reator retangular em pH = 6,0 e 3 horas de ensaio. Observa-se que, novamente, a concentração de TiO_2 de 400 mg/L foi a que resultou em uma maior remoção (78,5%), enquanto as concentrações de 300 e 500 mg/L apresentaram perfil semelhante, com remoções iguais a 47,7% e 52,0%, respectivamente.

Figura 4.4: Decaimento de Paraquat com o tempo de reação em diferentes concentrações de TiO_2 300 (■), 400 (●) e 500 (▲) mg/L. Condições: pH= 6,0 e 3 horas de ensaio

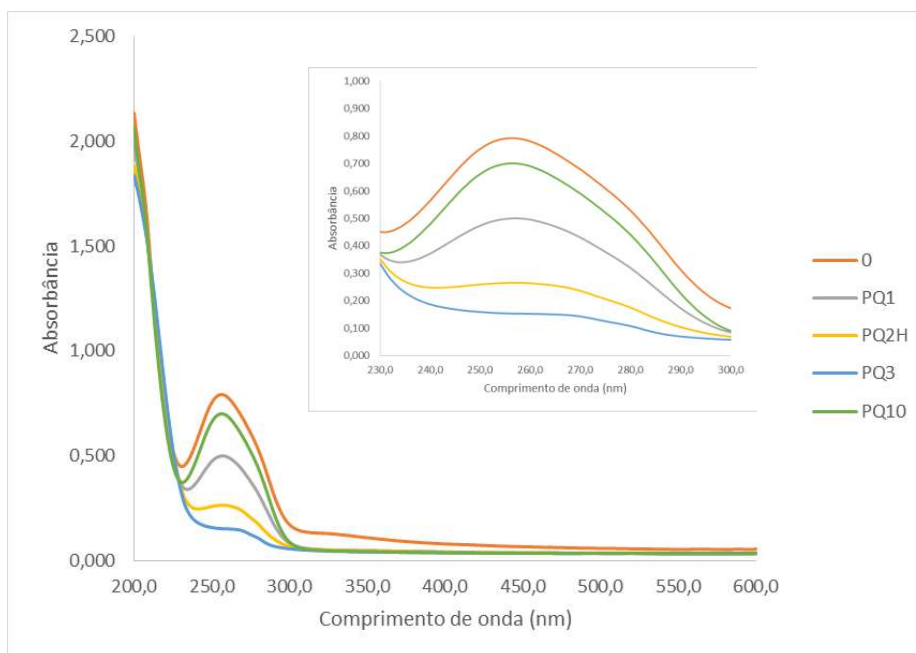


Fonte: elaboração própria

A Figura 4.5 apresenta os espectros de varredura na condição de $[\text{TiO}_2] = 400 \text{ mg/L}$, pH= 6,0 e tempo de ensaio de 3 horas e o seu recorte ampliado. Observa-se que a diminuição

do pico característico em $\lambda = 255$ nm vai ocorrendo ao longo do tempo da reação de fotocatalise. Esse ensaio resultou em 87,7% de remoção, alcançando uma concentração de PQ = 1,2 mg/L.

Figura 4. 5: Espectros de varredura da degradação de PQ com $[\text{TiO}_2] = 400$ mg/L, pH = 6,0 e tempo de 3 horas e seu recorte ampliado



Fonte: elaboração própria

A degradação do herbicida foi avaliada quanto à cinética de *pseudo*-primeira ordem. Assim, as constantes de velocidade aparentes encontradas foram de 0,307, 0,521 e 0,244/h para os pH 4,0, 6,0 e 9,0, respectivamente. Todos os valores foram maiores que o relatado na literatura de 0,032/h (LEE et al, 2003). Os dados dos parâmetros cinéticos encontram-se na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Parâmetros cinéticos degradação de PQ

pH	K	R ²
4,0	0,307	0,9750
6,0	0,521	0,9902
9,0	0,244	0,9829

Fonte: elaboração própria

4.5 REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL

A Tabela 4.6 apresenta os resultados de remoção de COT nos ensaios de coagulação-floculação. Todos os pH iniciais avaliados apresentaram remoção significativa de COT, exceto

o pH 8,0. Apesar do pH 6,0 apresentar maior remoção de COT (34,6%), os melhores resultados de turbidez foram encontrados em pH 7,0, sendo este último escolhido como o parâmetro mais representativo do pré-tratamento da oxidação avançada. Assim, a remoção de 30% de COT na coagulação-floculação será a considerada para as próximas discussões. Destaca-se que esta remoção de COT não é referente ao PQ, pois não houve remoção significativa de PQ no processo de coagulação-floculação.

