

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - ICET
BACHAREL EM QUÍMICA INDUSTRIAL

APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE UTILIZANDO ELETRODOS DE NANOPOROS DE
TiO₂ COMO FOTOCATALISADOR SOB LUZ UV PARA O TRATAMENTO DA ÁGUA
CONTAMINADA COM PESTICIDA

ALDO PIRES DE OLIVEIRA JÚNIOR

ITACOATIARA - AM
2023

ALDO PIRES DE OLIVEIRA JÚNIOR

APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE UTILIZANDO ELETRODOS DE NANOPOROS DE
TiO₂ COMO FOTOCATALISADOR SOB LUZ UV PARA O TRATAMENTO DA ÁGUA
CONTAMINADA COM PESTICIDA

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia, vinculado à Universidade Federal do Amazonas como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

ORIENTADOR: PROF. DR. WANDERSON GONÇALVES TRINDADE

ITACOATIARA - AM
2023

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Oliveira Júnior, Aldo Pires de
O48a Aplicação da fotocatalise utilizando eletrodos de nanoporos de dióxido de titânio como fotocatalisador sob luz UV para tratamento da água contaminada com pesticida / Aldo Pires de Oliveira Júnior . 2023
37 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Wanderson Gonçalves Trindade
Coorientadora: Fabiana Maria Monteiro Paschoal
TCC de Graduação (Química Industrial) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Fotocatálise. 2. imidacloprid. 3. nanoporo. 4. dióxido de titânio.
I. Trindade, Wanderson Gonçalves. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

AGRADECIMENTOS

A Deus, a oportunidade da vida e a minha família, em especial à Iara Bruce Tenório, minha mãe, Aldo Pires de Oliveira, meu pai. Ambos apoiaram essa minha chance na universidade, de tal forma que utilizaram todos os recursos disponíveis para garantir minha vinda para Itacoatiara. Por toda palavra de carinho que sustentou-me nessa caminhada e com isso pude chegar ao momento final dessa jornada.

Palavras de agradecimento aos amigos que fiz durante a graduação, Maria Aparecida, Ricardo Torres, Kallís Sannara, Isabel Macedo, Shirley Dias, Marco Antônio e Lucas Silva. onde passamos por frustrações, alegrias e noites maldormidas. Colocando em destaque, meu primo, Matheus Ada Oliveira dos Santos, ingressamos no mesmo ano na faculdade, desde então desenvolveu-se toda uma parceria que foi de grande importância para esse momento.

Agradeço a minha colega de laboratório, Evelyn Serrão, que sempre esteve à disposição para ajudar e compartilhar conhecimento. Igualmente aos professores que foram essenciais para minha formação, em destaque ao meu orientador Wanderson Goncalves Trindade, co-orientadora Fabiana Maria Monteiro Paschoal e a professora Cristiane Vizioli de Castro Ghizoni por sua ajuda durante os testes de toxicidade em conjunto com sua aluna Glenda Marques.

Por fim, agradeço a Universidade Federal do Amazonas - UFAM e ao Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia - ICET, pela oportunidade que tive, pela estrutura de ensino e auxílios estudantis que foram imprescindíveis para que eu concluísse o curso.

RESUMO

Dentre os diversos tipos de agrotóxicos, uma classe que vem ganhando destaque é a dos neonicotinóides, que atua como agonista seletivo de receptores nicotínicos de acetilcolina em insetos, com consequente hiperatividade nervosa e colapso do sistema nervoso. Apesar de melhorarem a produção agrícola, os agrotóxicos proporcionam impactos diretos à saúde humana e ao meio ambiente. Nesse contexto, este trabalho investigou o tratamento com fotocatalise heterogênea utilizando nanotubos de TiO_2 como fotocatalisadores com o intuito de verificar a eficiência desse material na oxidação do pesticida Imidacloprid e na redução dos produtos gerados no meio reacional, uma vez que este processo tem se destacado pela sua elevada capacidade destrutiva de moléculas orgânicas. Concomitantemente, ensaios ecotoxicológicos com organismos-modelo foram realizados para indicarem se o tratamento resultou na redução da toxicidade do composto, em conjunto com análise de UV-Vis. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é estudar a eficiência dos fotocatalisadores nanoporosos de TiO_2 na degradação fotocatalítica do inseticida Imidacloprid. Os espectros UV-vis conseguiram demonstrar o comprimento de onda que indica a presença do pesticida, que no caso é de 280 nm, onde durante o tempo de tratamento que variou de 0-180 minutos distribuído em 10 tempos. Observou-se também as taxas de degradação durante o processo, cujo resultados variou nos tempos iniciais de 67 a 77% e nos finais de 96 a 99%. Outro ponto importante foi a cinética de degradação determinada que apresentou linearidade aceitável de aproximadamente 0,98 e a porcentagem dos teste de toxicidade durante o tratamento que atingiu resultados superiores de 80% de sobrevivência dos náuplios. Portanto, os resultados alcançados demonstram que a técnica da fotocatalise com o eletrodo de TiO_2 é eficiente na degradação do pesticida Imidacloprid.

Palavras-chaves: Fotocatalise, imidacloprid, nanoporo e dióxido de titânio.

ABSTRACT

Among the different types of pesticides, one class that has gained prominence is neonicotinoids, which act as a selective agonist of nicotinic acetylcholine receptors in insects, with consequent nervous hyperactivity and nervous system collapse. Despite improving agricultural production, pesticides have direct impacts on human health and the environment. In this context, this work investigated the treatment with heterogeneous photocatalysis using TiO₂ nanotubes as photocatalysts with the aim of verifying the efficiency of this material in oxidizing the pesticide Imidacloprid and reducing the products generated in the reaction medium, since this process has stood out for its high destructive capacity for organic molecules. At the same time, ecotoxicological tests with model organisms were carried out to indicate whether the treatment resulted in a reduction in the toxicity of the compound, together with UV-Vis analysis. Therefore, the objective of this work is to study the efficiency of nanoporous TiO₂ photocatalysts in the photocatalytic degradation of the insecticide Imidacloprid. The UV-vis spectra were able to demonstrate the wavelength that indicates the presence of the pesticide, which in this case is 280 nm, where during the treatment time it varied from 0-180 minutes distributed over 10 times. Degradation rates during the process were also observed, the results of which varied at the initial times from 67 to 77% and at the end from 96 to 99%. Another important point was the degradation kinetics determined, which presented acceptable linearity of approximately 0.98 and the percentage of toxicity tests during treatment that achieved results greater than 80% of nauplii survival. Therefore, the results achieved demonstrate that the photocatalysis technique with the TiO₂ electrode is efficient in the degradation of the pesticide Imidacloprid.

Keywords: Photocatalysis, imidacloprid, nanopore and titanium dioxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do Imidacloprid.....	13
Figura 2 - <i>Artemia Salina</i>	19
Figura 3 - (a) Placa de titânio após desbaste das lixas, (b) processo sol-gel e (c) imersão do substrato na suspensão do semicondutor.....	22
Figura 4 - Voltametria linear: atividade do eletrodo de Ti/TiO ₂ nanoporo, na presença e ausência de radiação (em Na ₂ SO ₄ vs Ag/AgCl).....	23
Figura 5 - Fotólise nos espectros de absorção na região UV-Vis da solução de 50 ppm de Imidacloprid.....	24
Figura 6 - Fotólise nos espectros de absorção na região UV-Vis da solução de 25 ppm de Imidacloprid.....	25
Figura 7 - Fotocatálise nos espectros de absorção na região UV-Vis da solução de 50 ppm de Imidacloprid.....	26
Figura 8 - Fotocatálise nos espectros de absorção na região UV-Vis da solução de 25 ppm de Imidacloprid.....	26
Figura 9 - Taxas de remoção da banda em 270 nm, no intervalo entre 0-180 minutos dos testes de fotocatalise e fotólise utilizando Ti/TiO ₂ nanoporoso.....	27
Figura 10 - Teste de ecotoxicidade com amostras da fotocatalise 50 ppm de Imidacloprid...30	30
Figura 11 - Teste de ecotoxicidade com amostras da fotocatalise 25 ppm de Imidacloprid....30	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Cinética de degradação e R^2 de fotocatalise do Imidacloprid em 270 nm.....	28
---	----

LISTA DE SIGLAS

Ag/AgCl - Prata/Cloreto de Prata.

DL - Diluição.

ETA - Estação de tratamento de água.

Kg - Quilograma.

Mg - Miligrama.

MW - Megawatt (um milhão de watts).

Na₂SO₄ - Sulfato de Sódio.

Nm - Nanômetro (unidade de comprimento).

Ppm - Partes por milhão.

pH - Potencial hidrogeniônico.

POAs - Processos oxidativos avançados.

TiOH - Hidróxido de titânio.

TiO₂ - Dióxido de titânio.

UV-vis - Ultravioleta-visível.

V - Volt (unidade de potência elétrica).

W - Watt (unidade de potência elétrica).

