

INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DA HETEROJUNÇÃO $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ NA FOTODEGRADAÇÃO DO PESTICIDA DICLOSULAM SOB IRRADIAÇÃO DE LUZ VISÍVEL

Camila D. J. F. Borges¹; Cáritas J. S. Mendonça¹; Allan S. de Menezes²; Rafaely N. Lima¹

¹Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental -NCCA
(Departamento de Química - Universidade Federal do Maranhão)

²Central Analítica Multiusuário de Pesquisa e Biosistemas -CeMatBio
(Departamento de Física -Universidade Federal do Maranhão)

Palavras-Chave: Pesticidas Organoclorados, Fotocatálise, Degradação.

1 Introdução

O Brasil é o quarto maior produtor mundial de grãos, como arroz, cevada, soja, milho e trigo, ficando atrás apenas da China, Estados Unidos e Índia. Com 7,8% da produção global, o país é líder na produção e exportação de soja, representando 50% do comércio mundial desse grão (EMBRAPA, 2021). Esse cenário levou ao aumento do uso de herbicidas nos últimos anos, tornando-se essencial no combate às pragas nas plantações agrícolas (PARUL, et al, 2020).

O uso inadequado e excessivo de pesticidas pode causar impactos nocivos tanto à saúde humana quanto ao ecossistema (PARUL, et al, 2020). Os efluentes orgânicos provenientes desses compostos podem afetar os corpos d'água, alterando parâmetros vitais como cor, odor, toxicidade, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) (ZAID, et al, 2022). Algumas doenças associadas à exposição a certos pesticidas incluem efeitos carcinogênicos, mutagênicos, além de sudorese intensa e confusão mental. Em razão dessas preocupações, há um crescente esforço na pesquisa de metodologias que sejam eficientes para a remoção desses resíduos poluentes do meio ambiente (ZAID, et al, 2022).

O diclosulam, também conhecido como N-(2,6-diclorofenil)-5-etoxi-7-fluoro[1,2,4]triazolo[1,5-c]pirimidina-2-sulfonamida, é o ingrediente ativo presente no herbicida Spider. (MATTE, et al, 2019). Amplamente utilizado na cultura da soja no Brasil, este herbicida pré-emergente é recomendado para o controle de plantas daninhas. O diclosulam atua inibindo a enzima acetolactato sintase (ALS) e pertence ao grupo químico das triazolopirimidinas sulfonilidas, ele apresenta baixa solubilidade em água ($S_w = 6,32 \text{ mg/L}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$), baixa afinidade por compostos lipofílicos ($\log K_{ow} = 0,85$ a pH 7) e é considerado um ácido fraco $pK_a = 4,0$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (MOQUERO, et al, 2013).

Abordagens e práticas voltadas para a redução do impacto ambiental e a promoção da sustentabilidade têm se tornado objeto de estudo em diversas áreas. A fotocatalise, por exemplo, destaca-se como uma das técnicas mais promissoras nesse campo (ZHANG, et al, 2020). Essa

técnica utiliza um fotocatalisador capaz de absorver fótons de luz ultravioleta ou visível, com o objetivo de degradar poluentes orgânicos sob a luz solar (LU, et al, 2017).

Sendo assim, a formação de heterojunções entre semicondutores tem se destacado como a melhor estratégia para aprimorar a atividade fotocatalítica, controlando a taxa de recombinação de elétrons e lacunas entre os materiais (SUMAN, et al, 2019). Dentre esses semicondutores, o dióxido de titânio (TiO_2) é considerado um dos fotocatalisadores mais promissores devido ao seu baixo custo, excelente estabilidade química, ampla aplicabilidade e alta eficiência na mineralização (ZHANG, et al, 2020). Quando combinado com nitreto de carbono grafítico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), um material livre de metais, não tóxico e altamente estável, o fotocatalisador resultante apresenta um desempenho significativamente melhorado na fotocatalise (HUANG, et al, 2021).

Alguns estudos de biodegradação foram realizados para o diclosulam (MOQUERO, et al, 2013; MATTE, et al, 2019), mas até o presente momento, nada foi relatado na literatura sobre a fotodegradação. Com base nisso, o presente trabalho aborda estudos preliminares sobre a síntese do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sua impregnação por meio de via úmida ao TiO_2 , e para avaliar seu desempenho fotocatalítico na degradação do diclosulam.