Tabela 4.6: Remoção de COT nos ensaios de coagulação-floculação. $[\text{FeCl}]_0 = 30 \text{ mg/L}$, $[\text{polímero aniônico}]_0 = 1 \text{ mg/L}$

pH	Remoção de COT
3,0	30,1%
4,0	31,2%
5,0	23,1%
6,0	34,6%
7,0	30,0%
8,0	0,3%

Fonte: elaboração própria

A Tabela 4.7 apresenta os resultados de remoção de COT após fotocatalise. As remoções de COT observadas para os pH 4,0, 6,0 e 9,0 foram iguais a 18,5%, 36,2% e 11,3%, respectivamente, corroborando com os resultados de remoção de PQ apresentados anteriormente. Assim, a maior eficiência de remoção de COT alcançada foi em pH 6,0, em concordância com estudos anteriores (POUZARD et al., 2020; CANTAVENERA et al., 2007). É importante ressaltar que, com os resultados de remoção de COT obtidos, confirma-se a mineralização parcial do composto orgânico PQ através dos testes foto-catalíticos. Apesar de efeitos adsorptivos que possam ocorrer na superfície do nanocatalisador, o POA se mostrou eficiente para a remoção completa deste contaminante presente em matriz ambiental de água de rio.

Tabela 4.7: Remoção de COT após ensaios de fotocatalise. Condições: [TiO₂]= 400 mg/L e 3 horas de ensaio.

pH	Remoção de COT
4,0	18,5%
6,0	36,2%
9,0	11,3%

Fonte: elaboração própria

4.6 REMOÇÃO DE ECOTOXICIDADE

A Tabela 4.8 apresenta os resultados de ecotoxicidade utilizando a análise de Microtox®, onde T é tóxico e NT é não tóxico. Todos os resultados foram negativos para a ecotoxicidade, exceto para a condição de pH = 9,0 após o término do ensaio. Segundo Pescheck et al (2022), o PQ não apresenta nenhum efeito tóxico para *Vibrio fischeri* na faixa testada de concentração (PESCHECK et al, 2022). Segundo Alba et al, o PQ apresentou EC50 (15°C, 5 min) apenas em concentração igual 780,2 mg/L (ALBA et al). Como esses valores são mais altos que a concentração empregada (10 mg/L), justifica-se a ausência de ecotoxicidade. A presença de subprodutos da desintegração do anel de piridina podem ser um indicativo para o resultado observado em pH = 9,0, entre esses subprodutos: malato, succinato, N-formilglicina, ácido picolínico, oxalato, fórmico e metilamina (TEUTLI-SEQUEIRA et al, 2020).

Tabela 4.8: Ensaios de ecotoxicidade em ensaio Microtox® utilizando *Vibrio Fischeri*. Condições da fotocatalise: [TiO₂] = 400 mg/L, pHs (4,0, 6,0 e 9,0) e 3 horas de ensaio

pH	Toxicidade inicial	Toxicidade final
4,0	NT	NT
6,0	NT	NT
9,0	NT	T

Fonte: elaboração própria

5. CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou a degradação de PQ por fotocatalise em amostra ambiental, sendo possível verificar que os tratamentos convencionais utilizados nas Estações de Tratamento de Águas, como a coagulação/floculação, tem limitações quanto à remoção de pesticidas, incluindo PQ, em água de rio, necessitando assim do uso de tecnologias avançadas. A melhor condição obtida para a coagulação/floculação foi utilizando $[\text{FeCl}_3] = 30 \text{ mg/L}$ e [polímero aniônico] = 1 mg/L em $\text{pH}=7,0$ foi obtida para a clarificação das amostras de água de rio.

