



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E
TECNOLOGIA GOIANO – IF GOIANO - CAMPUS RIO VERDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA
Rodovia Sul Goiana, km 01, Zona Rural – Rio Verde - GO
CEP: 75.901-970. Fones: (64) 3620-5641. Fax: (64) 3620-5640

NANOTUBOS DE TiO_2 SUPORTADOS EM QUITOSANA APLICADOS NA
FOTODEGRADAÇÃO DE DIURON

Amaury de Macedo Silva

Rio Verde – GO

Fevereiro de 2015



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E
TECNOLOGIA GOIANO – IF GOIANO - CÂMPUS RIO VERDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGROQUÍMICA
Rodovia Sul Goiana, km 01, Zona Rural – Rio Verde - GO
CEP: 75.901-970. Fones: (64) 3620-5641. Fax: (64) 3620-5640

NANOTUBOS DE TiO_2 SUPORTADOS EM QUITOSANA APLICADOS NA
FOTODEGRADAÇÃO DE DIURON

Dissertação apresentada ao Instituto
Federal Goiano – Campus Rio verde,
como requisito parcial para a obtenção
do Título de mestre em Agroquímica.

Aluno: Amaury de Macedo Silva

Orientador: Prof. Dr. Adriano Jakelaitis

Coorientador: Prof.^a. Dr.^a. Ana Carolina Ribeiro Aguiar

Rio Verde – GO

Fevereiro de 2015

aos meus pais Ana Rosa de Macedo Silva e Moisés Barbosa da Silva, por apoio oferecido a mim, pelo amor, carinho, dedicação que tiveram ao longo desta jornada e de toda minha vida, aos meus irmãos pelo companheirismo e ao meu professor Rômulo Davi Albuquerque Andrade, pela confiança e ensinamentos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me amparar nos momentos difíceis e me dar força interior para superar as dificuldades. A minha família, meus pais, Moisés Barbosa da Silva e Ana Rosa de Macedo Silva e meus irmãos, Cleidimar de Macedo Silva, Mosiana de Macedo Silva, Kedma de Macedo Silva, Cleriston de Macedo Silva e Márcia Angélica de Macedo Silva, pelo apoio, incentivo no decorrer desta jornada.

Ao professor Dr. Rômulo Davi Albuquerque Andrade, pela orientação, amizade, confiança e incentivo com palavras de apoio, fazendo com que eu sempre seguisse em frente e acreditasse em minha capacidade.

A professora Dr.^a. Ana Carolina Ribeiro Aguiar, pela coorientação, com seus ensinamentos, orientações e contribuições durante o trabalho, colaborando para o meu crescimento acadêmico.

Ao professor Dr. Adriano Jakelaitis, pela orientação, paciência e compreensão.

Aos professores e funcionários do Curso de Pós-Graduação em Agroquímica.

A professora Andréia da UFG (Universidade Federal de Goiás), pelo apoio nas análises de microscopia eletrônica de varredura. Muito obrigado!

Aos colegas e amigos do Programa de Pós-Graduação, especialmente aos pioneiros dessa jornada: Waleska, Elisabeth, Núbia, Eduardo, Andreza, Marília, Rita e Silvânia, pelo convívio, aprendizado e momentos divididos juntos, sejam eles bons ou ruins.

Aos amigos e companheiros do Laboratório de QuimeraTEAM: Carlos Vinícios, Wandalas, Indi, Jéssica, Priscila, Rafaela, Pablo, Isabela e Flávia, pelo companheirismo, risadas e momentos de trabalho e descontração no laboratório. Muito obrigado!

Ao Programa de Pós-graduação em Agroquímica do Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde, pela oportunidade de realização deste trabalho.

Às agências de fomento CAPES, CNPq, pelo apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho o meu sincero agradecimento!

RESUMO

SILVA, A, M. Determinação da capacidade Fotocatalítica de Nanotubos de TiO_2 , suportados em quitosana, aplicados na fotodegradação de Diuron. 2015 Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Agroquímica). Instituto Federal Goiano Campus – Rio Verde, Rio Verde – GO, 2015

Uma das maiores preocupações na atualidade tem sido as questões relacionadas a poluição do meio ambiente, que a cada dia gera prejuízos incalculáveis. A atividade agrícola tem se destacado em relação a esta questão, pois, o uso de defensivos agrícolas teve crescimento exponencial ao longo dos últimos anos, tornando um problema ambiental sério. O diuron é um herbicida que tem amplo uso em várias culturas, e faz parte dos pesticidas que tem tempo de meia vida relativamente alto, podendo gerar prejuízos ambientais, à saúde e até econômico. Tendo em vista tais problemáticas, neste trabalho foi testada a eficiência de catalisador à base de TiO_2 suportado em matriz polimérica na fotodegradação do herbicida, com o intuito de avaliar se este tinha seu tempo de meia vida diminuído, a metodologia utilizada foi o POA (processos oxidativos avançados). A fotodegradação do diuron foi analisada ao longo de um intervalo de tempo, tendo como catalisador da reação, nanotubos de TiO_2 , anteriormente produzido e caracterizado por MEV (microscopia eletrônica de varredura). Além disso, foi testada a capacidade de adsorção/liberação controlada e fotólise direta, em solução de quitosana, por titulação condutimétrica e ao longo de 56 dias respectivamente. Os nanotubos tiveram escala de 5 nm de diâmetro e a partir dos dados de UV-Vis observou-se alta taxa de fotodegradação do herbicida com o uso do catalisador. A liberação ocorreu principalmente em torno de pH 5, sendo que no teste de 56 dias o biopolímero demonstrou um processo de adsorção e dessorção. Espectros de infravermelho demonstraram deslocamentos de bandas nas regiões entre 3500, 1600 e 900 cm^{-1} e variações de intensidade nestas bandas.

ABSTRACT

Major concerns for human beings today have been issues related to the pollution of the environment, that every day generates incalculable damage. The agricultural activity has excelled in this issue, because of the pesticides use that has grown exponentially over the past years, becoming a serious environmental problem. Diuron is a herbicide which has a wide use in various cultures, and it is part of pesticides that have a relatively high half-life, which may cause damage to the environmental human health and even economic. Considering these problems, in this work was tested the catalyst efficiency based on TiO_2 , supported on a polymer matrix in herbicide photodegradation in order to assess whether this had its half-life decreased, the methodology used was the POA (advanced oxidation processes). The diuron photodegradation was analyzed over a time interval, having as a catalyst reaction TiO_2 nanotubes previously produced and characterized by MEV (scanning electron microscopy). Furthermore, it was tested the controlled adsorption/release capacity and straight photolysis in a chitosan solution by conductometric titration, and over 56 days respectively. The nanotubes have a range from 5 nm and from UV-Vis data it was noted a high rate of herbicide photodegradation with the use of the catalyst. The release occurred mainly around pH 5 and in the test 56 days the biopolymer demonstrated a processes adsorption and desorption. Infrared spectra showed displacement of bands in the regions between 3500, 1600 and 900 cm^{-1} and intensity variations in these bands.

Sumário

1 – INTRODUÇÃO	13
2 – REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1 – Polímeros	15
2.1.1 – Biopolímeros	15
2.1.2 – Quitosana	16
2.2 – Processos Oxidativos Avançados	21
2.2.1 – Fotocatálise Heterogênea	22
2.2.2 – Dióxido de Titânio	27
2.2.3 – Nanotubos de Dióxido de Titânio	29
2.2.3.1 – Síntese	29
2.2.3.2 – Tratamento hidrotérmico	30
2.3 – Praguicidas	31
2.3.1 – Herbicidas	31
2.3.2 – Mecanismo de ação dos herbicidas	32
2.3.2.1 – Inibidores do fotossistema (FS II)	33
2.3.3 – Efeito residual	34
2.3.4 – Sorção do herbicida no solo	34
2.3.5 – Lixiviação	35
2.3.6 – Herbicida diuron	35
3 – OBJETIVO GERAL	38
4 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
5 – MATERIAIS E MÉTODOS	40
5.1 – Liberação Controlada	40
5.1.1 – Produção de material adsorvente	40
5.1.2 – Solução do herbicida	40
5.1.3 – Testes de liberação	40
5.4 – Testes de Fotodegradação	40
5.4.1 – Catalisador de TiO_2	40
5.4.2 – Fotocatálise	41
5.4.2.1 – Solução do Diuron/quitosana	41
5.4.2.2 – Fotodegradação	41
5.5 – Efeito do pH	42
5.5.1 – Titulação Condutimétrica	42