ZnO - Óxido de zinco.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1 Fotocatálise	12
2.2 Imidacloprid	13
2.3 Dióxido de titânio	14
2.4 Parâmetros da fotocatálise	14
2.4.1 Concentração do substrato	14
2.4.2 Fotorreatores	15
2.4.3 Concentração do fotocatalisador	16
2.4.4 Efeitos da fonte luminosa	17
2.4.5 Efeito da temperatura	18
2.4.6 Efeito do pH	18
2.4.7 Efeito da matriz	18
2.5 Ensaio ecotoxicológico	19
3. OBJETIVOS	20
3.1 Objetivos gerais	20
3.2 Objetivos específicos	20
4. METODOLOGIA	20
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
6. CONCLUSÃO	31
7. REFERÊNCIAS	33

1. INTRODUÇÃO

O impacto das atividades agrícolas, no que diz respeito à qualidade da água e do solo, tem despertado o interesse de pesquisadores no mundo inteiro. Práticas como fertilização, irrigação e aplicação de pesticidas são fontes com potencial para a introdução e o acúmulo de metais pesados e outros elementos em solos cultiváveis e água potável (Di Martos, 2014).

Devido à exposição de um grande número de pessoas a esses produtos, seja nas fábricas de pesticidas, nas suas proximidades, na aplicação destes na agricultura ou até mesmo no consumo de alimentos contaminados, os pesticidas têm se tornado um importante problema de saúde pública, que merece bastante atenção (Rigotto *et al.*, 2014).

O uso indiscriminado desses produtos é um dos principais causadores de contaminação de águas superficiais e subterrâneas devido a ação das chuvas e de irrigação, que fazem com que haja escoamento dos produtos aplicados nas plantações ou no solo fazendo com que estes cheguem aos reservatórios de água (Garcia & Rollemberg, 2007).

A necessidade do desenvolvimento de metodologias para tratamento de água capazes de eliminar substâncias nocivas ao meio ambiente, tem sido um fator de grande interesse no campo da química analítica, pois mesmo contaminações em nível de traço podem ser perigosas para espécies que bioacumulam no ambiente e até mesmo em organismos vivos, como os metais pesados (Oliveira, 2008).

Segundo a Empresa de Saneamento de Mato Grosso do Sul (Sanesul, 2021), técnicas para tratamento de água para consumo humano estão relacionadas com a utilização de Estação de Tratamento de Água (ETA). Onde esse tipo de tratamento ocorre através de etapas, como: Coagulação: quando a água na sua forma natural (bruta) entra na ETA, ela recebe, nos tanques, uma determinada quantidade de sulfato de alumínio. Esta substância serve para aglomerar (juntar) partículas sólidas que se encontram na água como, por exemplo, a argila. Floculação em tanques de concreto com a água em movimento, as partículas sólidas se aglutinam em flocos maiores. Decantação em outros tanques, por ação da gravidade, os flocos com as impurezas e partículas ficam depositadas no fundo dos tanques, separando-se da água. Filtração - a água passa por filtros formados por carvão, areia e pedras de diversos tamanhos. Nesta etapa, as impurezas de tamanho pequeno ficam retidas no filtro. Desinfecção é aplicado na água cloro para eliminar microorganismos causadores de doenças. Fluoretação é aplicado flúor na água para prevenir a formação de cárie dentária em crianças. Correção de pH é aplicada na água uma

certa quantidade de cal hidratada ou carbonato de sódio. Esse procedimento serve para corrigir o pH da água e preservar a rede de encanamentos de distribuição.

O único tratamento de água realizado na cidade de Itacoatiara é a cloração, entretanto, alguns agrotóxicos podem reagir com o cloro e produzir os chamados organoclorados, cuja toxicidade pode aumentar consideravelmente, inviabilizando esse tipo de tratamento de água para consumo humano.

Comparadas com as técnicas conhecidas de tratamento químico, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm as vantagens de promover a oxidação em diversos compostos orgânicos até a completa mineralização, independente da faixa de concentração, promover uma transformação química e possuir forte poder oxidante com elevada cinética de reação (Fioreze; Santos; Schmachtenberg, 2014).

Embora as reações fotocatalíticas redox sobre superfícies semicondutoras apresentem particularidades, de um modo geral os POAs fotoquímicos utilizam a radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta e do visível para a geração de radicais capazes de degradar moléculas de interesse, dentre os materiais, o TiO_2 é ativado com $\lambda < 380 \text{ nm}$, causando a transferência de elétrons para a banda de valência da banda de condução gerando um par elétrons lacuna, com energia superior à barreira entre a banda de valência e a banda de redução do TiO_2 , que podem se recombinar diretamente ou migrar na superfície do semicondutor (Inamuddin, 2019; Fioreze; Santos; Schmachtenberg, 2014); regenerando o semicondutor (Pleskov E Gurevich, 1986). A ocorrência de lacunas fotogeradas na superfície de dióxido de titânio tem sido utilizada na degradação de compostos orgânicos devido a suas propriedades fortemente oxidantes (Hidaka, *et al.*, 1992; Zanoni, *et al.*, 2003).

O TiO_2 é o mais amplamente utilizado em estudos para a aplicação na purificação de águas, devido a suas boas características (Hidaka, *et al.*, 1992, Nogueira e Jardim, 1998;).

Dentro desse contexto, o presente projeto tem como objetivo avaliar a eficiência fotocatalítica do eletrodo nanoporoso de TiO_2 na degradação do Imidacloprid.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

● **Fotocatálise**

A fotocatalise pode ser definida como uma reação catalítica envolvendo a absorção de luz por um catalisador. Vem sendo muito utilizada para degradação de poluentes, podendo ser dividida em sistemas homogêneos ou heterogêneos para que ocorra a geração dos radicais hidroxila. Na fotocatalise homogênea, em função da geração deste radical se dar em apenas uma fase, o catalisador encontra-se dissolvido na solução (Bila e Dezotti, 2003; Antonopoulou *et al*, 2014).

Para que a fotocatalise ocorra, utiliza-se um semicondutor ativado por radiação ultravioleta (UV) ou visível (vis) com o intuito de promover a oxidação química dos contaminantes. É necessário então, um material que deve apresentar um “band-gap” adequado para absorção de luz necessária, uma superfície cineticamente ativa e custo baixo (Hisatomi, Kubota e Domen, 2014; Mackone Lewis e Gray, 2014).

A metodologia utilizada na fotocatalise heterogênea pode ser descrita em 5 etapas (Abreu, 2008):

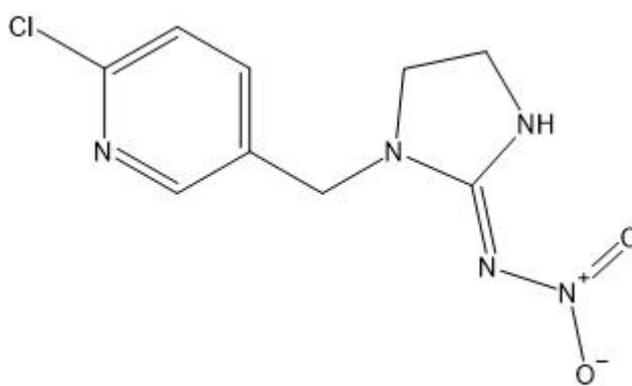
- Passagem das espécies contidas no fluido para a parte superficial do semicondutor;
- Adsorção das espécies a região superficial do semicondutor;
- Conversão química na fase adsorvida através de irradiação;
- Dessorção ao término da reação (produtos);
- Retirada dos produtos da área de interface.

Segundo Abreu (2008), a degradação de compostos orgânicos através da fotocatalise heterogênea é influenciada por alguns fatores, dentre estes se têm a quantidade de catalisador a ser utilizada, sendo que com elevadas quantias, o fenômeno da turbidez bloqueia a incidência da radiação no reator. Outro fator é a concentração dos contaminantes no início da reação, onde a velocidade de oxidação fotocatalítica sofre um aumento com a elevação da concentração do substrato, até chegar num valor crítico, a partir disso a velocidade não possui mais dependência com a concentração do contaminante no início da reação. Abreu (2008) ressalta ainda que, a incidência da radiação utilizada na ativação do semicondutor possui relação com a velocidade de degradação do contaminante, sendo que quanto mais intensa for a radiação, maior a velocidade. Porém, num determinado momento, com um grande aumento dessa radiação a velocidade torna-se constante.

- **Imidacloprid**

O Imidacloprid (Figura 1) é um inseticida classificado como neonicotinóide, empregado contra insetos herbívoros, baratas, ácaros, formigas e outros. Os neonicotinóides possuem como mecanismo de ação o antagonismo dos receptores de acetilcolina e agem nos canais dependentes de cálcio, causando paralisia e exaustão celular nos insetos (Simon-Delso *et al.*, 2015).

Figura 1 - Estrutura química do Imidacloprid.



Fonte: Adaptado de Amaral, Priscila, 2017.

O Imidacloprid age no sistema nervoso central como um agonista da acetilcolina, causando o bloqueio do sítio receptor da mesma. É moderadamente tóxico, com dl 50 de 150 mg/kg⁻¹ para ratos. Ele também apresenta alta mobilidade no solo, o que pode ser um inconveniente ambiental em áreas planas, com solos arenosos e lençol freático raso (González-Pradas *et al.*, 2002).

Em humanos, a notificação de casos por intoxicação fatal é rara, exceto em casos de ingestão intencional, em que os sintomas associados são: sonolência, febre e taquicardia; em outros casos, não foi possível identificar os sintomas visto que os pacientes foram encontrados mortos, porém o diagnóstico *post-mortem* demonstrou a presença de imidacloprid (Deepu *et al.*, 2007).

- **Dióxido de titânio (TiO₂)**

De todos os materiais desenvolvidos para aplicações fotocatalíticas, o dióxido de titânio (TiO₂) ainda é o mais promissor: devido a sua alta eficiência, relativo baixo custo em relação aos demais semicondutores, por ser quimicamente inerte e fotoestável numa ampla faixa de pH, não ser um material tóxico e não apresentar insolubilidade em água (Rahimi, Pax e Gray, 2016).