A fotocatalise apresentou a maior eficiência de remoção nas condições de $[\text{TiO}_2] = 400 \text{ mg/L}$, $\text{pH}= 6,0$ e tempo de ensaio = 3 horas com 78,5% de remoção de PQ e 36,2% de mineralização, com reator retangular. A degradação fotocatalítica pôde ser ajustada por um modelo de *pseudo*-primeira ordem com constante de velocidade aparente igual a 0,521/h, na melhor condição. Confirma-se, portanto, a mineralização parcial do composto orgânico PQ através dos testes foto-catalíticos. Apesar de efeitos adsortivos que possam ocorrer na superfície do nanocatalisador, o POA se mostrou eficiente para a remoção deste contaminante presente em matriz ambiental de água de rio. Os resultados de ecotoxicidade aguda de PQ foram negativos para todas as condições, exceto para a de $\text{pH} = 9,0$ após o término do ensaio, o que é indicativo da presença de subprodutos da desintegração do anel de piridina.

Aponta-se como trabalhos futuros a avaliação da viabilidade técnica e econômica da aplicação da fotocatalise após tratamento convencional. Além disso, associar o titânio a outro metal paramagnético para favorecer sua remoção ao final do tratamento e também o estudo aprofundado sobre os subprodutos da degradação de PQ.

2. REFERÊNCIAS

AFSHARNIA, Mojtaba et al. **Sono-electrocoagulation of fresh leachate from municipal solid waste; simultaneous applying of iron and copper electrodes.** Int. J. Electrochem. Sci, v. 13, n. 1, p. 472-484, 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **P01 Paraquate - Monografia Excluída.** Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-excluidas/p01-paraquate-monografia-excluida.pdf/view>> Acesso em 09 de julho de 2023

AKASH, S. et al. **Pesticide pollutants in the environment**—A critical review on remediation techniques, mechanism and toxicological impact. Chemosphere, v. 301, p. 134754, 2022.

ALVES, Bruno da Silva Gonçalves. **Análise das variáveis do processo de coagulação-floculação para clarificação de água superficial.** Defesa de mestrado ao PEQ - UFRJ. Rio de Janeiro, 2019. Disponível em: <http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/dissertacoes-de-mestrado/2019/584--146/file>. Acesso em 03 de agosto de 2023.

AMETA, Suresh C.; AMETA, Rakshit (Ed.). **Advanced oxidation processes for wastewater treatment: emerging green chemical technology.** Academic press, 2018.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION et al. **APHA standard methods for the examination of water and wastewater. Standard methods for the examination of water & wastewater.** Washington, DC: American Public Health Association, 2005.

ARAGÃO, Adalberto; CONTINI, Elisio. **O agro no Brasil e no Mundo: uma síntese do período de 2000 a 2020.** Embrapa SIRE, 2021.

BEHNAJADY, Mohammad A. et al. **Sol-gel low-temperature synthesis of stable anatase-type TiO₂ nanoparticles under different conditions and its photocatalytic activity.** Photochemistry and Photobiology, v. 87, n. 5, p. 1002-1008, 2011.

BRASIL. **Lei Nº 7802, de 11 de julho de 1989.** Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Brasília, DF: Diário Oficial da União, 1989.

BRITO, Núbia Natália de; SILVA, Victor Borges Marinho. **Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental.** Revista Eletrônica de Engenharia Civil; v. 3, n. 1, p. 36-47, 2012. DOI: <https://doi.org/10.5216/reec.v3i1.17000>.

CAMPOS, José Roberto; REALI, Marco Antonio P.; DANIEL, Luiz Antonio. **Conceitos gerais sobre técnicas de tratamento de águas de abastecimento, esgotos sanitários e desinfecção.** 2005.

CANTAVENERA, Maria Jlenia et al. **Photocatalytic degradation of paraquat and genotoxicity of its intermediate products.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 185, n. 2-3, p. 277-282, 2007.