2 Materiais e Métodos

Os experimentos e as análises de Espectroscopia de UV-Vis foram realizados no Núcleo de Combustíveis, Catalise e Ambiental (NCCA). A Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) na Central Analítica e a Difração de Raios X (DRX) no CeMatBio-UFMA, da Universidade Federal do Maranhão.

2.1 Reagentes

Os principais reagentes usados foram: Spider 840 WG, Ureia (Sigma-aldrich 99.0-100,5%), Dióxido de titânio (Sigma-aldrich) e Álcool etílico (ACS Científica 99,5%).

2.2 Preparação dos Catalisadores

2.2.1 Síntese do Nitreto de Carbono Grafítico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)

O $g\text{-C}_3\text{N}_4$ puro foi sintetizado aquecendo 10 g de ureia em um cadinho coberto a 550°C por 3 horas com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$.

2.2.2 Impregnação do TiO_2 com $g\text{-C}_3\text{N}_4$

As amostras de TiO_2 e $g\text{-C}_3\text{N}_4$ foram pesadas e dissolvidas em 50mL de etanol em balões volumétricos separados. Após 30 minutos em banho ultrassônico, as soluções foram transferidas para um erlenmeyer e agitadas por 24 horas. Em seguida, o etanol foi removido por rotaevaporação, e o material sólido foi seco em estufa à 180°C por 1 hora.

2.3 Caracterizações dos Catalisadores (FTIR e DRX)

2.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os catalisadores foram analisados através da Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-Prestige – 21) da Marca Shimadzu, utilizando como suporte pastilhas de KBr (previamente seco em estufa a 100 °C, por 1 hora). Todos com medidas na região de 4000 a 400 cm⁻¹.

2.3.2 Difração de Raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios x das amostras foram obtidos em um difratômetro de raios x, BRUKER modelo d8 advance. O equipamento foi operado a 40 kV e 150 mA, utilizando radiação de Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), com uma velocidade de varredura de 0,02o/min para um intervalo de 2 θ de 5 a 70°.

2.4 Testes Fotocatalíticos

A atividade fotocatalítica das amostras foi avaliada utilizando o planejamento experimental Taguchi L9, que resultou em 9 reações variando 4 fatores em três níveis: [carga catalítica (200, 300, 400 mg/L), concentração de diclosulam (30, 40, 50 $\mu\text{mol/L}$), porcentagem de dopante (1%, 3%, 5%) e pH (5, 7, 9)]. O equilíbrio de adsorção-dessorção do diclosulam foi alcançado em 30 minutos em banho ultrassônico no escuro. Após o equilíbrio, a solução foi agitada e exposta à luz visível por 2 horas com uma lâmpada de tungstênio de 300 W (marca Osram, modelo ULTRA-VITALUX 230V E27/ES). Alíquotas de 3mL foram coletadas, centrifugadas a 3.600 rpm por 30 minutos e filtradas. A degradação foi medida pela diferença na absorbância da amostra após o processo de adsorção-dessorção e exposição à luz por 2h utilizando a Espectroscopia UV-Vis no comprimento de onda de 227 nm. A equação para calcular a degradação é representada a seguir:

$$HDE = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100\%$$

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterizações dos Catalisadores (FTIR e DRX)

As propriedades da estrutura química e os grupos funcionais dos catalisadores e seus precursores foram analisadas pelo FTIR. Os espectros foram comparados na faixa de comprimento de onda de 400–4000 cm⁻¹. A Fig. 1 mostra o espectro e os modos vibracionais característicos do g-C₃N₄ em torno de 808 e 887 cm⁻¹, que correspondem aos estiramentos das unidades de triazina em heterociclos condensados de CN e à deformação de N–H, respectivamente. Além disso, apresenta picos de estiramentos na faixa de 1244 a 1634 cm⁻¹,

devido ao anel heterocíclico de heptazina (C_6N_7) (CALDAS, et al, 2021; CHEN et al, 2021). Para o TiO_2 , três bandas de absorção primárias são observadas em $640\text{--}660\text{ cm}^{-1}$ que estão relacionadas à vibração de alongamento da ligação Ti-O, e o pico nítido na faixa de 1623 cm^{-1} está relacionado ao modo de flexão O-H. O pico largo em 3450 cm^{-1} está relacionado ao estiramento de alongamento do grupo hidroxila (ZHANG, et al, 2020; MIRANDA, et al, 2013). Os catalisadores resultados da impregnação via úmida, apresentam os picos característicos dos dois precursores.