Segundo Macak et.al. (2007), o TiO₂ pode se apresentar sob três formas cristalinas, anatase, rutilo e brookita, sendo a fase anatase a que apresenta maior atividade fotocatalítica. Particularmente à fotocátalise com eletrodos nanoestruturados para o emprego na área ambiental, as nanoestruturas de TiO₂ tem apresentado excelente atividade fotocatalítica com um forte poder de oxidação, podendo ser útil na decomposição de compostos orgânicos muitas vezes refratários aos tratamentos convencionais (Luttrel *et al.*, 2014).

A preparação do TiO₂ pode ser realizada a partir de diferentes sais (sulfato, cloreto) os quais podem deixar sobre a superfície impurezas iônicas que afetam a estrutura do óxido (Soares e Climaco, 2016).

Existem ainda problemas básicos a serem resolvidos para melhorar a atividade fotocatalítica da TiO₂. Como o semicondutor TiO₂ comercial tem um alto “bandgap” (E_{gap}>3,2eV), ele é excitado somente por luz UV ($\lambda < 388$ nm) para injetar elétrons dentro da banda de condução e deixar lacunas na banda de valência, limitando assim o uso de luz solar ou visível como uma fonte de irradiação na reação fotocatalítica com a TiO₂ comercial. Pesquisas recentes mostram outras opções para produção da TiO₂, como o método sol-gel (também conhecido como método da mistura química), que produz um semicondutor com “bandgap” menor, possibilitando assim a ativação fotocatalítica com luz solar ou visível (Soares e Climaco, 2016).

- **Parâmetros Da Fotocatálise**

Concentração do substrato

Geralmente, ao se aumentar a concentração do substrato tem-se melhores eficiências de degradação deste composto. Entretanto, é relatado que em concentrações de compostos alvos maiores do que a concentração crítica ocorre um efeito negativo no processo de fotocátalise heterogênea, o qual pode ser explicado por várias razões. Uma delas é que um maior número de espécies radiculares (como os radicais hidroxila) será necessário. Todavia, a quantidade de

espécies radicalares mantêm-se constantes para a aplicação de um mesmo tempo de irradiação e intensidade da fonte luminosa, a uma mesma concentração do fotocatalisador utilizado. Desta forma, para grandes concentrações do contaminante, a quantidade gerada de radicais não é suficiente para garantir altas taxas de degradação das moléculas adsorvidas na superfície do fotocatalisador (Marson, 2018).

Outra é que o uso de altas concentrações do composto-alvo implica em uma maior adsorção na superfície do fotocatalisador, assim como de intermediários gerados durante o processo de degradação. Estas espécies adsorvidas podem apresentar uma baixa difusão da superfície do catalisador para a solução, desativando alguns sítios ativos do fotocatalisador, o que contribui para uma menor taxa de degradação do contaminante, devido à menor geração de radicais hidroxila. Porém, é de suma importância destacar que em baixas concentrações do contaminante, o número de sítios ativos não é um fator limitante para a eficiência do processo, e, nesta situação, a eficiência é diretamente proporcional a concentração do substrato, de acordo com a cinética de pseudo-primeira ordem (Marson, 2018).

Fotorreatores

Os estudos relacionados aos reatores fotoquímicos vêm sendo ampliados com o passar dos anos, pois o uso deste equipamento está voltado principalmente para a área ambiental, de grande importância nos dias atuais. Os reatores fotocatalíticos podem operar de formas variadas: com a utilização do fotocatalisador em suspensão ou imobilizado, com o modo de operação em batelada ou sistema contínuo e sua utilização em fase gasosa ou líquida. Outra disposição destes reatores é quanto ao tipo de radiação utilizada, com as opções de luz natural ou luz artificial (Soares e Climaco, 2016).

As fontes artificiais de radiação mais comuns para reatores fotoquímicos são as lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa, média e alta pressão, todas com emissão de radiação UV. Estas lâmpadas são dispostas usualmente de forma que o efluente a ser tratado receba a maior concentração de fótons possível. Para isso muitos reatores utilizam placas espelhadas refletoras, ou são construídos de forma cilíndrica e com paredes internas de material refletor. Quando a luz irradia um sistema, ela pode ser absorvida, transmitida e/ou refletida de forma especular ou difusa. A primeira lei da fotoquímica estabelece que somente a luz absorvida por uma molécula é utilizada efetivamente para produzir a ativação química da molécula. Isto implica que deve haver uma sobreposição entre a gama de comprimentos de onda de excitação que é absorvida pela matéria em seu estado inicial. Em consequência, para tal fim, o espectro

de absorção e a distribuição da energia espectral da fonte luminosa devem ser conhecidos (Frank, 2018).

Alguns parâmetros estudados separadamente, com objetivo de aumentar a eficiência do processo catalítico, têm sido de grande importância: intensidade de radiação ultravioleta, tempo de radiação, TiO_2 dopado com diferentes íons metálicos de transição, natureza e espessura do filme de TiO_2 , potencial aplicado e influência do pH (Cervantes, 2009).

Concentração do fotocatalisador

A concentração do fotocatalisador é um dos parâmetros operacionais importantes em fotocatalise heterogênea utilizando suspensões, já que este está relacionado ao processo de adsorção e dessorção de espécies envolvidas no processo, assim como à geração de espécies oxidantes, como o radical hidroxila, as quais são responsáveis pela degradação do substrato. Relata-se que aumentando a concentração do fotocatalisador resulta em maior eficiência de degradação, até um limite, já que, grandes concentrações do semicondutor utilizado também podem proporcionar taxas de degradação menores (Marson, 2018).

Muitos trabalhos utilizando TiO_2 são realizados com os catalisadores em suspensão, o que garante algumas vantagens como maior área superficial de contato e minimização de resistência à transferência de massa. Entretanto, as grandes desvantagens desse método estão relacionadas à perda de material catalítico, já que há muitos problemas na tentativa de recuperá-los, e também na necessidade de adição de etapas para essa remoção (Frederichi, 2019).

Ranjbari e Mokhtarani (2018) mostraram em seus estudos que o impacto negativo de se utilizar catalisadores imobilizados quando comparado com métodos dispersos (ou método de lama), são minimizados ao decorrer da reação.

No estudo realizado por Frederichi, utilizou ZnO disperso e também imobilizado em peças poliméricas para estudar os efeitos fotocatalíticos em um efluente de lixiviação, utilizando um reator anular. Esses resultados são interessantes e mostram que os catalisadores imobilizados em suportes podem atingir conversões até maiores do que o esperado, ou seja, quando comparado com os resultados dos catalisadores dispersos.

Inicialmente, tem-se que o aumento da concentração do fotocatalisador pode resultar em um aumento de degradação do contaminante, pois, quando se aumenta a concentração de TiO_2 , há um maior número de sítios ativos e mais fótons são absorvidos, e, portanto, mais espécies radicalares são formadas, o que contribui para a degradação do contaminante. Porém, em

concentrações maiores que certo valor ótimo, ocorrem alguns efeitos que comprometem a eficiência do processo (Marson, 2018).

Efeitos da fonte luminosa

A fonte luminosa é um dos parâmetros operacionais que influenciam na fotocatalise heterogênea. Sabe-se que a formação inicial do par elétron e lacuna é muito dependente da intensidade de irradiação fornecida. Além disso, acredita-se que a utilização de comprimentos de ondas mais curtos é capaz de promover a geração do par elétron e lacuna, melhorando a eficiência do catalisador (Marson, 2018).

Como mencionado, o uso de radiação UV é mais eficiente e reproduzível no processo de fotocatalise heterogênea. Quanto ao tipo de lâmpada, podem ser utilizadas lâmpadas de luz negra e germicida. A lâmpada de luz negra apresenta forte emissão em 365 nm, enquanto a emissão da luz germicida é em 254 nm, favorecendo, neste caso, a fotólise direta dos compostos orgânicos (Marson, 2018).

Uma das técnicas utilizadas para a degradação de vários compostos orgânicos em um tempo reduzido é a Foton-Fenton, que baseia-se na geração de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), com seu baixo custo, eficiência de tratamento e possui alto poder oxidante. Comparando essa técnica (fonte de radiação uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W) com uso de carvão ativado e o tempo de tratamento de 1 a 2 horas, o processo de adsorção em carvão ativado foi mais eficiente na redução de todos os parâmetros, em ambos os tempos de tratamento. Apesar da eficiência do processo foto-Fenton na remoção dos contaminantes, tal processo apresentou um aumento na turbidez do efluente, evidenciando uma necessidade de otimização do tempo reacional (Ferreira, 2019).

Outro experimento usando um reator fotocatalítico tipo tanque com agitação e irradiado por lâmpadas germicidas de 15 W para a descoloração fotocatalítica do corante amarelo Cassafix CA-3R® com TiO_2 e ZnO como fotocatalisadores, foi mostrado que ambos os fotocatalisadores foram eficientes, no entanto a degradação com o TiO_2 ocorre em menos tempo, quando comparado com o ZnO . A intensidade de radiação exerceu forte influência na descoloração para os dois fotocatalisadores usados, tendo sido observado que quanto maior for a intensidade de radiação, maior será a descoloração da solução (Lima, 2014).