CHAGAS, Crystofelly Câmara das. **Processos oxidativos avançado: revisão dos POAs aplicados ao tratamento de efluentes.** Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, para obtenção do título de Engenheiro Químico. Natal, 2022.

CHAVES, Karina Oliveira. **Desenvolvimento e aplicação de sistema de floco-flotação por ar dissolvido para tratamento da água de lavagem do filtro da ETA Gavião.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

CHAN, B. S. H. et al. **The renal excretory mechanisms and the role of organic cations in modulating the renal handling of paraquat.** *Pharmacology & therapeutics*, v. 79, n. 3, p. 193-203, 1998.

CHATTERJEE, Debabrata; DASGUPTA, Shimanti. **Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants.** *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 6, n. 2-3, p. 186-205, 2005.

CHEN, Dongjie et al. **Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review.** *Journal of Cleaner Production*, v. 268, p. 121725, 2020.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 357.** Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=2747>> Acesso em 09 de julho de 2023

DEHGHAN, Samaneh et al. **US-assisted catalytic degradation of paraquat using ZnO/Fe₃O₄ recoverable composite: Performance, toxicity bioassay test and degradation mechanism.** *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, v. 20, n. 2, p. 799-811, 2022.

DE SOUZA, Laurindo Pereira et al. **Características epidemiológicas e clínicas de vítimas intoxicadas pelo herbicida Paraquat no cone sul da Amazônia Legal-Brasil: Intoxicação pelo herbicida Paraquat.** *InterAmerican Journal of Medicine and Health*, v. 4, 2021.

DE SOUZA, Vinicius Alexandre Sikora; DOS SANTOS, Carlos Eduardo; DA FONSECA, Fabiana Valéria. **Potencial da eficiência do carvão ativado em pó no tratamento de água para a retirada do pesticida paraquat.** XXI Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. Brasília, 2015

DI BERNARDO, Luis; DANTAS, Ângela Di Bernardo. **Métodos e técnicas de tratamento de água.** 2. ed. São Carlos: RiMa, 2005. v.1 e 2.

DI BERNARDO, Luiz., **Métodos e técnicas de tratamento de água.** ABES, v.1, Rio de Janeiro, 1993

DOS SANTOS, Gabriel Rosa. **Estudo de Clarificação de Água de Abastecimento Público e Otimização da Estação de Tratamento de Água.** 2011. Tese de Mestrado. Rio de Janeiro, 2011

ESPLUGAS, Santiago et al. **Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation.** *Water research*, v. 36, n. 4, p. 1034-1042, 2002.

FARAH, A. et al. **Interaction study of paraquat and silver electrode using electrochemical impedance spectroscopy:** Application in milk and tomato samples. *Food Control*, v. 47, p. 679-685, 2015.

FERREIRA DE JESUS, Maria Fernanda. **Processos oxidativos avançados:** uma breve revisão. Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de bacharel em Química. São Carlos, 2021.

FERREIRA, E. J. B., **Avaliação dos Processos de Sedimentação e Flotação no Tratamento de Águas do Mar.** Dissertação de Mestrado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2003

FLORÊNCIO, M. Helena et al. **Photodegradation of Diquat and Paraquat in aqueous solutions by titanium dioxide:** evolution of degradation reactions and characterisation of intermediates. *Chemosphere*, v. 55, p. 345–355, 2004.

FURLAN, Franciele Regina et al. **Avaliação da Eficiência do Processo de Coagulação-Floculação e Adsorção no Tratamento de Efluentes Têxteis.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2008.

GIMENEZ, Jaime et al. **Advanced oxidation processes at laboratory scale:** environmental and economic impacts. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, v. 3, p. 3188–3196, 2015.

GOGATE, Parag R.; PANDIT, Aniruddha B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment I:** oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in environmental research*, v. 8, n. 3-4, p. 501-551, 2004.

HESS, Sonia Corina; NODARI, Rubens O. **Agrotóxicos no Brasil:** Panorama dos produtos aprovados entre 2019 e 2022. *AMBIENTES EM MOVIMENTO*, v. 2, n. 2, 2022.