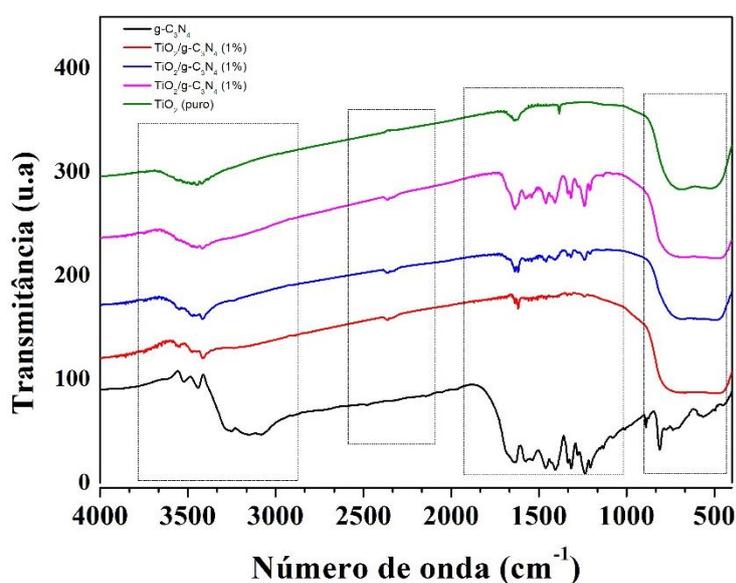


Figura 1 – Espectros de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $TiO_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 1%, 3%, 5% e TiO_2

Para complementar as análises de FTIR, os padrões de DRX foram realizados para as amostras de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, TiO_2 e $TiO_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ (5%) e são apresentados na Figura 2. Nas análises do TiO_2 , foram detectados picos em 2θ de $25,4^\circ$, $37,6^\circ$, 48° e 54° , que correspondem aos planos 101, 004, 200 e 105 dos cristalitos de anatase (PDF: 12-1272), com grupo espacial I41/amd, característicos da estrutura cristalina tetragonal, conforme observado em estudos anteriores (RUGGIERI et al., 2011; GUNDOGNMUS et al., 2020; BACHIR et al., 2021). Para o $g\text{-C}_3\text{N}_4$, os picos foram atribuídos aos planos 100 e 002, conforme já visto na literatura (PDF: 87-1526) (WANG et al., 2018; ZHANG et al., 2020). No produto da impregnação, o $TiO_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$, os picos característicos dos cristalitos de anatase e $g\text{-C}_3\text{N}_4$ apareceram nos padrões de DRX em ângulos quase idênticos, sobrepondo-se no catalisador, comportamento que também foi registrado em outros estudos (GUNDOGNMUS et al., 2020).

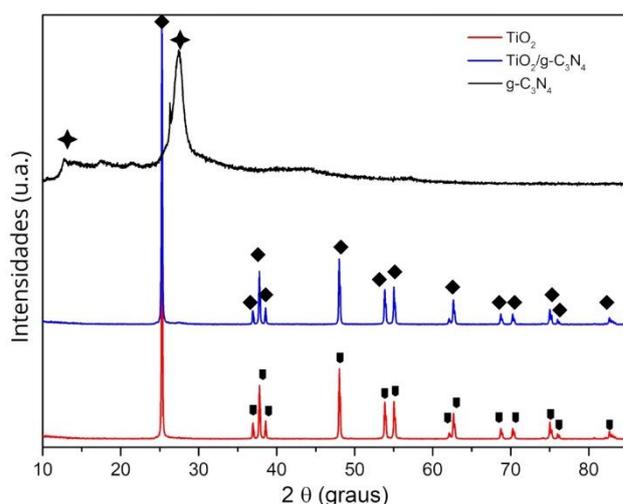


Figura 2 Difratoograma de DRX: g-C₃N₄, TiO₂/g-C₃N₄ 5% e TiO₂

3.2 Desempenho fotocatalítico de TiO₂/g-C₃N₄ na fotodegradação do Diclosulam

As propriedades fotocatalíticas dos catalisadores à base de TiO₂/g-C₃N₄ foram avaliadas para a degradação do diclosulam sob luz solar simulada. Após realizadas as nove reações, variando a concentração do pesticida, a carga catalítica, composição do catalisador e pH, o planejamento experimental identificou que a condição otimizada consistia em uma concentração de 30 μmol/L, carga catalítica de 400 mg/L, pH 9 e um fotocatalisador contendo 5% de g-C₃N₄. Nessas condições, foi obtida uma taxa de degradação de 87% em 120 minutos. Para fins comparativos, as mesmas condições foram aplicadas em reações com TiO₂ comercial que degradou 79%, a reação de fotólise e adsorção, demonstrando a melhoria no desempenho do fotocatalisador com o emprego do g-C₃N₄, conforme a Figura 3:

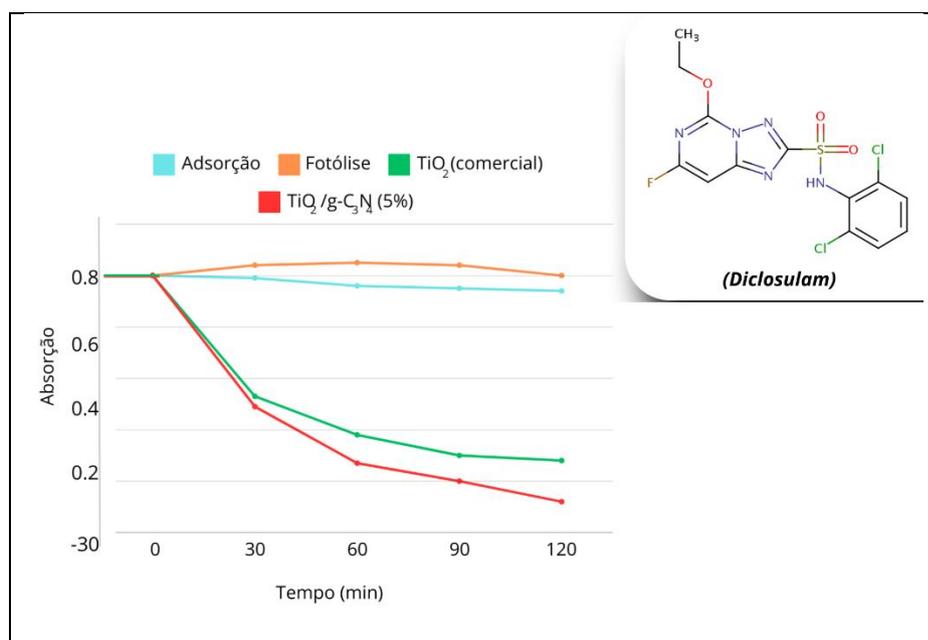


Figura 3 – Gráfico da degradação fotocatalítica do diclosulam em luz visível

A análise de variância revelou um valor de significância de 75% para as reações do planejamento experimental, indicando a importância da concentração do poluente como fator influente na atividade de degradação fotocatalítica do diclosulam. Estudos anteriores mostram que concentrações de poluentes orgânicos, geralmente variando de 10 a 200 ppm, são comumente usadas para simular as condições em águas residuais industriais (ZAID, et al, 2022). No caso do pesticida diclosulam, a concentração mais eficaz foi a de 30 $\mu\text{mol/L}$.

O pH foi o fator que mais influenciou a degradação, sendo o pH 9 o que apresentou melhores resultados. A adição de NaOH altera as propriedades da superfície do fotocatalisador e a ionização dos compostos orgânicos, gerando espécies reativas, como ânions que podem gerar radicais OH^- , conforme observado em estudos de Mazzila et al. (2013). Além disso, o pH afeta a fotocatalise ao modificar a carga superficial do fotocatalisador e do contaminante, influenciando diretamente a adsorção de poluentes e conseqüentemente na fotodegradação (LIU, et al, 2019).

A carga catalítica, embora tenha sido o fator de menor influência no planejamento, ainda desempenha um papel importante no processo fotocatalítico (ZAID, et al, 2022). O aumento da quantidade de fotocatalisador pode resultar em uma maior atividade fotocatalítica devido ao acréscimo de sítios ativos na superfície do catalisador, o que também foi observado neste estudo (ZARE, et al, 2021).

4 Conclusões

Conclui-se que tanto o TiO_2 quanto o fotocatalisador sintetizado com frações de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ a 5% mostraram-se promissores na fotodegradação do herbicida diclosulam. A caracterização detalhada de FTIR e DRX permitiram identificar a composição do fotocatalisador que alcançou uma taxa de degradação de 87%, destacando sua eficiência. Além disso, o planejamento experimental Taguchi possibilitou a determinação da condição otimizada para o processo. Com base nesses resultados promissores, futuros estudos continuarão a explorar essa classe de herbicidas, visando aprimorar ainda mais a eficiência dos fotocatalisadores.