6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
6.1 - Teste de liberação controlada	43
6.2 – Catalisador de TiO ₂	44
6.2 – Fotocatálise	44
6.3 - Estudo da influência do pH sobre a adsorção	54
6.4 – Espectros de Infravermelho.....	56
7 – CONCLUSÕES	59
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de desacetilação da quitina por hidrólise enzimática ou tratamento alcalino para obtenção de quitosana	16
Figura 2. Fluxograma de processo de obtenção da quitina (MOURA et al ., 2006)	18
Figura 3. Fluxograma de processo de obtenção da quitosana (MOURA et al., 2006) ...	19
Figura 4. Níveis energéticos dos materiais, condutores, semicondutores de não condutores, E (energia), BC (Banda de condução), BV (Banda de Valência) (DAVIS et al., 1989)	23
Figura 5. Modelo energético de Orbital Molecular para o crescimento das partículas de N unidades monoméricas, e o correspondente espaçamento dos níveis de energia. (BOLZON et al., 2006).....	24
Figura 6. Esquema do mecanismo geral da fotocatalise na superfície da partícula de um semiconductor (BOLZON et al ., 2006)	26
Figura 7. Posições das bandas de condução e banda de valência e os valores das “band gap” de alguns semicondutores (BOLZON et al., 2006).....	27
Figura 8. Representações das estruturas cristalinas do TiO ₂ nas formas alotrópicas rutila e anatase: a estrutura cristalina da rutila possui uma cela unitária de dimensões, a = b = 4.587 Å, c = 2.953 Å, e a fase anatase, a = b = 3.782 Å, c = 9,502 Å (DIEBOLD, 2003)	28
Figura 9. Representação estrutural da molécula do diuron.....	35
Figura 10. Câmara de fotoreação equipada com uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 Watts, um agitador magnético e três culers para resfriamento.	41
Figura 11. Esquema da titulação condutimétrica.	42
Figura 12. Espectro de UV mostrando a adsorção, liberação e diminuição nas concentrações de diuron ocorridas na superfície da quitosana em teste acompanhado durante 56 dias (■) pH 5 (●) pH 8 e (▲) pH 1	43
Figura 13. Micrografia dos nanotubos de TiO ₂ , produzidos pelo método Hidrotérmico	44
Figura 14. Espectro de absorvância ultravioleta da solução de diuron aquosa submetida a fotólise direta.....	45
Figura 15. Espectro de absorvância ultravioleta da solução de diuron em quitosana. ...	45
Figura 16. Curvas de fotodegradação do diuron a) Com 0,1 g de nanotubo b) Com 0,2 g de nanotubo c) Com 0,3 g de nanotubo	47
Figura 17. Curva de calibração com regressão linear para o diuron.....	48

Figura 18. Determinação da concentração dos prováveis subprodutos de degradação do diuron, com variação das quantidades de catalisador utilizado, em que: (—) 0,1g de nanotubo de TiO ₂ ; (—) 0,2g de nanotubos de TiO ₂ e (—) 0,3g de nanotubos de TiO ₂	50
Figura 19. Provável mecanismo de degradação do diuron (KATSUMATA., <i>et al</i> 2009).	51
Figura 20. Esquema fotocatalítico do diuron, em que: (a) degradação na superfície do composto, (b) provável ciclo reacional (BOLZON <i>et al.</i> , 2006).	52
Figura 21. Provável mecanismo para formação dos híbridos de quitosana com o diuron.	53
Figura 22. Curvas de titulação condutimétrica, pH/condutividade VS volume de NaOH, em que (●) condutividade, (■) pH	54
Figura 23. Esquema de interação entre quitosana, TiO ₂ e diuron, em que: (a) regiões de pH baixo, (b) regiões de pH mediano e (c) regiões de pH alto.	55
Figura 24. Espectro de infravermelho do diuron PA	56
Figura 25. Espectro de infravermelho do diuron em solução aquosa	56
Figura 26. Espectro de infravermelho da solução de quitosana.	57
Figura 27. Espectro de infravermelho dos pontos da variação de condutividade obtidos da titulação condutimétrica em que a (1) é a região de deslocamento da banda entre 3000 e 3500 cm ⁻¹ , (2) é a região de deslocamento da banda entre 1500 e 1600 cm ⁻¹ e (3) é a região de deslocamento da banda em 900 cm ⁻¹	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos diferentes métodos de síntese de nanotubos	30
Tabela 2 - Subprodutos de degradação do diuron obtidos por fotólise direta	46
Tabela 3 – Valores estimados para a concentração de degradação do diuron frente a estrutura inicial	49

LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

TiO₂ – Dióxido de Titânio

K_{oc} – Constante de sorção

t_{1/2} – Tempo de meia vida

GD – Grau médio de desacetilação

GA – Grau médio de acetilação

HCl – Ácido clorídrico

NaOH – Hidróxido de sódio

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CG – Cromatografia Gasosa

-NH₃⁺ – Amino protonado

pK – Potencial da Constante

pK_a – Potencial da Constante Ácida

POA – Processos Oxidativos Avançados

UV – Ultravioleta

UV-Vis – Ultravioleta na Região do Visível

hν – energia

E_g – Energia de bang gap

BV – Banda de Valência

BC – Banda de Condução

MAPA – Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento

K_{ow} – Coeficiente de Partição Octanol água

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

UATR – Universal Attenuated Total Reflectance

IVTF – Infravermelho com Transformada de Fourier

pH – Potencial Hidrogeniônico

1 – INTRODUÇÃO

Segundo a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (2013), o Brasil tem no agronegócio uma das suas maiores fontes de renda, sendo em 2013 a área comercial que manteve o país em situação de desenvolvimento e crescimento econômico. A obtenção e manutenção da produtividade se fazem necessárias para atender a demanda por alimento causado pelo aumento da população mundial, assim, faz-se necessário o uso de grandes quantidades de pesticidas nas áreas agrícolas, por causa das várias pragas que as culturas cultivadas podem ser acometidas durante a fase de produção, pragas que podem gerar perdas de produtividade e consequente diminuição dos lucros (EMBRAPA, 2010).

Segundo Vilela (1989) o grande problema dos pesticidas está no uso indiscriminado destes compostos que podem provocar efeitos catastróficos ao meio ambiente e à saúde humana, tendo em vista que grande parte destes são extremamente tóxicos, podendo provocar problemas como doenças crônicas, cânceres, teratogenia, mutagenia entre outros (HRELIA *et al.*, 1996; NURMINEN, 1995).

Quando se fala de pesticida, dois parâmetros muito importantes devem ser levados em consideração, a persistência e a lixiviação, pois, podem exercer efeitos adversos, tornando seu uso indesejável (HRELIA *et al.*, 1996).

A persistência é caracterizada pelo tempo que a molécula fica no ambiente sem que passe por nenhum processo natural de degradação, esta característica é determinada a partir da análise do tempo de meia vida ($t_{1/2}$) (NURMINEN, 1995).

A lixiviação é a capacidade que o princípio ativo tem de penetrar no perfil do solo, sendo que dois parâmetros são utilizados para caracterizá-lo: tempo de meia vida e a constante normalizado para matéria orgânica (Koc), quanto menor a o Koc e maior o $t_{1/2}$, mais lixiviável (BRADY, 1974).

A persistência e a lixiviação são dois problemas que se resolvidos diminuiriam muito os impactos negativos causados pelo uso dos pesticidas. Uma forma interessante de se conseguir tal feito seria obter um catalisador que exercesse a degradação dos produtos agroquímicos antes que os mesmos pudessem promover problemas ambientais após a aplicação, e em consequência humanos e econômicos (BRADY, 1974).

A degradação de pesticidas após a aplicação na lavoura se dá através de vários agentes naturais, diminuindo consideravelmente sua concentração ou sendo completamente mineralizado, a degradação microbiológica é a principal forma pela qual se tem a degradação de pesticidas, mas, outros agentes também podem exercer tal

função, como, a fotólise pela radiação solar, hidrólise, degradação química e decomposição pelas plantas. Além disso, os pesticidas podem ter outros destinos: volatilização, adsorção, fluxo capilar e lixiviação (APPLEBY; DAWSON 1994).

A poluição das águas e do meio ambiente por compostos orgânicos tóxicos ou não biodegradáveis, de origem industrial ou de outra fonte antropogênica, causa sérios problemas e prejuízos à saúde do homem e de outros seres vivos. A grande diversidade de poluentes de diferentes composições químicas exclui a possibilidade de emprego de um método de tratamento universal e abre um leque para o desenvolvimento de métodos de tratamento especiais para a descontaminação da água (PRADO *et al.*, 2004).

Existem diversas metodologias de tratamento de efluentes tais como: incineração, tratamento biológico, adsorção em matrizes sólidas, etc. Porém, estas técnicas possuem alguns inconvenientes tais como: a formação de dioxinas e furanos causadas pela combustão incompleta durante a incineração; longos períodos de tempo para que o tratamento biológico seja eficaz; bem como o processo adsorativo está baseado na transferência de fase dos contaminantes, sem que estejam realmente destruídos (BAYRAMOGLU., 2003).

Dentre os diversos processos de descontaminação ambiental, deve-se destacar os processos oxidativos avançados, os quais estão baseados na geração de radicais livres HO• que são agentes altamente oxidantes. (KOMINAMI *et al.*, 2001).

A fotodegradação tem despertado o interesse de vários grupos de pesquisa por todo mundo, catalisadores produzidos a partir de óxidos de metais semicondutores são irradiados promovendo a quebra de moléculas de poluentes orgânicos como corantes de indústrias têxteis em água. O desenvolvimento da tecnologia de fotodegradação foi obtido principalmente pelo uso de óxido de titânio anatase que tem uma energia de band gap de 3,2 V, um dos maiores entre os semicondutores e características que o torna um material perfeito para estudo nesta área (MILLS *et al.*, 1993).