HODGSON, J. W.; BASHE, W. J.; EICHELBERGER, James W. **Method 549.2: determination of diquat and paraquat in drinking water by liquid-solid extraction and high performance liquid chromatography with ultraviolet detection.** United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Exposure Research Laboratory, 1997.

HORN, Themis Kerber; MESQUITA, Marilise Oliveira; LOUREGA, Rogerio Vescia. **O uso dos herbicidas no Brasil: estudo comparativo com a União Europeia.** Simpósio sobre Sistemas Sustentáveis (6.: 2021:[On-line]). Anais: volume 1: artigos publicados como resumos. Toledo, PR: GFM, 2021., 2021.

HUA, Guanghui; RECKHOW, David A. **Characterization of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicity and molecular size.** *Environmental science & technology*, v. 41, n. 9, p. 3309-3315, 2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. IBGE, c2021. **LSPA: Levantamento Sistemático da Produção Agrícola.** Disponível em: <<https://www.agricultura.rs.gov.br/upload/arquivos/202104/08113802-lspa-pesquisa-mensal-de-previsao-e-acompanhamento-fevereiro-2021.pdf>>. Acesso em 24 de julho de 2023.

JANG, Hee Dong; KIM, Seong-Kil; KIM, Seung-Jin. **Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties.** Journal of Nanoparticle Research, v. 3, p. 141-147, 2001.

KANCHANATIP, Ekkachai et al. **Degradation of paraquat under visible light over fullerene modified V-TiO₂.** Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, v. 103, n. 1, p. 227-237, 2011.

KANG, Misook. **Preparation of TiO₂ photocatalyst film and its catalytic performance for 1, 1'-dimethyl-4, 4'-bipyridium dichloride decomposition.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 37, n. 3, p. 187-196, 2002.

KAWAMURA, S. **Optimization of basic water-treatment processes design and operation: Coagulation and flocculation.** Aqua, v. 45, n. 1, p. 35-47, 1996.

KHODKAR, A. et al. **A designed experimental approach for photocatalytic degradation of paraquat using α -Fe₂O₃@ MIL-101(Cr)@ TiO₂ based on metal-organic framework.** International Journal of Environmental Science and Technology, v. 16, p. 5741-5756, 2019.

LEE, Joon-Chul et al. **Removal of paraquat in aqueous suspension of TiO₂ in an immersed UV photoreactor.** Korean Journal of Chemical Engineering, v. 20, p. 862-868, 2003.

LICSKÓ, Istvan. **Realistic coagulation mechanisms in the use of aluminium and iron (III) salts.** Water Science Technology, v. 40, n. 4-5, p. 103-111, 1997

MARIEN, Cédric BD et al. **Kinetics and mechanism of Paraquat's degradation: UV-C photolysis vs UV-C photocatalysis with TiO₂/SiC foams.** Journal of hazardous materials, v. 370, p. 164-171, 2019.

MASTERS, Gilbert M.; ELA, Wendell P.; PARRA, Yolanda Díaz. **Introducción a la ingeniería medioambiental.** Pearson educación, 2008.

MEYER, Sheila T., **O uso de cloro na desinfecção de água, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública.** Caderno Saúde Publica, Rio de Janeiro, n. 10, v.1:99-110, 1994.

MOCTEZUMA E, LEVYA E, MONREAL E, VILLEGAS N, INFANTE D. **Photocatalytic degradation of the herbicide "paraquat".** Chemosphere. v. 39, p. 511-517, 1999.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais.** 1º edição. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2017. 282 p.

NASIKHUDIN et al. **Study on photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticle in various pH condition.** In: Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2018. p. 012069.

PAVANELLI, Gerson. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada.** São Carlos, SP. 233p. (Dissertação Mestrado) – Universidade de São Paulo, 2001. Disponível em <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-21012003-084719/en.php>>. Acesso em 21 de julho de 2023.

PHUINTHIANG, Patcharaporn; KAJITVICHYANUKUL, Puangrat. **Degradation of paraquat from contaminated water using green TiO₂ nanoparticles synthesized from Coffea arabica L. in photocatalytic process.** Water Science and Technology, v. 79, n. 5, p. 905-910, 2019.