Efeito da temperatura

É relatado que o aumento da temperatura favorece a porcentagem de degradação dos compostos-alvos, isto, pois, em maiores valores de temperatura, haverá uma maior frequência de colisões efetivas entre as moléculas do composto-alvo e os radicais hidroxila. Entretanto, vale ressaltar que a utilização de temperaturas elevadas desfavorece a adsorção, além de diminuir a concentração de oxigênio dissolvido, o qual é necessário para se evitar a recombinação de elétron e lacuna, diminuindo assim a eficiência do processo (Marson, 2018).

Efeito do pH

A dependência de pH é um dos parâmetros mais relevantes no processo fotocatalítico, porque as propriedades da superfície do catalisador e a estrutura do substrato podem ser afetadas e alterar a eficiência da fotocatalise. A interpretação dos efeitos de pH na eficiência do processo de degradação fotocatalítica é complicada, porque além da carga superficial do semiconductor, fatores como produção de radical hidroxila e natureza do substrato podem interferir na constante de velocidade (Clausen e Takashima, 2007).

Assim, em pH de carga zero (pH_{cz}) equivalente a 6,8, o TiO₂ ocorre como TiOH, enquanto é positivamente carregada (TiOH₂⁺) em meio ácido (pH < 6,8) e negativamente carregada (TiO⁻) sob condições alcalinas (pH > 6,8). Como o radical hidroxila pode ser formado em meio ácido pela reação entre o buraco positivo e a molécula de água adsorvida, as constantes de velocidade de descoloração mais baixas em meio ácido ($3,13 \times 10^{-2}$ e $3,32 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) podem ser justificadas pela carga positiva sobre cada átomo de nitrogênio do grupo carbonilamida ligado aos dois grupos hidroxinaftaleno sulfônicos, os quais se encontram na forma não ionizada (Clausen e Takashima, 2007).

Efeito da matriz

Águas naturais e efluentes de águas residuais possuem em seus componentes ânions e cátions inorgânicos, assim como uma grande quantidade de matéria orgânica. Vale ressaltar que a matéria orgânica dissolvida presente nestas águas é uma mistura complexa de vários compostos orgânicos, tais como: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, outros ácidos orgânicos de menor massa molar, carboidratos, proteínas, assim como outras classes de substâncias (Marson, 2018).

Na literatura, sugere-se que o efeito inibitório pela presença de íons é devido à capacidade de reagir com os radicais hidroxila. Além disto, é relatado que alguns ânions como o cloreto, podem adsorver à superfície do catalisador, competindo assim com as moléculas do composto-alvo pelos sítios ativos do TiO₂ ou reagir com as lacunas positivas geradas na superfície do catalisador, formando radicais menos reativos (Marson, 2018).

Ensaio ecotoxicológico

Testes visando a toxicidade com “organismos modelo” podem ser realizados para indicarem se o tratamento resultará na redução da toxicidade do composto, avaliar os efeitos tóxicos de diferentes substâncias nos sistemas biológicos, bem como, dimensionar esta toxicidade relativa, são objetivos comuns dos testes de toxicidade aguda.

Artemia salina é um microcrustáceo de água marinha que possui grande distribuição do gênero pelo mundo, sendo um organismo de fácil manutenção em condições de laboratório e amplamente utilizado em ensaios ecotoxicológicos por ser uma técnica simples, com baixo custo e também por gerar uma menor quantidade de resíduos (Rodrigues, 2007).

Figura 2 - *Artemia Salina*.



Fonte: Adaptado de Rodrigues, A.C., 2007.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Estudar a eficiência do fotocatalisador de nanoporos de TiO_2 na degradação fotocatalítica do inseticida Imidacloprid.

3.2 Objetivos específicos

- Avaliar a eficiência da técnica de fotocatalise utilizando eletrodos de nanoporos de Ti/TiO_2 suportado em Titânio metálico na oxidação da matéria orgânica presente em água contaminada com Imidacloprid;
- Avaliar e comparar a oxidação da remoção de Imidacloprid por fotoeletrocatalise na presença e ausência de luz e do fotocatalisador a fim de avaliar a eficiência da técnica fotocatalítica;
- Otimizar os parâmetros fotocatalíticos tais como pH; eletrólito suporte; tempo de tratamento utilizando o eletrodo de TiO_2 nanoporoso como fotoânodo;
- Analisar os dados obtidos da técnica de UV-vis a fim de verificar a fotodegradação do analito;
- Avaliar a toxicidade da água antes, durante e após o tratamento fotocatalítico.

4. METODOLOGIA

Preparo do fotoeletrodo de Ti/TiO_2 nanoporoso

Os fotoeletrodos de nanoporos de TiO_2 foram preparados através do processo sol-gel em uma placa de titânio metálico 5 cm x 5cm (Alfa Aesar, 0,5 mm de espessura e 99,45% de pureza). Estas placas passaram a um intenso desbaste mecânico com um auxílio de lixas de diversas granulometrias (200, 300, 400, 800 e 1200). Em seguida, as mesmas deram-se colocadas em banho ultrassônico por um período de 20 minutos em acetona, álcool etílico e água respectivamente.

As placas de titânio sucederam-se recobertas com filmes de TiO_2 a partir de uma suspensão depositada por dip-coating, utilizando-se suspensão aquosa dialisada do óxido. Tais suspensões desenvolveram-se pelo processo sol-gel utilizando-se tetraisopropóxido de titânio

(Aldrich) que foi adicionado a uma solução de ácido nítrico em água deionizada (Milli-Q) de tal modo que a razão molar seguiu a seguinte relação: $Ti:H^+:H_2O = 1:0,5:200$.

O precipitado obtido ocorreu em agitação contínua até completa peptização, obtendo uma suspensão estável e então dialisado em água deionizada, pH em torno de 3,5, utilizando-se uma membrana de diálise Micropore (3500 MW).

O filme fino foi depositado, imergindo o substrato na suspensão do semicondutor e retirando-o a uma velocidade constante, controlada mecanicamente por uma polia. Depois de seco a 100 °C, o eletrodo foi calcinado a 350 °C por três horas, completando um ciclo.

Quatro ciclos adicionais foram completados. A fotoatividade do eletrodo de TiO_2 nanoporoso foi verificada pela técnica de voltametria linear.

Tratamento fotocatalítico

Os experimentos de fotocatalise decorreram em um reator fotocatalítico com capacidade para 250 mL. O reator foi formado pelo eletrodo de trabalho que consiste no eletrodo de Ti/TiO_2 nanoporoso, o qual deu-se à uma distância de 2 cm de um bulbo de quartzo, contendo a lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. Um borbulhador de ar completou este reator. O sistema evoluiu em refrigeração por banho termostatizado pela circulação externa de água.

A solução de imidacloprid foi irradiada com a lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W e transcorreu em contato com o semicondutor. A solução estava em agitação durante todo o tratamento fotocatalítico. O pH inicial da solução atingiu o pH natural das suspensões. Estudos de fotólise foram realizados para controle do processo. Experimentos fotocatalíticos e fotolíticos ocorreram pela a avaliação do método fotocatalítico.

A fotooxidação da matéria orgânica sucedeu-se entre 0 e 2 horas de fotocatalise utilizando iluminação artificial e as alíquotas foram submetidas às análises de espectroscopia no ultravioleta visível e avaliação da toxicidade.

Ensaio para avaliação da toxicidade.

Ensaio ecotoxicológicos com organismos-modelo foram realizados para indicarem se o tratamento resultou na redução da toxicidade do composto. A avaliação da toxicidade da solução foi realizada antes, durante e após o tratamento fotocatalítico.

Avaliar os efeitos tóxicos de diferentes substâncias nos sistemas biológicos, bem como dimensionar esta toxicidade relativa, são objetivos comuns dos testes de toxicidade aguda, um

exemplo é o método de MEYER (1982). Este teste possui as vantagens de ser rápido, confiável e de baixo custo.

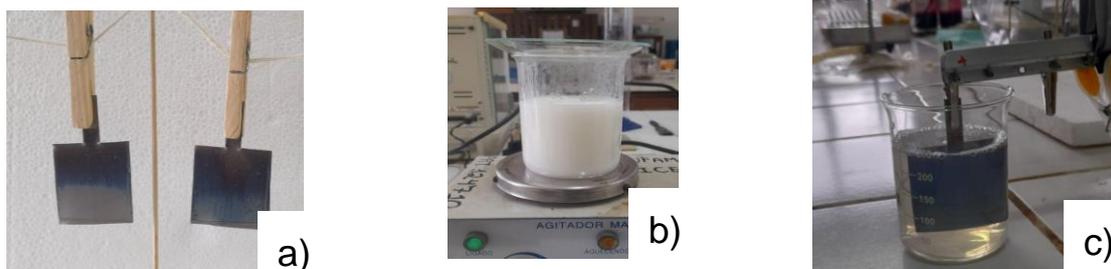
A padronização do bioensaio de letalidade frente à *Artemia salina* Leach ocorreu de acordo com a metodologia descrita por Meyer, et al (1982), com adaptações. Segundo Cavalcante et al. (2000), a realização do ensaio de letalidade, empregando como bioindicador a *Artemia salina* permite realizar a avaliação da toxicidade envolvendo apenas um parâmetro: vida ou morte. A ausência de citotoxicidade das soluções testadas (antes, durante ou após do tratamento fotocatalítico) frente à *Artemia Salina* é um indicador de que o tratamento fotocatalítico aplicado poderá ser bem tolerado frente ao sistema biológico.