O desenvolvimento de materiais suportados em matrizes poliméricas é de grande interesse científico, pois, essas matrizes podem contribuir com características específicas, tais como, maior estabilidade térmica e mecânica (MUKHOPADHYAY, 2004). Assim, neste trabalho, desenvolveu-se um catalisador de TiO₂ suportado numa matriz polimérica, com o intuito de determinar a eficiência deste como fotocatalisador na degradação do herbicida diuron.

2 – REVISÃO DE LITERATURA

2.1 – Polímeros

A definição de polímeros e de macromoléculas podem se confundir às vezes, tendo em vista que os polímeros são macromoléculas, porém, a palavra macromolécula é mais usada para definir qualquer molécula grande de alto peso molecular, enquanto os polímeros são também macromoléculas de alto peso molecular, porém, originário do segmento ao longo da cadeia de monômeros; *poli* significa muitos e *meros* significa partes e *mono* significa uma, ou seja, polímeros são ligações de vários monômeros formando uma cadeia longa ou polímero (LUCAS, 2001).

Os polímeros têm um papel de grande relevância na sociedade contemporânea, é largamente utilizado em diversos setores da economia como: medicina, indústria farmacêutica, agricultura, embalagens entre outros (BORSCHIVER *et al.*, 2008).

O petróleo é a principal matéria-prima para produção de polímeros (PRADELLA, 2006), porém, com os conflitos no oriente médio, região em que se produz a maior quantidade de petróleo no mundo, o elevado preço e a crescente preocupação da população mundial com a poluição, faz-se necessário a busca por novos materiais capazes de substituir os polímeros de origem não renovável, nesta direção surge como alternativa os biopolímeros (BORSCHIVER *et al.*, 2008).

Uma das várias formas de classificação de polímeros é quanto a sua ocorrência, podendo ser estes naturais ou sintéticos. Os polímeros naturais, ou seja, encontrados na natureza, apresentam, de um modo geral, estruturas mais complexas que os polímeros sintéticos. Como exemplos de polímeros naturais podem ser citados: proteínas; polissacarídeo; gomas; elastômeros; entre outros, estes também são geralmente chamados de biopolímeros devido a sua origem natural (LUCAS, 2001).

2.1.1 – Biopolímeros

Segundo Pradella (2006), biopolímero pode ser definido como qualquer polímero (ácido nucleico, proteínas e carboidratos), produzido a partir de matérias-primas renováveis, como: cana-de-açúcar, milho, mandioca e batata, e óleos de girassol, soja e mamona. Com esse material, a indústria já produz sacolas, sacos para acondicionar alimentos e/ou lixo cuja textura se assemelha às luvas cirúrgicas e até produtos com mais rigidez, como pratos, copos e talheres.

Os biopolímeros são uma das principais alternativas aos materiais plásticos derivados do petróleo, enquanto o plástico derivado de petróleo leva, em média, 40 anos para se decompor, os biopolímeros demoram no máximo 180 dias. Os materiais são biodegradáveis se decompõem 100%, sendo estes orgânicos têm a vantagem de serem compostáveis, e se transformarem em adubo orgânico pela decomposição bacteriana (BOHMERT *et al.*, 2002; ROSA *et al.*, 2001; ROSA *et al.*, 2002).

2.1.2 – Quitosana

A quitosana é o principal derivado da quitina, obtida pelo processo de desacetilação do polímero primário, via tratamento alcalino ou via hidrólise enzimática (Figura 1) (TANGPASUTHADOL, 2003).

A principal matéria-prima para a produção de quitina, fonte de quitosana tem sido os rejeitos de crustáceos, entre eles os caranguejos, camarões e lagosta, sendo estes, considerados também os mais baratos, havendo a disponibilidade muito grande deste material sendo descartado (BRESSER-JUNIOR E GONÇALVES, 2013).

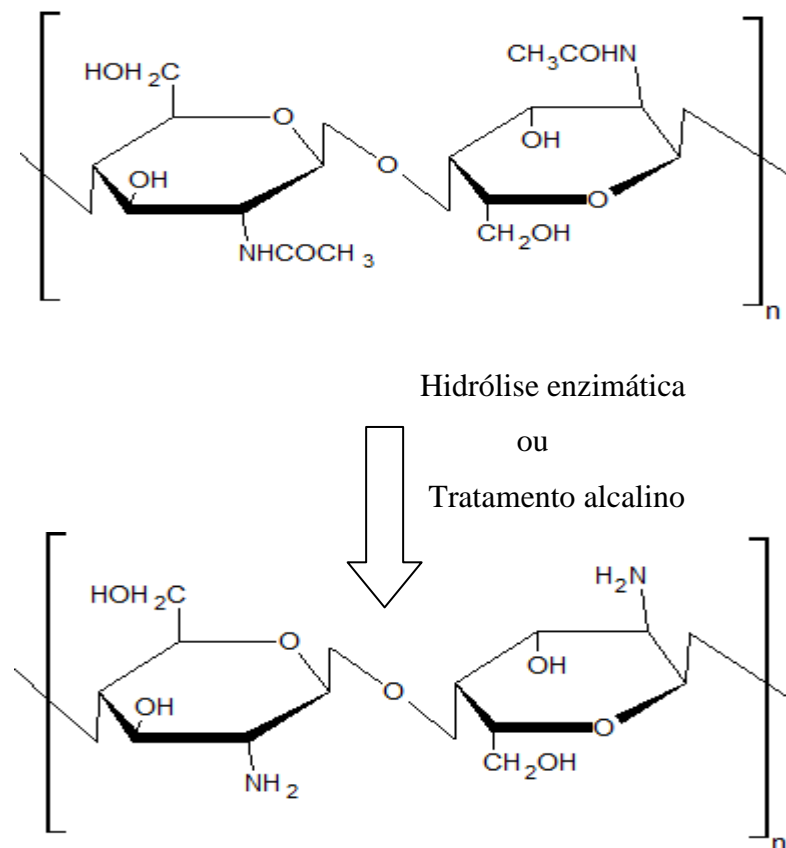


Figura 1. Reação de desacetilação da quitina por hidrólise enzimática ou tratamento alcalino para obtenção de quitosana

A estrutura química da quitosana favorece o uso do biopolímero em aplicações e estudos de fixação e de liberação controlada de diversas substâncias, especialmente medicamentos, esta técnica faz com que o processo de absorção da molécula seja mais eficiente, sendo liberado gradualmente de acordo com as necessidades do corpo (SKJAK-BRAEK *et al.*, 1988).

Um biopolímero altamente reativo e que vem sendo muito utilizado é a celulose, por causa da presença de grupos hidroxil reativos em sua cadeia polimérica, porém, a quitosana se apresenta ainda mais reativa, pois, grupamentos amino contido neste último se torna mais suscetível a modificações estruturais, tornando mais vantajosa (KUMIRSKA *et al.*, 2011). Sua utilização tem sido cada vez mais sugerida, pois, testes realizados com este biopolímero têm mostrado que as propriedades deste, frente a outros materiais, são mais vantajosos (JUNIOR, 1999).

A quitosana é amplamente utilizada nas indústrias de alimentos, farmacêuticas, têxteis, ambientais e outros. A sua estrutura química é formada por copolímeros beta - (1-4) - glicose -D- 2-amino-2-desoxi e beta - (1-4) - acetamida -2 desoxi -D- glicose (SANTOS *et al.*, 2003). São biopolímeros extraídos de rejeitos industriais, possuem fontes renováveis, não tóxicos, são inertes no trato gastrointestinal dos mamíferos, são facilmente biodegradados, disponíveis em diversas formas (pó, grão, membrana, esponja, algodão, fibra, fios e géis) e apresentam sítios doadores de elétrons (GOMES *et al.*, 2010). É um biopolímero natural que somente é encontrado diretamente em alguns microrganismos, ou seja, é pouco abundante na natureza. Sendo assim, tem-se maior obtenção de quitosana via desacetilação da quitina, ainda assim, sendo considerada um biopolímero natural (GOMES *et al.*, 2010).

A obtenção se dá a partir de resíduos de crustáceos e pode ser descrito em três etapas principais, são elas: desproteinização em meio alcalino diluído, uma vez que geralmente se encontram associadas a proteínas; desmineralização em meio ácido diluído, pela presença de carbonatos de cálcio; desacetilação em meio alcalino concentrado. Ajustes nas etapas são necessários dependendo da matéria-prima e/ou finalidade (MOURA *et al.*, 2006).

As Figuras 2 e 3 trazem as etapas de obtenção da quitina e de seu produto de desacetilação, a quitosana.