PIGNATELLO, Joseph; OLIVEROS, Esther; MACKAY, Allison. **Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry.** Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 36, p. 1-84, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>.

POURZAD, Ahmadreza et al. **Efficient visible light-induced photocatalytic removal of paraquat using N-doped TiO₂@ SiO₂@ Fe₃O₄ nanocomposite.** Journal of Molecular Liquids, v. 299, p. 112167, 2020.

PROSAB. **Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano.** Valter Lucio de Pádua (coordenador). Rio de Janeiro: ABES, 2009.

RANGEL, Cássia de Fátima; ROSA, Ana Cristina Simões; SARCINELLI, Paula de Novaes. **Uso de agrotóxicos e suas implicações na exposição ocupacional e contaminação ambiental.** Cad. saúde colet.,(Rio J.), 2011.

RICHTER, Carlos A. **ÁGUA – Métodos e Tecnologia de Tratamento.** São Paulo: Blücher, 2009. 320 p.

ROZINO, Livia de Oliveira. **Interferentes endócrinos em corpos d'água continentais brasileiros: uma revisão sobre abordagens ecotoxicológicas.** Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Ciências Biológicas pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2022.

SAIED, Esraa Ahmed; FADHEL, Mazin Nazar. **Investigation of contamination with the herbicide Paraquat in agricultural lands on the left side of Mosul city.** Mosul University, 2022.

SANTANA, Claudia Ramos et al. **Tratamento da água produzida: a flotação é um processo viável?** Trabalho Técnico publicado nos Anais da Rio Oil & Gas Expo and Conference 2008. Universidade Federal de Sergipe (UFS). 2008.

SANTOS Monica SF, ALVES A, MADEIRA, Luis M. **Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent.** Chem. Eng. J, v. 175, p. 279–290, 2011.

SILVA, M. R. A et al. **Estudo da aplicação do processo Foto-Fenton na degradação de efluentes de indústria de tintas.** Eclética Química, v.29, n.2, p. 19-26, 2004.

SOUZA, Djenaine de; MACHADO, Sergio AS. **Estudo eletroanalítico do herbicida paraquat em soluções aquosas por voltametria de onda quadrada utilizando ultramicroeletrodos.** Química Nova, v. 26, p. 644-647, 2003.

SUWANNARUANG, Totsaporn et al. **Influence of nitrogen content levels on structural properties and photocatalytic activities of nanorice-like N-doped TiO₂ with various calcination temperatures.** Materials Research Bulletin, v. 105, p. 265-276, 2018.

TESSELE, F.; ROSA, J. J.; SOUZA, M. L.; RUBIO, J. Avanços da Flotação no tratamento de águas e efluentes. Parte II: Aplicações. Saneamento Ambiental, v.115, n.8., 2005.

TEUTLI-SEQUEIRA, A et al. **Solar Photo-assisted degradation of bipyridinium herbicides at circumneutral pH: A life cycle assessment approach.** Processes, v. 8, n. 9, p. 1117, 2020.

THAMAPHAT, Kheamrutai, LIMSUWAN, Pichet, NGOTAWORNCHAI, Boonlaer. **Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM.** Agriculture and Natural Resources, v. 42, n. 5, p. 357-361, 2008.

VANICHVATTANADECHA, Chutima et al. **Ordered mesoporous silica (SBA-16) supporting titania (TiO₂) nanoparticles for photodegradation of paraquat (PQ) herbicide.** Journal of Porous Materials, v. 28, p. 1137-1153, 2021.

VON SPERLING, Marcos. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 2.ed. v.1. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

WANG, Yei -Shung et al. **Dissipation of 2, 4-D glyphosate and paraquat in river water.** Water, air, and soil pollution, v. 72, p. 1-7, 1994.

TENNAKONE, K.; KOTTEGODA, I. R. M. **Photocatalytic mineralization of paraquat dissolved in water by TiO₂ supported on polythene and polypropylene films.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 93, n. 1, p. 79-81, 1996.

TOBALDI, David Maria et al. **Fully quantitative X-ray characterisation of Evonik Aeroxide TiO₂ P25®.** Materials Letters, v. 122, p. 345-347, 2014.