Os ovos de artemia utilizados foram da marca Maramar®, obtidos na loja Aquaflores (Manaus – AM). Foi preparada uma água marinha, pH entre 8 e 9, utilizando 1,5 L de água destilada, 40 g de sal grosso, 0,4 g de bicarbonato e 1 gota de anticloro. Os ovos foram incubados nessa solução por 36 h, em uma sala com temperatura em torno de 27 °C, com luz acesa e com uma bomba de ar de 60 Hz. Após o período para eclosão, a bomba de ar foi desligada, as artemias foram deixadas em repouso, e os náuplios coletados para os testes de toxicidade.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A produção do fotoeletrodo de Ti/TiO₂ ocorreu de forma satisfatória, todo processo antes esquematizado foi seguido como planejado. A seguir, a demonstração de como esse processo sucedeu-se na Figura 3:

Figura 3 - (a) Placa de titânio após desbaste das lixas, (b) processo sol-gel e (c) imersão do substrato na suspensão do semicondutor.



Fonte: O autor, 2023.

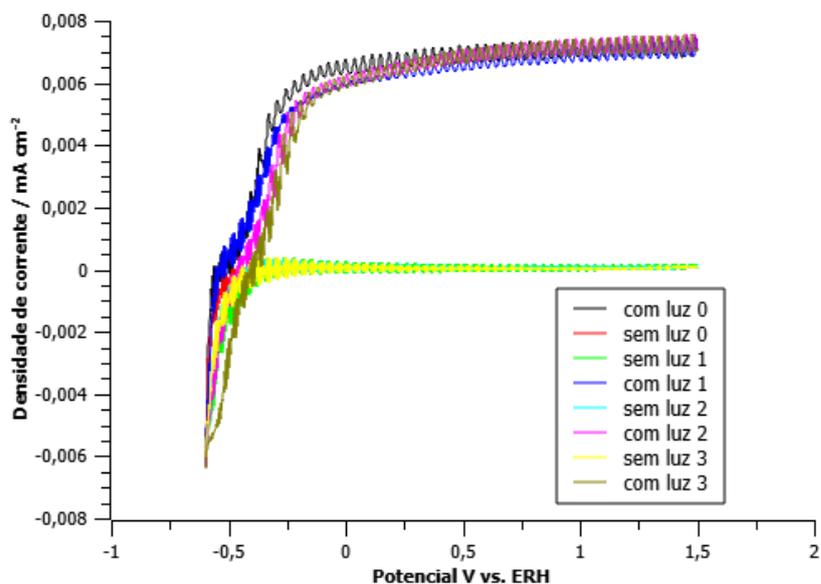
Uma descrição de como sucedeu-se após o (b) preparo do sol-gel: a solução permaneceu em agitação por 2 dias, sua coloração de leite alterou para transparente após esse período.

Ocorreu uma diálise em água deionizada, utilizou-se para isso uma membrana de diálise Micropore (3500MW), cujo pH em torno de 3,5.

No quesito de investigar a fotoatividade do eletrodo de nanoporo, utilizou-se a voltametria linear com e sem irradiação de luz, em Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Com isso, um gráfico foi gerado (Figura 4) demonstrando um aumento de corrente em decorrência do aumento do potencial, em destaque na presença de luz, cujo resultado aumentou de $-0,4 \text{ V}$ até aproximadamente $1,4 \text{ V}$. Indicando qual é a fotoatividade do eletrodo de TiO_2 na presença de luz UV e a sua utilização para a degradação de moléculas orgânicas.

Os testes da fotoatividade na ausência de luz UV demonstram inatividade, ou seja, não há elétrons na banda de condução, enquanto na presença é um reflexo a contribuição da introdução de elétrons na banda de condução e rápida oxidação da água pelas lacunas fotogeradas na superfície do eletrodo com subsequente geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), concomitante a redução da água no contra-eletrodo (Paschoal, F. 2008b).

Figura 4 - Voltametria linear: atividade do eletrodo de Ti/TiO_2 nanoporo, na presença e ausência de radiação (em Na_2SO_4 vs Ag/AgCl).



Fonte: O autor, 2023.

Com a presença de luz percebe-se um aumento da fotoatividade do eletrodo, isso pode ocorrer por alguns fatores, como a fotossensibilização e geração de pares de elétrons, por exemplo. A fotossensibilização se dá quando a luz UV ativa espécies químicas que estão envolvidas, isso pode aumentar a taxa de reação redox no eletrodo. Também a luz UV pode criar pares de elétrons e lacunas em certos materiais semicondutores. Isso é comum em

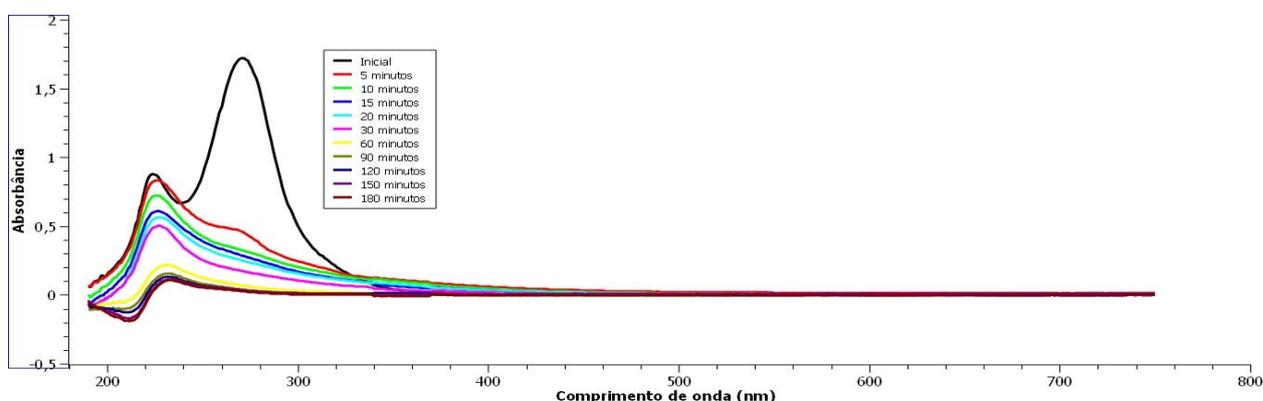
eletrodos fotovoltaicos, onde a luz UV incide sobre o material semiconductor, gerando elétrons excitados que podem ser produzidos como corrente elétrica (Paschoal, F. 2008b).

Análise por espectroscopia UV-Vis

Essa análise foi feita num intervalo de absorvância de 190 a 750 nm com a intenção de detectar a concentração do pesticida Imidacloprid em diferentes tempos de tratamento, que variam de 0 a 180 minutos. Contudo, considerou-se como parâmetro os comprimentos de onda característico do imidacloprid, que de acordo com a literatura, apresenta absorção máxima em aproximadamente 270 nm, (Guzsvány *et al.*, 2010; Kitsiou *et al.*, 2009; Daneshvar *et al.*, 2007).

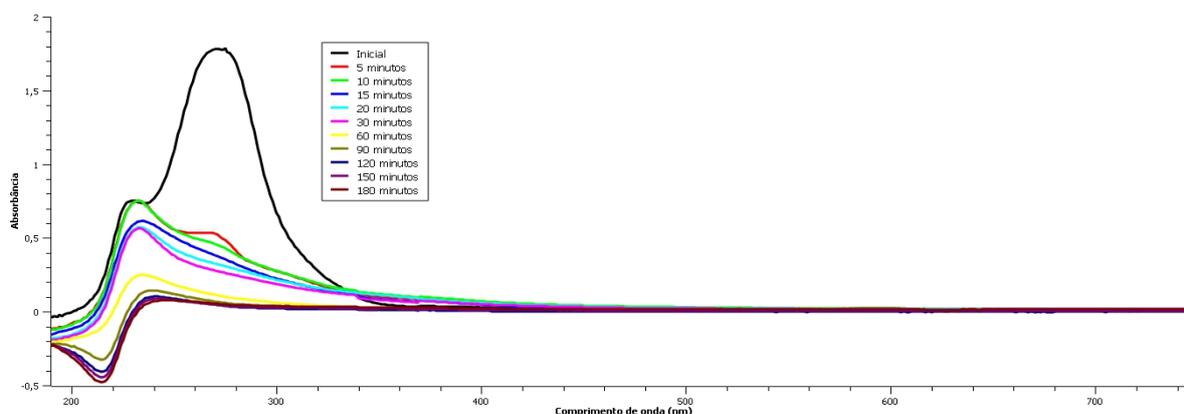
A Figura 5 e Figura 6 expõe o espectro de absorvância da solução de imidacloprid a 50 e 25 ppm utilizada na fotólise, cuja alíquotas foram obtidas durante os seguintes intervalos de 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min e 180 min.

Figura 5 - Fotólise nos espectros de absorção na região UV-Vis da solução de 50 ppm de Imidacloprid.



Fonte: o autor, 2023.

Figura 6 - Fotólise nos espectros de absorção na região UV-Vis da solução de 25 ppm de Imidacloprid.



Fonte: o autor, 2023.