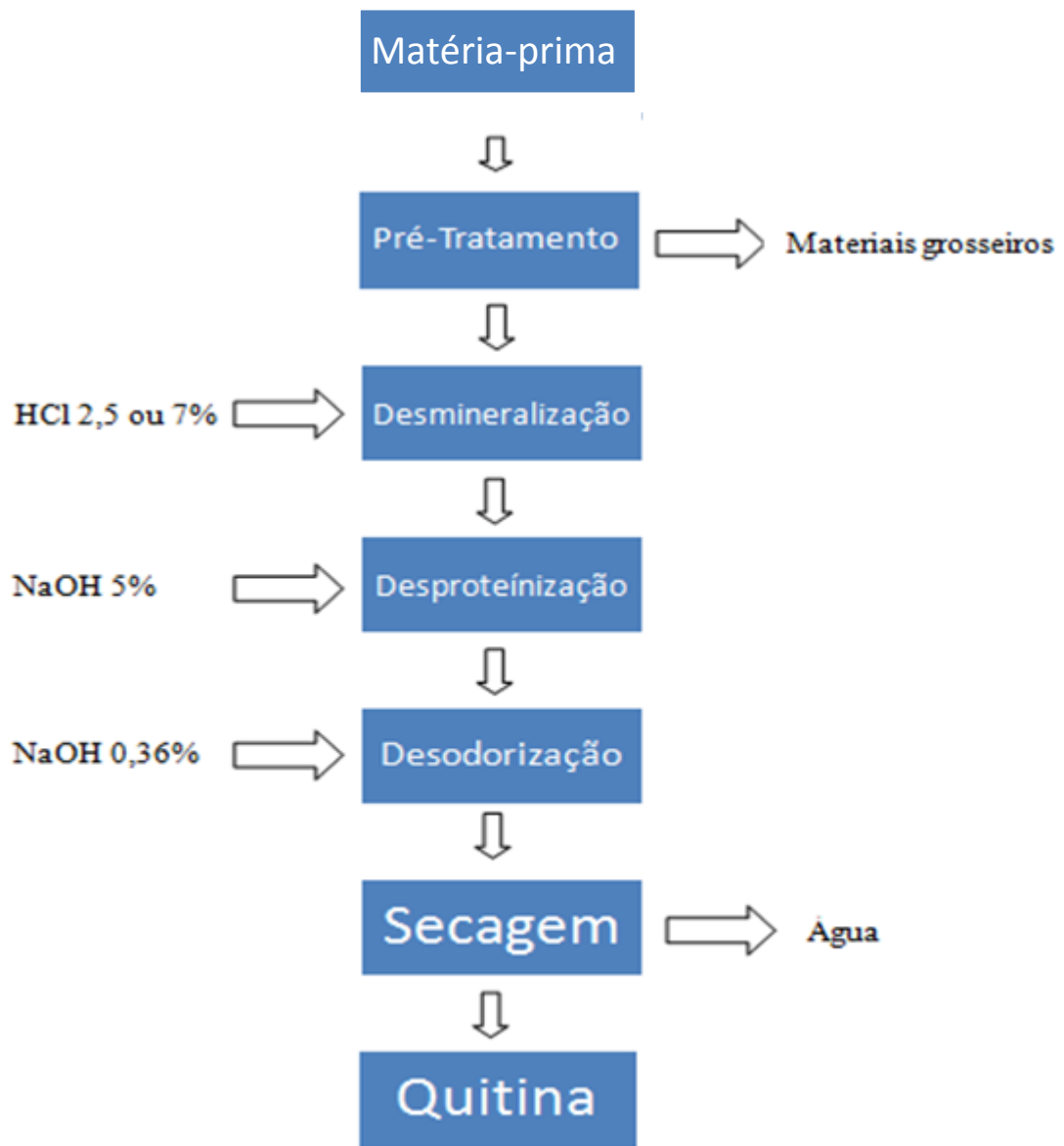


Figura 2. Fluxograma de processo de obtenção da quitina (MOURA et al ., 2006)

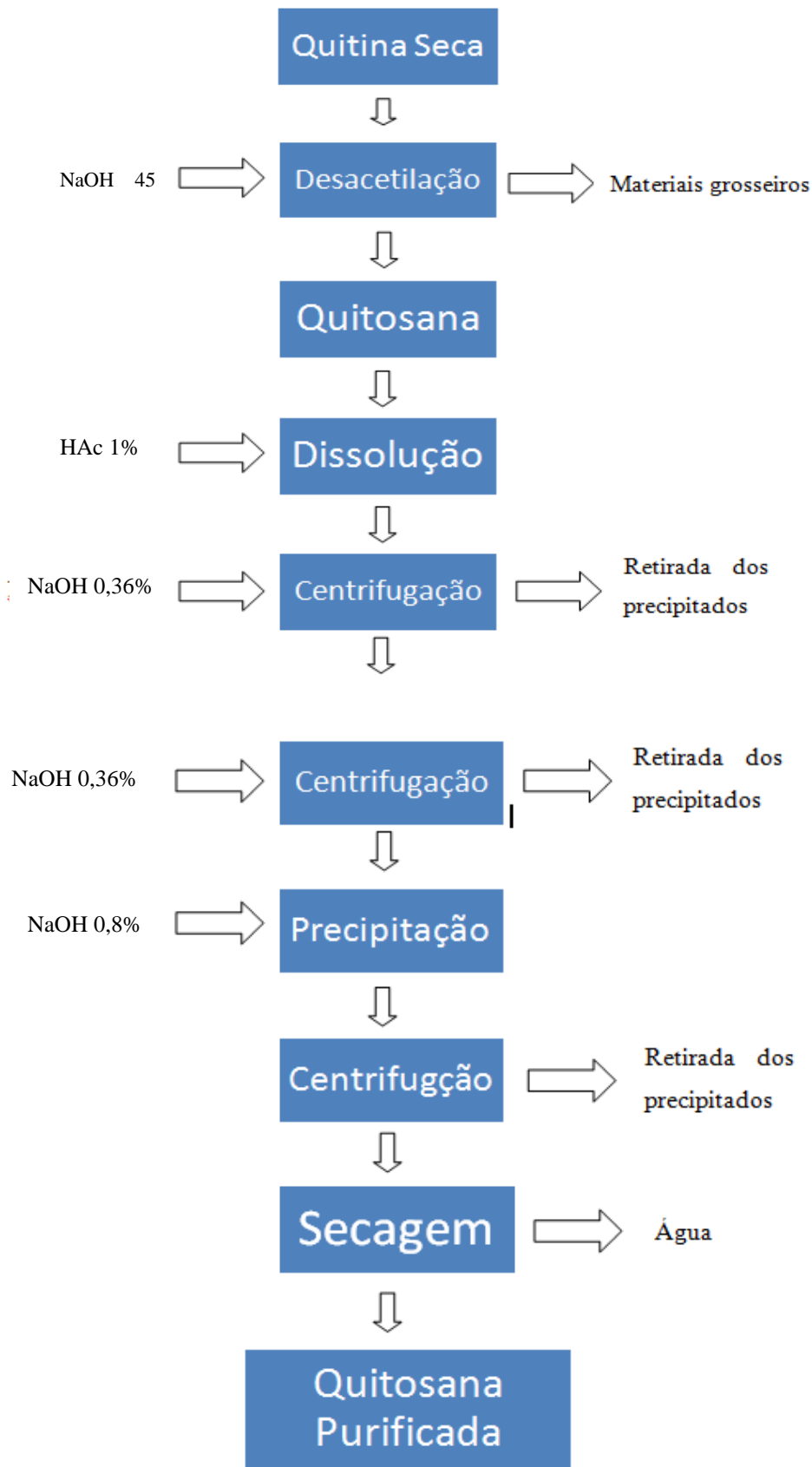


Figura 3. Fluxograma de processo de obtenção da quitosana (MOURA et al., 2006)

O Brasil se apresenta com um potencial produtor, pela sua vasta área litorânea, em que grande quantidade de rejeitos de frutos do mar é produzida anualmente, principalmente na região nordeste e se tem grande consumo de caranguejos e outros frutos do mar. Estes biopolímeros podem ser encontrados em espécies comuns brasileiras, como no camarão-rosa, no caranguejo-uçá e na lagosta (PRADO *et al.*, 2004).

O primeiro país a produzir quitosana em escala industrial em 1971, foi o Japão, sendo que em 1986 passou a ter 15 indústrias produtoras, com tecnologia bem avançada (BRESSER-JUNIOR E GONÇALVES, 2013).

Geralmente dois parâmetros muito importantes são considerados para se obter um produto comercial: grau de desacetilação (GD) variando de 70 a 95% e massa molar na faixa de 104-106 g mol⁻¹, como muitas das propriedades destes polissacarídeos estão intimamente relacionadas a estes dois parâmetros, torna-se imprescindível a determinação dos mesmos (DOMARD, 1987).