Agradecimentos

A UFMA, ao Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental (NCCA), Central Analítica (PPGQUIM/DEQUI/CCET), Central de Materiais e Biosistemas (CeMatBio-UFMA) e ao CNPQ (PROJETO 403991/2023-4).

Referências

- BACHIR, D.; et al. Influence of Operational Parameters on Photocatalytic Degradation of Linuron in Aqueous TiO₂ Pillared Montmorillonite Suspension. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 16 (3) 2021.
- CALDAS, G.; et al. Zero-Biased and Visible Light-Driven Immunosensing of Cardiac Troponin I Biomarker Based on a BiOI/S-g-C₃N₄/Bi-NaTaO₃ Photoelectrochemical Platform. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 34, No. 12, 1825-1836, 2023.
- CHEN, M.; et al. Photoreduction of CO₂ in the presence of CH₄ over g-C₃N₄ modified with TiO₂ nanoparticles at room temperature. *Green Energy & Environment*. Volume 6, No. 6. Pages 938-951. ISSN 2468-0257. 2021.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Agricultura e meio ambiente. Disponível em: <[Agrotóxicos no Brasil - Portal Embrapa](#)>. Acesso em: 26 de agosto 2024.
- GUNDOGNMUS, P.; et al. Preparation and photocatalytic activity of g-C₃N₄/TiO₂ heterojunctions under solar light illumination. *Ceramics International*. Volume 46. No. 13. Pages 21431-21438. ISSN 0272-8842. 2020.
- HUANG, C., et al. Desvendando unidades ativas fundamentais em nitreto de carbono para reações de oxidação fotocatalítica. *Nat Commun* 12, 320 (2021).
- LIU, B.; et al. Persulfate enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A by g-C₃N₄ nanosheets under visible light irradiation. *Chemosphere*. Volume 189, Pages 115-122. ISSN 0045-6535. 2017.
- LU, N. Fabrication of TiO₂-doped single layer graphitic-C₃N₄ and its visible-light photocatalytic activity. *Separation and Purification Technology*. Volume 186. Pages 226-232. ISSN 1383-5866. 2017.
- MATTE, W. Residual activity of diclosulam applied to soybean on cotton crop in succession. *Sociedade Brasileira de Plantas Daninhas*. Vol. 37. No. 2019.
- MIRANDA, H.; et al. Improved photocatalytic activity of g-C₃N₄/TiO₂ composites prepared by a simple impregnation method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Volume 253. Pages 16-21. ISSN 1010-6030. 2013.
- MOQUERO, P. Persistence of imazaquin and diclosulan in different soil moisture. *Revista Agro@ambiente Online*, v. 7, n. 3, p. 331-337 setembro-dezembro, 2013.
- PARUL, K.; et al. Photodegradation of organic pollutants using heterojunctions: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Volume 8, Número 2. ISSN 2213-3437. 2020.
- SUMAN D.; et al. Exploring the synergistic interactions of TiO₂, rGO, and g-C₃N₄ catalyst admixtures in a polystyrene nanocomposite photocatalytic film for wastewater treatment: Unary, binary and ternary systems. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Volume 7, Issue 4. ISSN 2213-3437. 2019.
- WANG, Y.; et al. Photocatalytic activity enhancement of core-shell structure g-C₃N₄@TiO₂ via controlled ultrathin g-C₃N₄ layer. *Applied Catalysis B: Environmental*. Volume 220. Pages 337-347. ISSN 0926-3373. 2018.
- ZAID, H., et al. Recent developments in industrial organic degradation via semiconductor heterojunctions and the parameters affecting the photocatalytic process: A review study. *Journal of Water Process Engineering*. Volume 47. No. 2022. ISSN 2214-7144. 2022.
- ZARE, E.; et al. An overview on non-spherical semiconductors for heterogeneous photocatalytic degradation of organic water contaminants. *Chemosphere*. Volume 280. 130907, ISSN 0045-6535. 2021.
- ZHANG, B.; et al. In situ synthesis of ultrafine TiO₂ nanoparticles modified g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic activity. *Separation and Purification Technology*. Volume 247. No. 116932. ISSN 1383-5866. 2020.