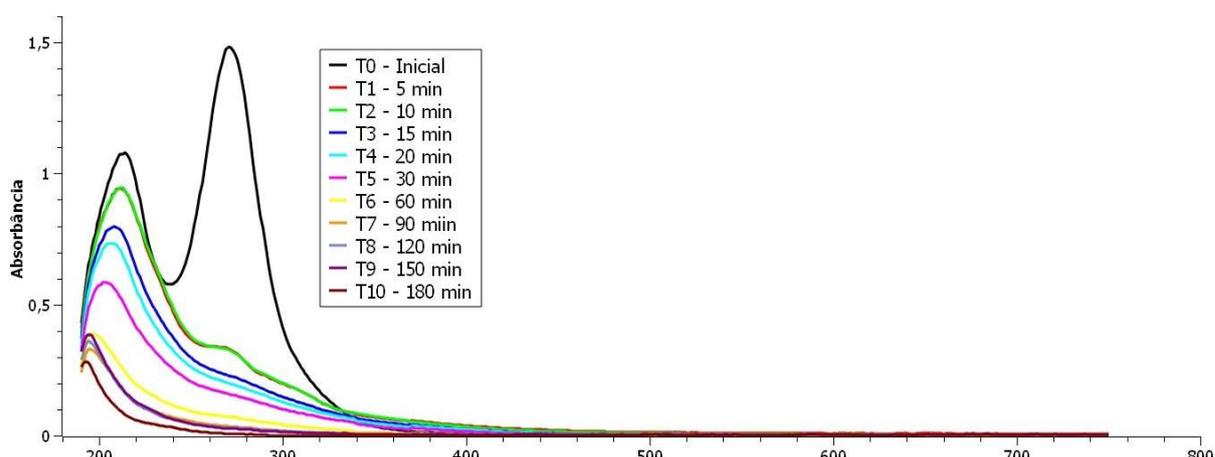
Contudo, percebe-se que após a banda de absorção em 250 nm, apresenta absorção negativa justificada pelos desvios químicos da Lei de Beer, que aparecem quando a espécie

absorvente sofre associação, dissociação ou reação com o solvente para gerar produtos que absorvem de forma diferente do analito (Skoog, Douglas A.; West, D. M.; Holler, James, 2020). A fotólise leva à formação de produtos que são transparentes na faixa de comprimento de onda usada para a análise de absorção, a intensidade da luz transmitida através da solução desenvolvida, e a absorção registrada será negativa. Sendo que a absorbância negativa não apareceu nos tratamentos de fotocatalise que serão demonstrados mais adiante.

Com os testes fotolitos realizados foi perceptível que as concentrações utilizadas do Imidacloprid (50 e 25 ppm) seriam suficientes para demonstração se está ocorrendo a degradação do pesticida, visto que nas bandas de absorção que indicam a presença do mesmo (212 - 270 nm) apresentaram-se bem definidas para as análises necessárias.

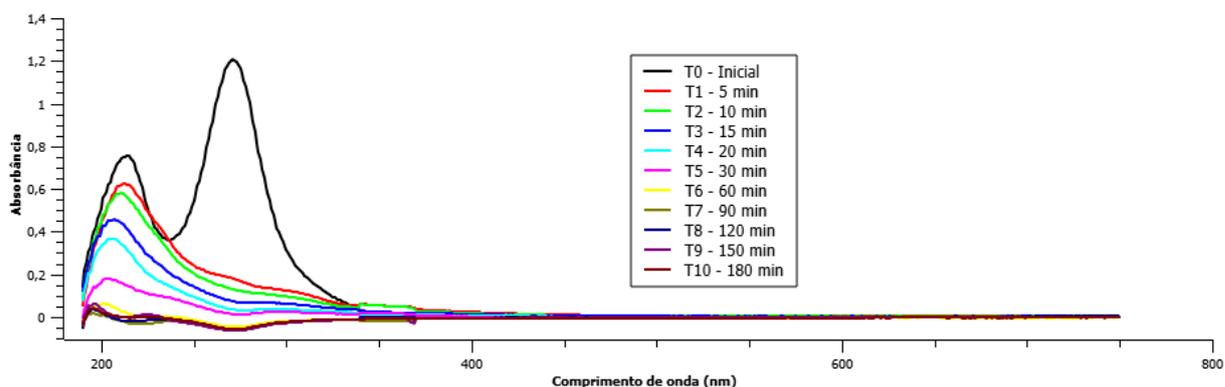
Na Figura 7 e Figura 8, ocorreram o tratamento fotocatalítico do Imidacloprid em 50 e 25 ppm, respectivamente. Seguindo a mesma metodologia de tempo de tratamento (0-180 min) usado nos testes em frente à fotólise. Nota-se que as bandas de absorção do cromóforo em 270 nm são reduzidas rapidamente ao longo da fotocatalise, indicando a degradação do imidacloprid (Wang *et al.*, 2018).

Figura 7 - Fotocatalise nos espectros de absorção na região UV-Vis da solução de 50 ppm de Imidacloprid.



Fonte: o autor, 2023.

Figura 8 - Fotocatálise nos espectros de absorção na região UV-Vis da solução de 25 ppm de Imidacloprid.



Fonte: o autor, 2023.

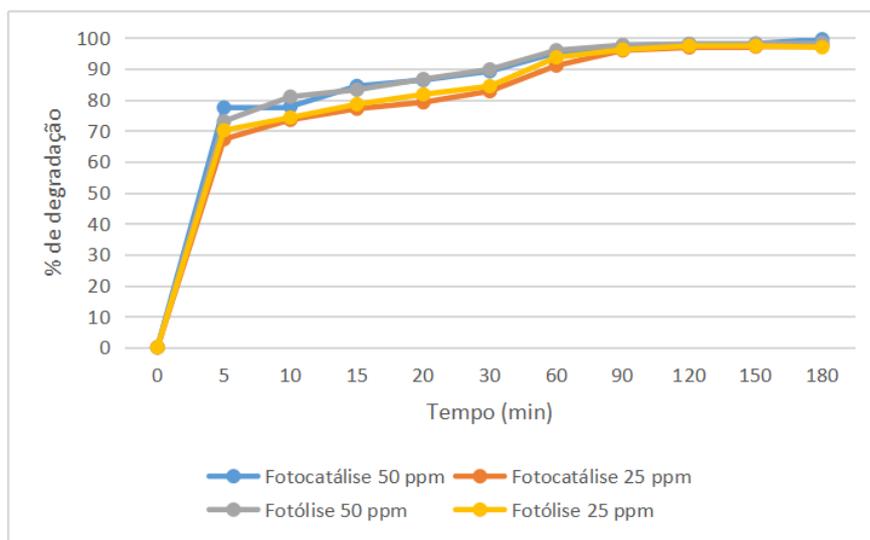
O resultado da degradação do pesticida é perceptível em ambos os testes, desde o início do tratamento de forma rápida, principalmente no comprimento de onda em 270 nm, reafirmando com os resultados encontrados utilizando a fotólise como técnica de degradação do pesticida. Próximo de 200 nm, observa-se que ocorre desvio no comprimento de onda. Sendo causado, possivelmente, pela formação de intermediários originados pela degradação do pesticida que permanecem em solução. Enfatizando o comprimento de onda próximo de 212 nm.

Durante os testes de fotólise e fotocatalise foram tiradas os pH's das soluções. No início dos tratamentos o pH esteve em 6,00 a 6,60, após 10 min alcançou pH = 5,80, com 25 min o pH variou de 6,60 a 7,20 e com 180 min do tratamento o pH final das soluções ficou num intervalo de 7,61 a 7,71. Foi observado também coloração das soluções, inicialmente as soluções apresentavam coloração mais amarelada devido ao pesticida, com os tempos de tratamento ocorrendo era perceptível, que a solução clareava cada vez mais.

Demonstrando as taxas de remoção correspondentes a cada intervalo do tratamento fotocatalítico e fotolítico está a seguir na Figura 9. O cálculo para cada taxa foi obtido através da absorbância (Abs) em cada tempo da fotocatalise, de acordo com a Equação 1 (Paschoal, 2008b).

$$\% = \frac{(Abs\ inicial - Abs\ final)}{Abs\ inicial} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Figura 9 – Gráfico das taxas de remoção da banda em 270 nm, no intervalo entre 0-180 minutos dos testes de fotocatalise e fotólise utilizando Ti/TiO₂ nanoporoso.



Fonte: o autor, 2023.

Os resultados dos 4 testes foram promissores, pois em todos as taxas de remoções passaram dos 95%, em específico o teste da fotocatalise (50 ppm de Imidacloprid) que aos primeiros 5 min de experimento alcançou os 77% de degradação e no final (180 min) chegou aos 99%. Nos dois testes de fotólise (50 e 25 ppm de Imidacloprid) no primeiro tempo não passaram dos 74% de remoção e no final obtiveram valores de 96 a 98% de degradação. No segundo teste da fotocatalise (25 ppm de concentração do pesticida) inicialmente obteve remoção menor do que os outros (abaixo dos 70%), porém no tempo final atingiu taxa de 97% de remoção do pesticida.

Vale destacar que diversos estudos se fundamentam para avaliar a fotodegradação no comprimento de onda de 268-270 nm, alegando de que nessa faixa há absorção mais intensa e que pode ser correlacionada à concentração do pesticida (Wang *et al.*, 2018; Guzsvány *et al.*, 2009; Redlich *et al.*, 2007; Ahmari *et al.*, 2018; Eskandarian *et al.*, 2019; Tariq *et al.*, 2023).

Com os valores de taxa de remoção determinados neste comprimento de onda de aproximadamente 270 nm, constata-se que o objetivo de remoção do pesticida Imidacloprid nos teste utilizando a fotocatalise como técnica para degradação foi bem sucedida, visto que as taxas alcançaram valores maiores que 95%.

A Tabela 1 apresenta a cinética de degradação do imidacloprid, obtido através do cálculo do $\ln(A_T/A_0)$ em relação ao tempo, sendo A_T à absorbância do pesticida em um tempo da

fotocatálise, no específico comprimento de onda de 270 nm, por conseguinte o A_0 é absorvância inicial.