A caracterização da quitosana a partir dos parâmetros, grau médio de desacetilação (GD) ou o grau médio de acetilação (GA), são calculados através da média de unidades monoméricas desacetiladas ou acetiladas do polímero, podendo ser determinadas por diversas metodologias, como: espectroscopia na região do infravermelho, ultravioleta, RMN H¹ e C¹³, análise térmica, cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), cromatografia gasosa (CG), potenciometria, entre outras, sendo mais comum a determinação por meio do espectro de infravermelho do polímero (JUNIOR, 1999). É insolúvel em água, mas se dissolve em soluções aquosas de ácidos orgânicos, como acético, além de ácidos inorgânicos, como ácido clorídrico diluído, resultando em soluções viscosas (AHMED, 2014)

A solubilidade da quitosana está relacionada com a quantidade de grupos amino protonados (-NH₃⁺) na cadeia polimérica. Quanto maior a quantidade destes grupos, maior a repulsão eletrostática entre as cadeias e a solvatação em água. O grau de protonação pode ser determinado pela variação da concentração. Para uma dada concentração de ácido, o grau de protonação depende do pK do ácido usado para solubilizar (AHMED, 2014).

A quitosana tem variadas aplicabilidades, uma que vem se destacando é a sua utilização como material ancorante para liberação controlada de moléculas orgânicas, como, corantes e pesticidas, é de fácil manuseio, sendo assim, infere-se que este biopolímero poderia ser utilizado como material carreador ou como suporte para

semicondutores em tecnologia que vem sendo estudada nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POA).

2.2 – Processos Oxidativos Avançados

Atualmente existe grande preocupação em relação aos resíduos industriais e domésticos lançados no meio ambiente, pois, este resíduo é o causador de muita poluição e precursor de várias doenças. Maior atenção deve ser dada a poluição das águas em virtude da importância que esse líquido possui. Cerca de 70% da superfície do nosso planeta é coberto por água e suas propriedades físicas e químicas controlam as condições climáticas que tornam possível a vida na Terra (O'NEILL, 1985).

Embora o volume de água presente na Terra seja grande (1,41 bilhões de km³), 98% da mesma se encontra como água salgada, nos oceanos e mares e 2% como água doce. Destes 2%, 87% se encontram na forma de geleiras e o restante se divide em águas subterrâneas, de superfície, no solo, na atmosfera e nos seres vivos. Sendo assim, o homem dispõe somente de 2.000 Km³ de água doce, na forma de rios e lagos, para satisfazer suas necessidades (CHAPMAN, 1990).

A escassez de água e o aumento populacional mundial tornam esta situação quase insustentável, tornando imprescindível a conscientização de que este é um recurso que deve ser preservado a todo custo e usado de forma racional (KONDO E JARDIM, 1991).

As tecnologias atuais de tratamento de água e efluentes tóxicos e não biodegradáveis disponíveis no mercado, como incineração e adsorção, estão baseadas apenas na transferência de fase destes poluentes não os destruindo, são ineficientes para degradar e depurar esses tipos de poluentes (PRADO *et al.*, 2004).

Uma alternativa a tais métodos são os Processos Oxidativos Avançados (POA), que nos últimos anos vêm se difundindo e crescendo, no intuito de resolver estes problemas. Os POA são caracterizados como processos limpos de oxidação na fase aquosa, têm sido empregados em pesquisas no tratamento de poluentes orgânicos, como por exemplo corantes e organoclorados (PRADO *et al.*, 2004)..

Essa tecnologia se baseia na formação de radicais hidroxila (OH•), que ataca agressivamente compostos xenobióticos e micropoluentes, tais como: corantes, pesticidas e organo-persistentes, independentemente da presença de outros, em fase

gasosa ou adsorvida numa matriz sólida, essas reações acontecem de forma rápidas e indistinta promovendo a completa mineralização (PRADO *et al.*, 2004).

Os POAs têm maior capacidade de degradação de substratos que são altamente refratários em relação aos métodos de tratamento convencionais. Sendo assim, os POAs apresentam uma série de vantagens, sendo elas:

- 1 - Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- 2 - São muito usados para compostos refratários a outros tratamentos;
- 3 - Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- 4 - Podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- 5 - Tem forte poder oxidante, com constante cinética de reação elevada;
- 6 - Geralmente não necessitam de pós-tratamento ou disposição final; tendo sido usado oxidante suficiente,
- 7 - Mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;
- 8 - Melhoram as qualidades organolépticas da água tratada
- 9 - Possibilitam tratamento *in loco* (PRADO *et al.*, 2004; TEIXEIRA E WILSON, 2004)

As técnicas dos POA abrangem a combinação de oxidantes fortes, como ozônio (O₃) com luz UV e/ou peróxido de hidrogênio (H₂O₂), processos Fenton e foto-Fenton (homogêneo) e fotocatalise heterogênea mediada com semicondutores como: TiO₂, ZnO, CdS, Fe₂O₃, Nb₂O₅ e entre outros. Cada uma destas técnicas possui vantagens e desvantagens específicas. Cada geração de ozônio ou a produção de OH• artificialmente via luz UV como no caso de H₂O₂/UV e nos processos foto-Fenton requer uma energia e produtos químicos significantes e específicos (LUTTERBECK *et al.*, 2014).

2.2.1 – Fotocatalise Heterogênea

Tendo em vista que os métodos atuais de tratamento de compostos tóxicos e não biodegradáveis em água, têm sua eficiência cada vez mais questionada, surgiu interesse nas últimas décadas por técnicas de fotodegradação com a utilização de semicondutores (PRADO *et al.*, 2004)..

Fotodegradação é um termo comumente usado para se referir à completa mineralização, que é a conversão de compostos orgânicos em CO₂, H₂O, NO₃⁻, ou outros óxidos, íons haletos, fosfatos, etc (PRADO *et al.*, 2004).

Ao utilizar radiação UV associado ao catalisador produzido a partir de um óxido semiconductor, promove-se o aumento da eficiência da despoluição quando comparado com o processo que utiliza somente UV, por causa de dois mecanismos sinérgicos: pelo efeito da radiação UV, e pelos sítios altamente oxidantes formados na superfície do catalisador (HOFFMANN *et al.*, 1995).

Várias degradações começam com a oxidação parcial, e estudos mecanísticos relevantes sobre fotodegradação frequentemente focam nos primeiros estágios que envolvem foto-oxigenação, clivagens oxidativas, outras conversões oxidativas (ou transformações) tais como interconversões através de grupos funcionais (HOFFMANN *et al.*, 1995).

Os semicondutores usados em fotocatalise geralmente são baratos, atóxicos, e podem ser usados extensivamente sem ter a perda substancial da atividade fotocatalítica (DAVIS *et al.*, 1989).

Por meio da Figura 4 é possível observar a diferença entre os materiais condutores, semicondutores e não condutores (DAVIS *et al.*, 1989).

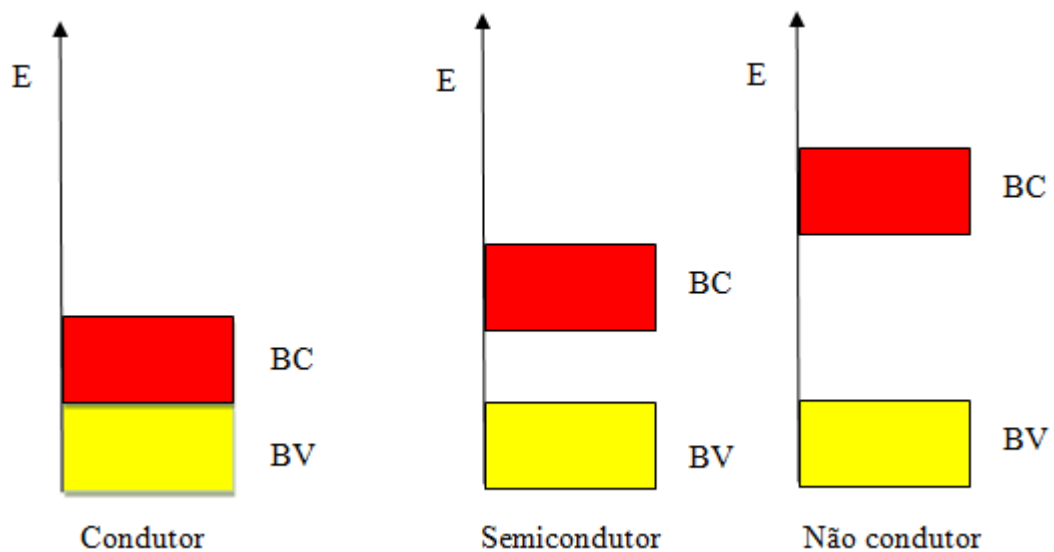


Figura 4. Níveis energéticos dos materiais, condutores, semicondutores e não condutores, E (energia), BC (Banda de condução), BV (Banda de Valência) (DAVIS *et al.*, 1989)

A diferença energética entre os orbitais diminui com o aumento do número de átomos. No caso específico dos semicondutores, a diferença entre a banda de valência e a banda de condução é pequena (de 10^2 - 10^9 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$, enquanto os metais apresentam

o valor de $10^6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Assim, estes compostos conduzem eletricidade com o aumento de temperatura ou por irradiação de luz (BOLZON *et al.*, 2006).

A grande diferença de condutividade entre metais e semicondutores reflete predominantemente na concentração dos transportadores de cargas livres. Além disso, as partículas do semiconductor mantêm o máximo da atividade depois de repetidos ciclos catalítico, quando recuperadas por filtração ou centrifugação, ou outros métodos de reciclagem (HOFFMANN *et al.*, 1995; BOLZON *et al.*, 2006).