ZANGENEH, Hadis et al. **Photomineralization of recalcitrant wastewaters by a novel magnetically recyclable boron doped-TiO₂-SiO₂ cobalt ferrite nanocomposite as a visible-driven heterogeneous photocatalyst.** Journal of environmental chemical engineering, v. 6, n. 5, p. 6370-6381, 2018.

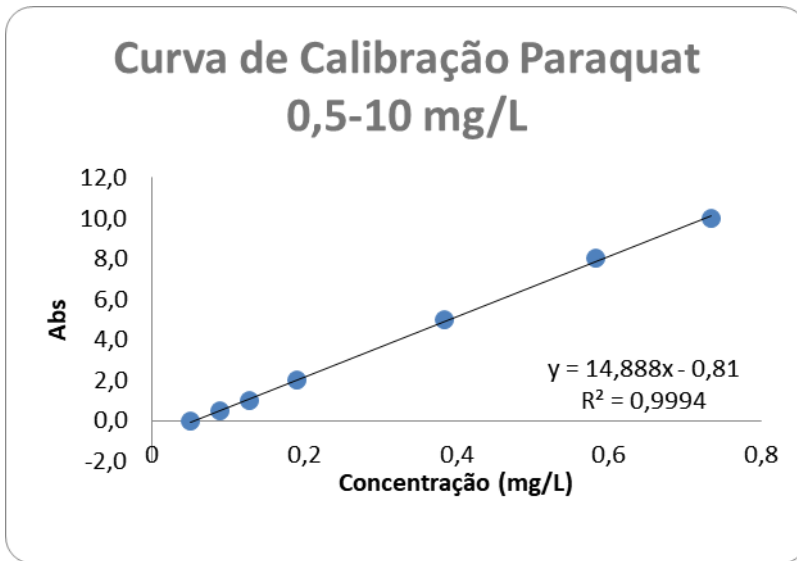
ZENG, Min. **Influence of TiO₂ surface properties on water pollution treatment and photocatalytic activity.** Bulletin of the Korean Chemical Society, v. 34, n. 3, p. 953-956, 2013.

ZOUHRI, N. et al. **Effectiveness of treatment of water surface with ferric chloride and aluminium sulphate.** Review of Catalysts, v. 2, n. 1, p. 1-13, 2015.

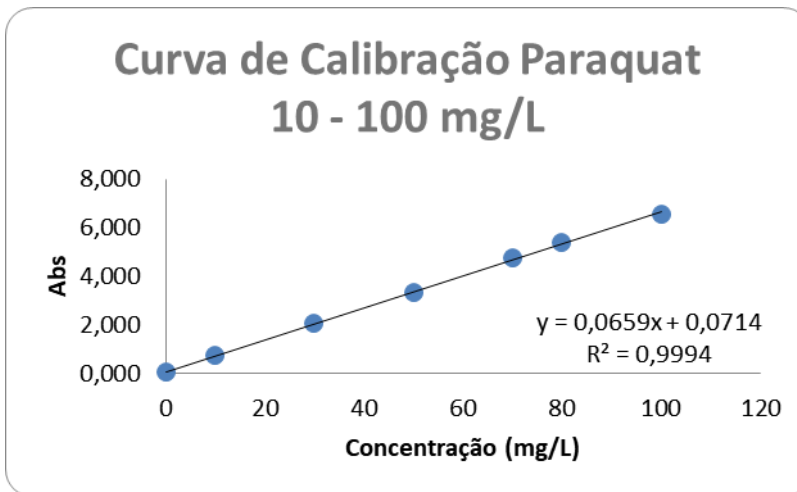
APÊNDICE A – Título do apêndice

Curva padrão de PQ

Faixa baixa



Faixa alta



ANEXO A – Título do anexo

O presente trabalho foi apresentado na 12ª SIAC, Semana de Integração Acadêmica Científica, recebendo menção honrosa.

O presente trabalho também foi exposto na 8ª edição da *Nanotech France 2023 International Conference and Exhibition*.