Tabela 1 - Cinética de degradação e R^2 de fotocátalise do Imidacloprid em 270 nm.

Métodos de Oxidação	$\lambda = 280 \text{ nm}$	
	$v = \text{min}^{-1}$	R^2
Fotólise 1	1,0009	0,9298
Fotólise 2	0,8577	0,8547
Fotocatálise 1	1,2962	0,9795
Fotocatálise 2	0,9334	0,9204

Fonte: o autor, 2023.

Isso indica que a cinética da degradação do pesticida é aceitável, principalmente na Fotocatálise 1 (50 ppm de Imidacloprid), onde apresenta a melhor linearidade dos dados com o $R^2 = 0,9795$, dentre os demais testes realizados. Dessa forma, condizente que os resultados que melhor se apresenta estão relacionados com a fotocátalise 1.

É de conhecimento na literatura que a degradação fotolítica da piridina ocorre a partir de cinética de pseudo primeira ordem e têm como constante de velocidade para $O_2/TiO_2/UV$ o valor de $0,0776 \text{ min}^{-1}$ e $R = 0,99$; enquanto o uso de apenas UV apresentou constante de $1,5 \pm 0,5 \times 10^{-5} (1s)$ (Guzsvány et al., 2010; Aregahegn et al., 2016). De mesmo modo, em um procedimento utilizando concentração de imidacloprid de 35 mg.L^{-1} e $0,5 \text{ g}$ de TiO_2 sob UV, foi identificada a cinética de degradação de primeira ordem com tempo de meia-vida de 27,9 minutos (Urzedo et al., 2007).

Além disso, utilizando eletrodo de Ru/TiO_2 , foi observado que a degradação significativa de inseticidas ocorreu apenas a partir de 30 minutos após a irradiação e, não foi detectada formação de intermediários contendo piridina, já que não verificaram o aparecimento de picos característicos em 260, 270 e 256 nm (Joice et al., 2019).

Outro trabalho utilizou 5 mL de solução aquosa de 50 ppm de imidacloprid e 5 mg de catalisadores Ag-TNT, a partir do qual obtiveram também uma reação de pseudo primeira ordem com constante de $2,2 \times 10^{-2}$ e tempo de meia vida de aproximadamente 32 minutos.

Segundo esse relato, ocorre a formação de diferentes intermediários devido às diferentes formas de ataques possíveis pelo radical hidroxila na molécula; a concentração desses intermediários aumenta a partir de 15-30 minutos de fotooxidação e alguns deles desaparecem após 180 minutos, mas interferem na mineralização do imidacloprid (Grover *et al.*, 2014).

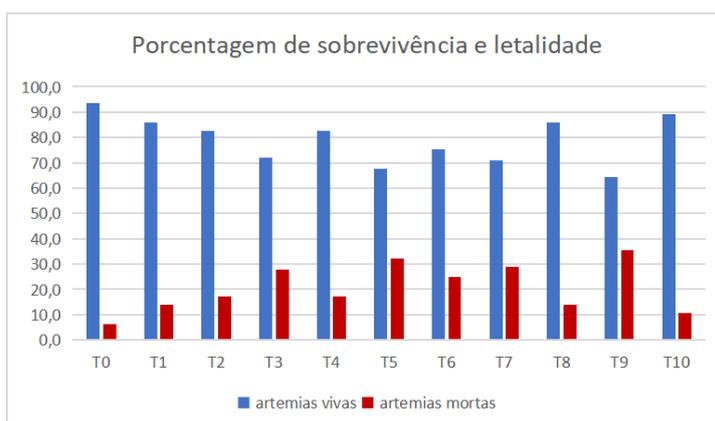
Com os resultados alcançados e os trabalhos pesquisados percebem-se que se faz necessidade de um aprofundamento em decorrência dos subprodutos formados durante os teste de fotólise e fotocatalise, informando quais são as possíveis interferências causadas ao processo de degradação do Imidacloprid, contornando-as para que o tratamento ocorra de maneira mais eficaz para com o objetivo de degradação do pesticida.

Avaliação da toxicidade

Um problema que pode surgir durante a degradação do pesticida Imidacloprid é a formação de compostos mais tóxicos que o mesmo. Por tanto, é de suma importância a avaliação da toxicidade do tratamento fotocatalítico. O bioensaio de letalidade frente à *Artemia salina* Leach foi realizado de acordo com a metodologia descrita por Meyer et al (1982), com adaptações.

Em microtubos de 2,0 mL foram colocados 10 artemias (náuplios) com 1 mL da salina (meio de cultivo) e 0,5 mL de amostras (1mL:0,5mL, v/v) com a concentração do teste de 50 ppm nos variados tempos (0 a 180 minutos). Foi feito um controle com água destilada no lugar das amostras. Os testes foram feitos em duplicata. Após incubação de 24h foram contadas quantas estavam vivas em cada amostra. Os resultados foram expressos em porcentagem de sobrevivência (artemias vivas) e porcentagem de letalidade (artemias mortas). Esses dados foram expressos na Figura 10, a seguir:

Figura 10 - Teste de ecotoxicidade com amostras da fotocatalise 50 ppm de Imidacloprid.

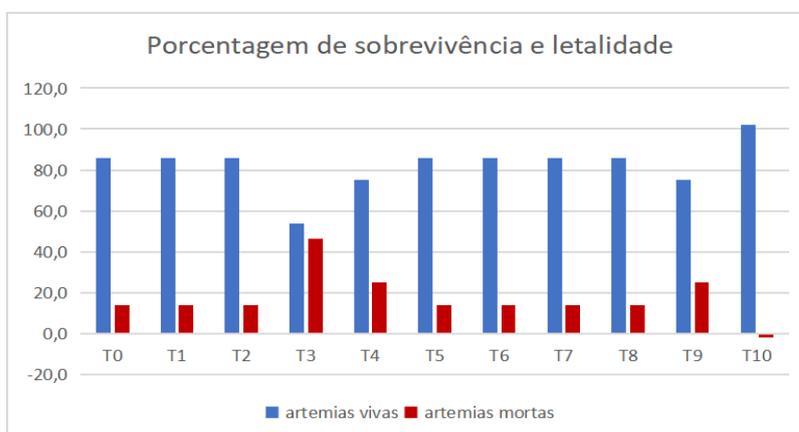


Fonte: O autor, 2023.

Os resultados da porcentagem de sobrevivência foi equilibrado com o de letalidade, dos 10 tempos estudados, 5 ficaram acima de 80% das artemias vivas. Demonstrando que durante o processo de fotocatalise houve formação de subprodutos que foram mais tóxicos que o próprio pesticida, visto que no T0 (início) 90% das artemias estavam vivas e nos 3 seguintes tempos (T1, T2 e T3) verificou-se a diminuição da sobrevivência, até aproximadamente 70%. Durante o restante do tratamento ocorreram variações nas porcentagens, contudo, no T10 (final) alcançou aproximadamente 90% de sobrevivência dos náuplios.

O teste foi novamente realizado, porém com amostras da fotocatalise 25 ppm de Imidacloprid, onde foram colocados 10 artemias (náuplios) com 1 mL da salina (meio de cultivo) e 1 mL de amostras (1mL:1mL, v/v). Assim, seguindo com o mesmo processo procedimento do anterior, observa-se os resultados determinados na Figura 11.

Figura 11 - Teste de ecotoxicidade com amostras da fotocatalise 25 ppm de Imidacloprid.



Fonte: O autor, 2023.

Tais resultados durante os tempos de tratamento se mantiveram mais constante do que o mostrado na Figura 11, indicando que a solução contendo 25 ppm de Imidacloprid submetida a fotocatalise foi sucedida em grande parte do processo, exceto nos tempos T3 e T9, cuja as porcentagem ficaram abaixo dos 80% de sobrevivência. Vale a pena ressaltar que o T3 em ambos os testes de toxicidade apresentou índice altos de letalidade das artemias, aproximadamente de 30 a 40% .

A quantidade de artemias vivas durante os testes de fotocatalise foram promissoras, onde a maioria alcançou os 80% de sobrevivência, indicando que a fotocatalise, técnica utilizada para degradar o pesticida, foi eficiente no tratamento da água contaminada com imidacloprid. Contudo, nos tempos durante o tratamento ocorreram índices acima dos 20% de

letalidade, o que pode ser justificado com os subprodutos gerados durante o processo fotocatalítico. Alguns dos subprodutos relatados na manipulação do imidacloprid por fotocatalise incluem compostos menores orgânicos, como ácidos orgânicos, aldeídos, álcool e outros fragmentos de moléculas do pesticida original (De Souza, 2011).

6. CONCLUSÃO

A aplicação da fotocatalise para decomposição do pesticida imidacloprid em água representa uma abordagem promissora e sustentável para mitigar os riscos associados à contaminação ambiental por pesticidas. Através do uso de empreendimentos fotossensíveis, como o TiO_2 ou similares, a luz solar ou luz artificial pode ser aproveitada para desencadear reações que quebram as moléculas do imidacloprid em produtos mais inofensivos. Os resultados alcançados foram de 97 a 99% demonstrados no espectro UV-vis, indicando que ocorreu uma satisfatória degradação do pesticida em água. Os resultados sobre a cinética da degradação obtiveram uma linearidade aceitável de aproximadamente 0,98. Foi observado os testes apenas com duas variações de concentrações do pesticida, 50 e 25 ppm, logo para futuros estudos é indicado trabalhar com outras concentrações, assim enriquecendo os conhecimentos em torno da degradação do pesticida Imidacloprid em água.