Os óxidos de metais de transição geralmente são os utilizados em fotocatalise heterogênea, tais como, TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , e Nb_2O_5 que podem agir como sensibilizadores de processos redox fotoinduzidos em virtude de sua estrutura eletrônica que é caracterizada por uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia (HOFFMANN *et al.*, 1995).

De acordo com a teoria do orbital molecular, orbitais atômicos se combinam em uma molécula formando orbitais moleculares (Figura 5).

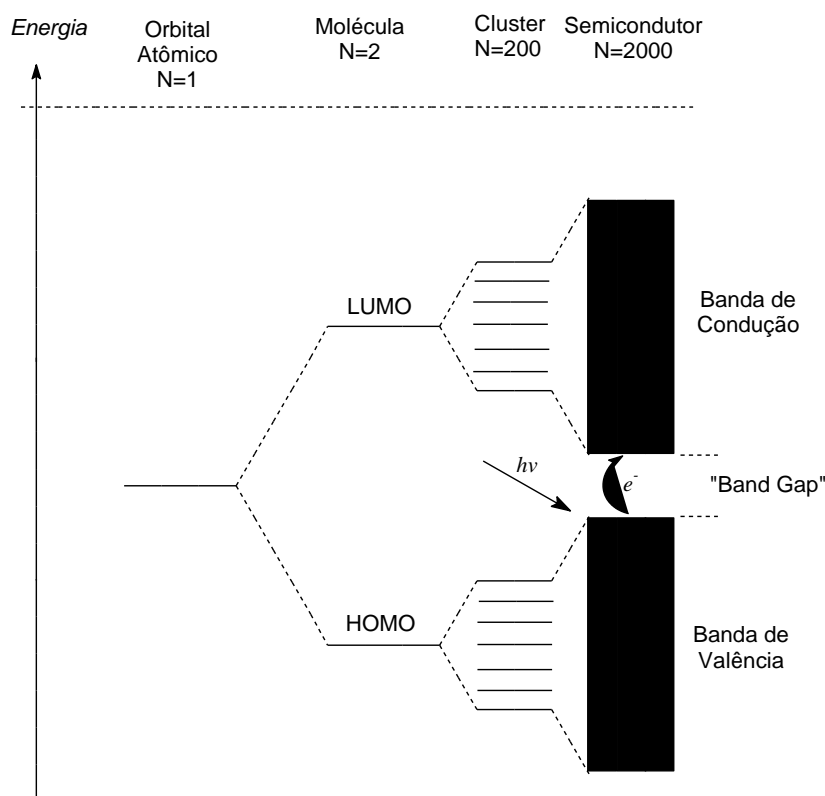


Figura 5. Modelo energético de Orbital Molecular para o crescimento das partículas de N unidades monoméricas, e o correspondente espaçamento dos níveis de energia. (BOLZON *et al.*, 2006)

Os elétrons de semicondutores agem como transportadores móveis para a banda de condução e consecutivamente geram lacunas na banda de valência. Normalmente os semicondutores possuem baixa concentração de transportadores quando comparados com os metais (KUNG *et al.*, 1977).

A banda de valência é o resultado do recobrimento entre os orbitais de valência dos átomos individuais, enquanto a banda de condução é o resultado do recobrimento entre os orbitais de maior energia parcialmente preenchidos ou vazios. Nestes materiais o número de elétrons na banda de condução é igual ao número de buracos na banda de valência (PRADO *et al.*, 2004).

O processo de movimentação de cargas é causado pela absorção de um fóton de energia $h\nu$, uma vez que esta transição eletrônica é maior ou igual a energia da band-gap E_g (banda que separa a banda de condução da banda de valência) e acarreta na formação de um par elétron/lacuna na superfície do semicondutor (KUNG *et al.*, 1977). A lacuna formada na BV pode oxidar com espécies doadoras de elétrons como água e as OH^- adsorvidos na superfície do catalisador formando radicais hidroxila, enquanto o elétron na BC reage com espécies receptoras de elétrons como O_2 , formando espécies de oxigênio reativas como peróxido e ânions superóxidos, posteriormente formando o mesmo radical hidroxila (BAHNEMANN, 2004).

A formação do par elétron/lacuna promove subsequentemente a recombinação eletrônica para a banda de valência e a dissipação de energia na forma de calor. Os elétrons da banda de condução e as lacunas da banda de valência possuem um valor de energia particular com respeito a um eletrólito. A reatividade delas para com um eletrólito pode desta maneira ser descrita energeticamente por um tipo de potencial redox (MONTAGNER *et al.*, 2005).

Os potenciais redox são uma medida de afinidade eletrônica de um sistema redox. Desta maneira, as lacunas da banda de valência são fortes agentes oxidantes, possuindo desta forma, maior afinidade para aprisionar elétrons, enquanto os elétrons da banda de condução são bons agentes redutores que por outro lado possuem maior tendência de liberar elétrons (BAHNEMANN, 2004)

A Figura 6, mostra como ocorre a sobreposição das bandas de energia de um semiconductor genérico (banda de valência BV, banda de condução BC) com a geometria suposta de uma partícula esférica.

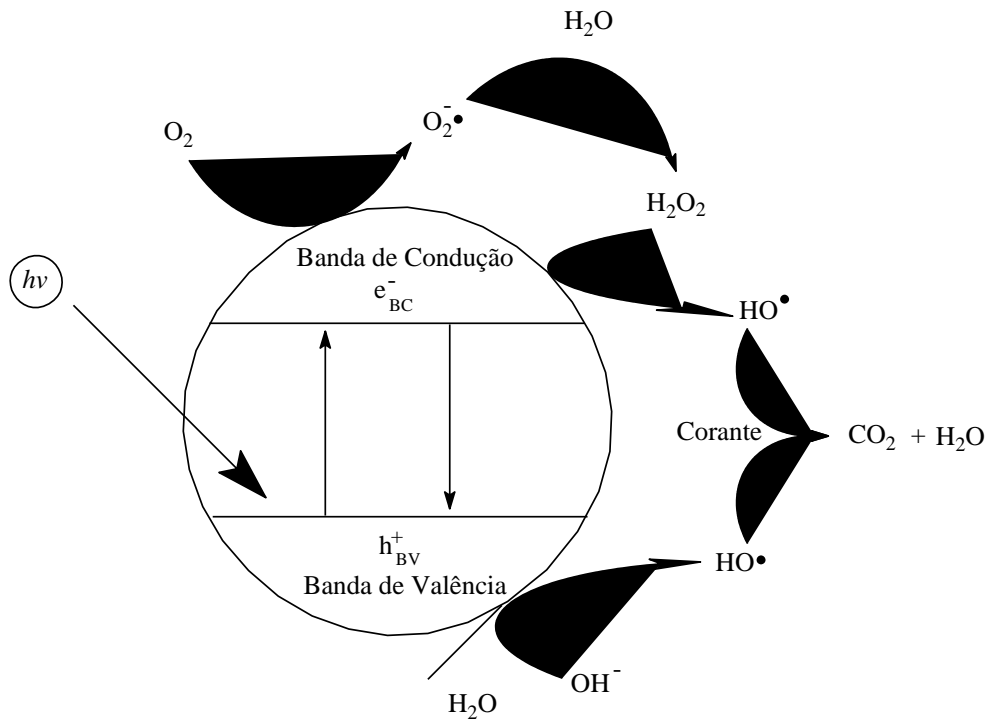


Figura 6. Esquema do mecanismo geral da fotocatalise na superfície da partícula de um semiconductor (BOLZON et al ., 2006)

Os catalisadores mais usados para fotodegradação são o TiO_2 na estrutura anatase e o ZnO . Estes dois óxidos são eficientes pelo fato de formarem um hidróxido estável em meio aquoso, permitindo melhor interação com o contaminante (GERISCHER, 1993).

Observando os valores de “band gap” (Figura 7), o TiO_2 na sua forma anatase tem energia de 3,2 eV que o torna um semiconductor perfeito para ser usado em fotodegradação.

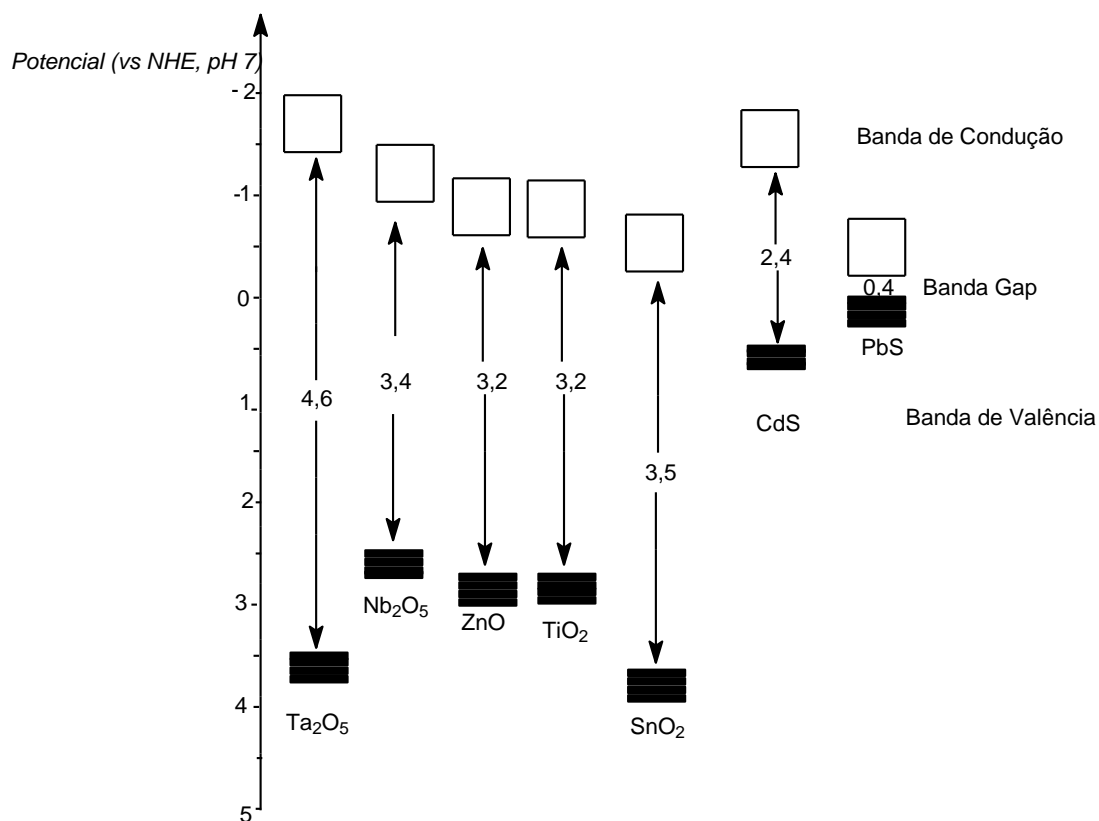


Figura 7. Posições das bandas de condução e banda de valência e os valores das “band gap” de alguns semicondutores (BOLZON et al., 2006)

2.2.2 – Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) compõe a família dos óxidos de metais de transição. Tem despertado grande interesse de pesquisadores para a aplicação na área tecnológica e científica principalmente no que se refere ao uso deste óxido como: fotocatalisador em catálise heterogênea (McMURRAY *et al.*, 2006), em células solares (MURAKOSHI *et al.*, 1995), sensores de gás (JOO *et al.*, 2010), na indústria como pigmento branco em tintas e cosméticos, filme protetor contra corrosão (HAGAN *et al.*, 2009) entre outros.

O dióxido de titânio pode ser encontrado em três formas alotrópicas: rutila (simetria tetragonal, grupo espacial (D144b(P42/mnm))) (GRANT, 1959), anatase (simetria tetragonal, grupo espacial (D194b(I41/amd))) (DIEBOLD, 2003) e bruquita (simetria ortorrômbica, grupo espacial (D152h/(Pbca))) (THOMPSON, YATES JUNIOR, 2006). As formas anatase e rutila são as mais estudadas e utilizadas nas

inúmeras aplicações deste semiconductor, a Figura 8 mostra a estrutura cristalina e a cela unitária da rutila e da anatase.

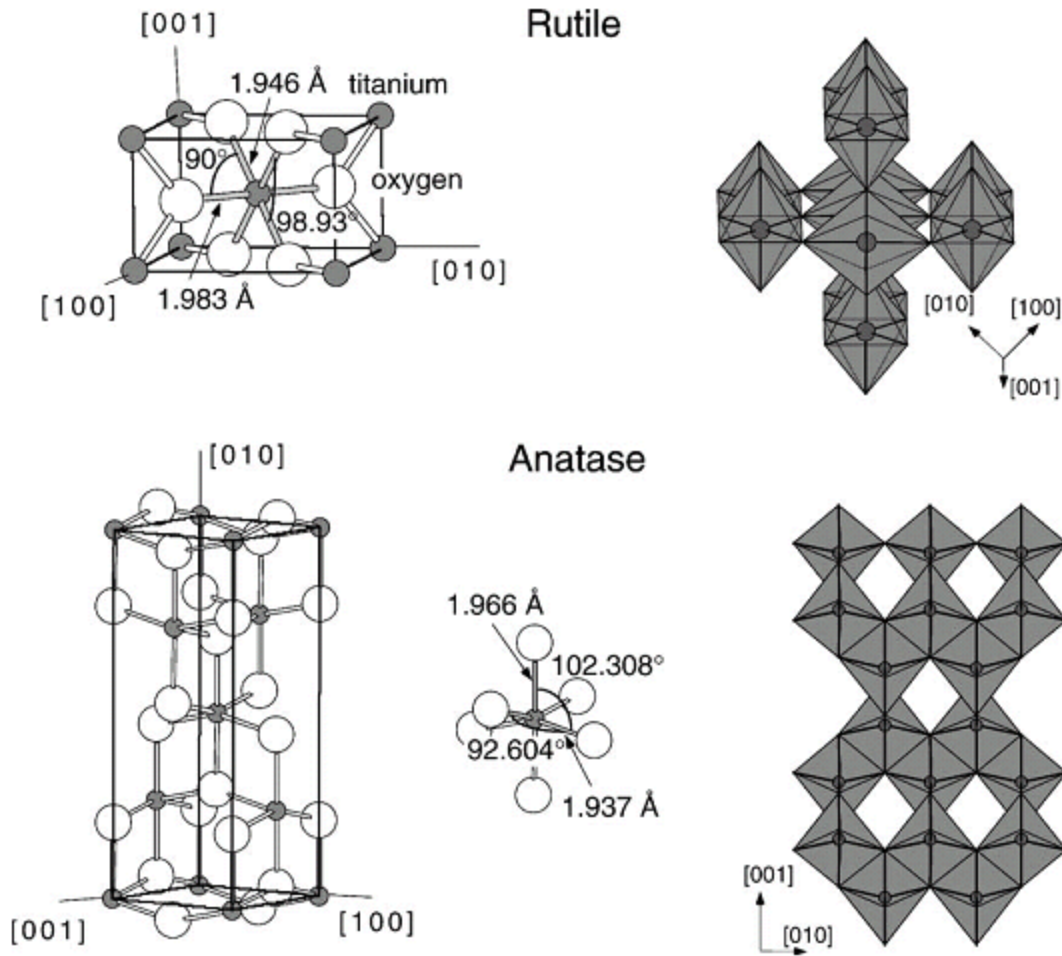


Figura 8. Representações das estruturas cristalinas do TiO₂ nas formas alotrópicas rutila e anatase: a estrutura cristalina da rutila possui uma cela unitária de dimensões, $a = b = 4.587 \text{ \AA}$, $c = 2.953 \text{ \AA}$, e a fase anatase, $a = b = 3.782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$ (DIEBOLD, 2003)

A partir de observações feitas na Figura 8, percebe-se que as células unitárias dos alótropos, rutila e da anatase, estão descritas como um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio em configurações octaédricas. A diferença entre a estrutura dos dois cristais são as distorções das ligações Ti-O nos octaedros e pelas disposições espaciais (CARP *et al* , 2004). Na fase rutila cada octaedro está rodeado por outros 10 octaedros vizinhos, enquanto na fase anatase cada octaedro está rodeado com 8 octaedros vizinhos. Estas diferenças na estrutura do TiO₂ resultam em densidades e estruturas de bandas eletrônicas diferentes (DIEBOLD, 2003). Para a anatase a energia de, “band gap”, é $E_g = 3,2 \text{ eV}$ e densidade $d = 3,830 \text{ gcm}^{-3}$ e para a rutila: $E_g = 3.02 \text{ eV}$ e $d = 4,240 \text{ gcm}^{-3}$ (DIEBOLD, 2003).

Segundo Smith *et al* (2009), através de cálculos termodinâmicos baseados em valores de calorimetria mostram que a forma alotrópica mais estável termicamente deste semicondutor é a rutila, porém, a anatase é a mais estável cineticamente em temperatura ambiente, por causa da sua lenta passagem para a fase rutila, e que praticamente não se observa esta transição (KUMAR *et al.*, 1992). As duas fases alotrópicas do TiO₂ podem ser utilizados como catalisadores, porém a anatase geralmente apresenta maior atividade fotocatalítica (JUNG *et al.*, 2004).

A formação de hidrocóides estáveis em meio aquoso, apesar, de ser benéfico em relação a maior interação do TiO₂ como o contaminante, também traz alguns problemas, principalmente com relação a reutilização do catalisador que fica prejudicada, por causa, da dificuldade de separação deste, do meio reacional.

2.2.3 – Nanotubos de Dioxido de Titânio

Os nanotubos de TiO₂ são interessantes por possuírem elevada área superficial específica, e apresentam propriedades e aplicações de nanopartículas de TiO₂ convencional, como larga banda de gap e ação fotocatalítica, combinadas com as de titanatos em camadas, como capacidade de trocar íons (BAVYKIN *et al.*, 2006).