Os testes para detectar a toxicidade da solução contendo o Imidacloprid no início, durante e no final do tratamento fotocatalítico alcançaram resultados satisfatórios, onde maior parte dos tempos alcançaram níveis de sobrevivência das Artemias Salinas acima dos 80%, identificando que o processo fotocatalítico alcançou o objetivo de degradar o pesticida com diferentes concentrações em solução. Contudo, a informação mais aprofundada em torno dos subprodutos gerados durante o processo é fundamental para compreender o porquê em tempos específicos do tratamento ocorreu um número de mortes dos náuplios (artemias).

Infelizmente, os testes de toxicidade foram feitos apenas como amostras dos tratamentos com fotocatalise. Para uma melhor comparação, deveriam também ser feitas com amostras de fotólise, assim seria possível argumentar se no tratamento de fotólise ocorre a formação de subprodutos que poderiam ser mais tóxicos que o próprio pesticida. Então segue essa sugestões para novas pesquisas dentro da fotocatalise e fotólise, em conjunto com o eletrodo nanoporoso de TiO_2 . Como sugestão para aprofundar os resultados alcançados, têm a técnica de espectrometria de massa que detecta e identifica moléculas, com isso, seria possível conhecer quais os subprodutos produzidos durante os tratamentos realizados.

REFERÊNCIAS

ABREU, Cátia R. F. **Estudo das possibilidades da aplicação de fotocatalise em processos de produção têxtil: aplicação de TIO₂ nanoestruturado dopado com metais de transição.** 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química Industrial) - Universidade da Beira Interior, Corvilhã, 2008.

AHMARI, H. *et al.* **The effect of titanium dioxide nanoparticles and UV irradiation on photocatalytic degradation of Imidacloprid.** Environmental Technology, v. 39, p. 536-547, 2018.

ANTONOPOULOU, *et al.* **A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media.** Water Research, v. 53, pp. 215-234, 2014.

AREGAHEGN, K. Z. *et al.* **Photochemistry of Thin Solid Films of the Neonicotinoid Imidacloprid on surfaces.** Environmental Science & Technology, vol. 51, n. 5, p. 2660-2668, 2016.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. **Fármacos no meio ambiente.** Química Nova, v. 26, n. 4, pp.523-530, 2003.

CAVALCANTE, M. F., *et al.* **“Síntese de 1,3,5- triazinas substituídas e avaliação da toxicidade frente a Artemia salina leach”.** Química Nova, V. 23, p. 20, 2000.

CERVANTES, T; *et al.* **Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos.** Química Nova, v. 32, p. 2423-2428, 2009.

CLAUSEN, D; TAKASHIMA, K. **Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/água.** Química Nova, v. 30, p. 1896-1899, 2007.

DEEPU, D. *et al.* **Toxicology of the newer neonicotinoid insecticides: Imidacloprid poisoning in a human.** Clinical Toxicology, v. 45, n. 5, p. 485-486, 2007.

DANESHVAR, N. *et al.* **Investigation of adsorption kinetics and isotherms of imidacloprid as a pollutant from aqueous solution by adsorption onto industrial granular activated carbon.** Journal of Food, Agriculture & Environment, v. 5, n. 3 & 4, p. 425-429, 2007.

DE SOUZA, A. G. **Avaliação da estabilidade de agrotóxicos frente às condições de tratamento de água utilizando SPME-GC/MS e ESI/MS.** Tese de Doutorado. 2011.

ESKANDARIAN, M. R. *et al.* **Synergistic decomposition of imidacloprid by TiO₂-Fe₃O₄ nanocomposite conjugated with persulfate in a photovoltaic-powered UV-LED photoreactor.** Korean J. Chem. Eng., v. 36, p. 965-974, 2019.

FRANK, C, S., *et al.* **Concepção, construção e avaliação de fotorreatores catalisados na degradação de carga poluente e amoxicilina em efluente hospitalar .** Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Maria. 2018.

FERREIRA, T. F., *et al.* **Estudo comparativo dos processos de adsorção e foto-oxidação no tratamento do efluente de biodiesel.** Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental, v. 8, n. 1, p. 472-482, 2019.

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E. P. dos; SCHMACHTENBERG, N. **Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014. DOI: 10.5902/2236117010662.

FREDERICHI, D. **Avaliação de um sistema fotocatalítico na descoloração de corantes têxteis utilizando telas de poliéster revestidas com TiO₂ e ZnO.** 2019.

GARCIA, A. F; ROLLEMBERG, M. C. **Determinação voltamétrica de glifosato em águas naturais com eletrodo de cobre.** Química Nova , v. 30, pág. 1592-1596, 2007.

GONZÁLES-PRADAS, E.;*et al.* **Soil Sci. Society American J.** 2002.

GUZSVÁNY, Valéria *et al.* **Eletrodos à base de carbono modificado com bismuto para a determinação de inseticidas neonicotinóides selecionados.** Moléculas , v. 16, n. 6, pág. 4451-4466, 2010..

HISATOMI, T.; KUBOTA, J.; DOMEN, K. **Recent Advances in Semiconductors for Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting.** Chemistry Society Reviews, v.43, pp.7520–7535, 2014.

HIDAKA, H.*et al.*, N. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 138, p. 185-192, 1992.

HONÓRIO, L. M. C *et al.* **Propriedade fotocatalítica de SrSnO₃ e derivados: eficiência na degradação de corantes, otimização nos parâmetros de reação e avaliação toxicológica.** Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba. 2018.

INAMUDDIN. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, n. January 2019, p. 1046–1053, 2019. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.10.064.

KITSIOU, V. *et al.* **Degradação fotocatalítica heterogênea e homogênea do inseticida imidaclopride em soluções aquosas.** *Catálise Aplicada B: Ambiental*, v. 86, n. 1-2, pág. 27-35, 2009.

LIMA, G. G. C. *et al.* **Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO₂ e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial.** *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, n. 1, 2014.

LUTTREL, T.; *et al.* **Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films.** *Scientific Reports*. v.4:4043. pp.1-8, 2014.

MCKONE, J. R.; *et al.* **Os dispositivos de divisão de água movidos a energia solar verão a luz do dia?.** *Química dos Materiais*, v. 26, n. 1, pág. 407-414, 2014.

MARSON, E. O *et al.* **Degradação de cloranfenicol por fotocatalise heterogênea em diferentes matrizes aquosas: avaliação dos parâmetros operacionais, toxicidade e identificação dos produtos de transformação.** 2018.

MARTOS, Di. **Determinação voltamétrica sequencial de urânio, cádmio e chumbo em fertilizantes fosfatados utilizando o eletrodo de filme de bismuto.** Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.

MEYER, *et al.* **Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents.** *Planta Med.* 1982.

OLIVEIRA, F. C. M. **Desenvolvimento de sensores eletroanalíticos utilizando eletrodos modificados com filme de Bismuto.** 2008. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

PASCHOAL, F. **Aplicações da técnica de fotoeletrocatalise na oxidação de corantes ácidos, corantes dispersos, surfactantes e na redução de Cr(VI) e bromato em efluentes usando eletrodos nanoporosos de Ti/TiO₂.** 159 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista (UNESP), São Paulo, 2008b.

Pleskov, Y.U. and Gurevich, Y.Y. **Semiconductor Photoelectrochemistry**. Consultant Bureau, New York, 1986.

REDLICH, D. **Kinetical study of the Photoinduced Degradation of Imidacloprid in Aquatic Media**. *Clean*, v. 35, n. 5, p. 452-458, 2007.

RAHIMI, N; PAX, R. A.; GREY, E. M. **Revisão de óxidos de titânio funcionais. I: TiO₂ e suas modificações**. *Progresso na Química do Estado Sólido*, v. 3, pág. 86-105, 2016.

RANJBARI, A.; MOKHTARANI, N. **Post treatment of composting leachate using ZnO nanoparticles immobilized on moving media**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 220, p. 211–221, 2018.

RODRIGUES, A.C. **Tratamento do efluente aquoso da indústria de papel e celulose por coagulação e floculação seguido de fotocatalise com TiO₂/H₂O₂**. Dissertação, Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, PR, 2007.

RIGOTTO, R. M.; VASCONCELOS., D. P.; ROCHA, M. M. **Uso de agrotóxicos no Brasil e problemas para a saúde pública**. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 30, p. 1360-1362, 2014.

SANESUL. **Importância do tratamento de água**. Abr. 2021. Disponível em: <<https://www.sanesul.ms.gov.br/importancia-do-tratamento-de-agua>>. Acesso em: 12 abr. 2023.

SIMON-DELSO, N. *et al.* **Systemic insecticides (Neocotinoids and finopril): Trends, uses, mode of action and metabolites**. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 1, p. 5-34, 2015.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, J. **Fundamentos de química analítica**. Volumen 2. Reverté, 2020.

SOARES, B, P; CLIMACO, L, R. **Avaliação do processo fotocatalítico na remoção de cor de efluente sintético e industrial**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

TARIQ, S. R. *et al.* **Photocatalytic degradation of imidacloprid using Ag₂O/CuO composites.** RSC Adv., v. 13, p. 19326-19334, 2023.

WANG, X. *et al.* **Research on characterization and modeling for ultraviolet degradation of imidacloprid based on absorbance change.** Optik, v. 154, p. 315-319, 2018.