A grande vantagem do uso de nanotubos de TiO₂ em relação ao TiO₂ tradicional, segundo Costa e Prado (2009), é a facilidade de recuperação dos mesmos da solução. Os nanotubos de TiO₂ podem ser reciclados e reutilizados em vários ciclos fotocatalíticos, mantendo 90% de sua atividade após dez ciclos de reação, em contraste com seu precursor TiO₂ que perde sua atividade durante o segundo ciclo catalítico.

2.2.3.1 – Síntese

A síntese dos nanotubos de TiO₂ pode ser feita de três maneiras principais: molde químico, oxidação anódica eletroquímica e tratamento hidrotérmico. Cada método de fabricação tem vantagens e características funcionais particulares.

O método de tratamento hidrotérmico é o único adequado para a produção em larga escala de nanotubos cristalizados e bem separados.

A Tabela 1 resume as principais características dos métodos mais populares de produção de nanotubos de TiO₂.

Tabela 1. Características dos diferentes métodos de síntese de nanotubos de TiO₂

Método	Vantagens	Desvantagens	Características dos nanotubos
Molde químico	- A escala dos nanotubos pode ser moderadamente controlada pelo molde aplicado	- Processo de fabricação complicado - Morfologia dos tubos pode ser destruída durante a fabricação	- Estruturas ordenadas (pó)
Oxidação anódica	- Mais desejável para aplicações práticas. - Alinhamento ordenado	- Produção em massa limitada. - A rápida cinética de formação é ligada ao uso de HF. - Elevado custo dos equipamentos de fabricação	-Estruturas orientadas (filmes)
Hidrotérmico	- Rota fácil para obter nanotubos. - Possíveis modificações para aumentar os atributos dos nanotubos - Viável para várias aplicações.	- Longo tempo de reação - Necessita altas concentrações de NaOH. - Dificuldades em obter tamanhos uniformes.	- Alinhamento ao acaso (pó)

2.2.3.2 – Tratamento hidrotérmico

Este método foi proposto pela primeira vez por Kasuga *et al.*, em 1998, em que uma solução concentrada de hidróxido de sódio, NaOH 10 molL⁻¹, em um reator revestido com politetrafluoretileno a elevadas temperaturas e alguns gramas de pó de TiO₂ podem ser convertidos em nanotubos com eficiência próxima de 100%, a uma temperatura de 110 °C a 150 °C, seguida por lavagem com água e uma solução diluída de HCl, 0,1 molL⁻¹ (BAVYKIN *et al.*, 2006). Por se tratar de um método relativamente simples, de baixo custo e eficiente para obtenção de nanotubos, este, também foi o método utilizado neste trabalho.

2.3 – Praguicidas

Os pesticidas são substâncias químicas, que são lançados de encontro as pragas, que estiverem destruindo a plantação, disseminando doenças, interferindo no processo de produção, podendo ser também um agente biológico como um vírus ou bactéria, agem principalmente inibindo o processo reprodutivo do organismo alvo ou na fotossíntese, no caso, por exemplo, de plantas, caso esta seja o alvo, matando diretamente o organismo indesejável ou controlando sua densidade populacional.

Estas substâncias são rotineiramente usadas no combate às pragas na agricultura, e atualmente o processo de produção depende quase que 100% do uso de pesticidas. Há diferentes classes de pesticidas sendo elas: acaricida, algicida, avicida, bactericida, fungicida, herbicida, inseticida, larvicida, moluscicida, nematicida, piscicida e raticida.

2.3.1 – Herbicidas

Herbicidas são pesticidas destinados a eliminar ou impedir o crescimento de ervas daninhas, que prejudicam o crescimento de plantas da lavoura, normalmente utilizados para substituir a capina mecânica ou manual (BAIRD, 2002).

Com base no modo de ação, os herbicidas podem ser sistêmicos, de contato e esterilizantes do solo. Os de ação sistêmica são absorvidos pelo tecido vascular e translocados ao longo de toda a planta. Os herbicidas de contato matam os tecidos vegetais atingidos pelo produto químico e não têm ação direta sobre as partes subterrâneas da planta, apresentando ação menos prolongada que os herbicidas de ação sistêmica. Os esterilizantes do solo tornam este tóxico para toda vida vegetal (BAIRD, 2002).

Quanto à época de aplicação, os herbicidas são divididos em pré e pós-emergentes. Os primeiros têm ação sobre as sementes das ervas daninhas, enquanto os pós-emergentes atuam sobre estas após sua emergência (BAIRD, 2002).

O uso de herbicidas no Brasil está regido sob o Decreto N° 4.074, de 04 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que:

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 (BRASIL, 2009).

Enquadra-se no artigo 1º, parágrafo IV que entende por agrotóxicos e afins:

Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 2009).

No ano de 2008, o Brasil assumiu a liderança de mercado e no consumo mundial de agroquímicos, posição antes ocupada pelos Estados Unidos, sendo que; neste mesmo ano os produtores brasileiros compraram entre US\$ 6,9 e US\$ 7 bilhões em defensivos agrícolas. enquanto as lavouras americanas, mesmo ocupando uma área consideravelmente maior, investiram US\$ 6,7 (BOTELHO, 2009).

2.3.2 – Mecanismo de ação dos herbicidas

Segundo Zimdhal (1993) a forma mais eficiente para identificar herbicidas, é agrupá-los de acordo com o mecanismo de ação nas plantas e observar sua estrutura química. De forma geral, herbicidas que pertencem a mesma família química apresentam sintomas similares nas plantas susceptíveis, embora existam exceções à regra. Também pode haver forte similaridade nos sintomas mostrados pelas plantas entre herbicidas de famílias químicas diferentes, mas que apresentam o mesmo mecanismo de ação.

A atividade biológica do herbicida na planta ocorre de acordo com a absorção, a translocação, o metabolismo e a sensibilidade da planta a este herbicida e, ou, a seus metabólitos. Por isso, o simples fato do herbicida atingir as folhas e, ou, ser aplicado no solo não é suficiente para que ele exerça a sua ação. Há necessidade de que ele penetre na planta, e atinja a organela em que irá atuar (ZIMDHAL, 1993).

Um mesmo herbicida pode influenciar vários processos metabólicos na planta, entretanto a primeira lesão biofísica ou bioquímica que ele causa na planta é

caracterizada como o seu mecanismo de ação. A sequência de todas as reações até a ação final do produto na planta caracteriza o seu modo de ação.

Os mais importantes mecanismos de ação de herbicidas são: mimetizadores da auxina; inibidores do fotossistema I, inibidores do fotossistema II; inibidores da divisão celular; inibidores da PROTOX; inibidores da síntese de carotenoides; inibidores da síntese de lipídeos; inibidores da síntese de aminoácidos (ZIMDHAL, 1993).

O diuron é um herbicida que está incluído entre os que têm como mecanismo de ação a inibição da fotossíntese II, sendo assim, uma descrição mais detalhada desse mecanismo será dada abaixo:

2.3.2.1 – Inibidores do fotossistema (FS II)

Os pigmentos, as proteínas e outras substâncias químicas envolvidas na reação da fotossíntese estão localizados nos cloroplastos. Em condições normais, sem a interferência de inibidores fotossintéticos, durante a fase luminosa da fotossíntese, a energia luminosa capturada pelos pigmentos (clorofila e carotenoides) é transferida para um “centro de reação” especial (P680), gerando um elétron “excitado”. Este elétron é transferido para a molécula de plastoquinona presa a membrana do cloroplasto (Qa). A molécula da plastoquinona “Qa” transfere o elétron, por sua vez, para uma outra molécula de plastoquinona, chamada “Qb”, também presa na proteína. Quando um segundo elétron é transferido para a plastoquinona “Qb”, a quinona reduzida se torna protonada (dois íons de hidrogênio são adicionados), formando uma plastoidroquinona (QbH₂), com baixa afinidade para se prender na proteína. De maneira simplificada, a função da plastoidroquinona é transferir elétrons entre os fotossistemas II (P680) e I (P700) (GROSSMANN, 2007).

Estes herbicidas atuam inibindo o fotossistema II pela complexação com a proteína D1, interrompendo o fluxo de elétrons entre os fotossistemas. Os sintomas característicos da ação desses produtos são as cloroses internervurais e das bordas das folhas pela fotoxidação da clorofila. Podem ocorrer, ainda, rompimentos na membrana citoplasmática celular em decorrência da peroxidação de lipídios, causada pelos radicais tóxicos (clorofila triplete e oxigênio singlete). Os sintomas aparecem primeiramente nas bordas, progredindo para o centro das folhas (EMBRAPA, 2007).

2.3.3 - Efeito residual

A persistência varia de acordo com a estrutura química da molécula, o tipo de solo e as condições climáticas, como a umidade do solo, que afetam, por sua vez, a adsorção, lixiviação e decomposição microbiana e química. O elevado uso de herbicidas nos cultivos agrícolas brasileiros, tem-se tornado uma preocupação quanto a contaminação do ambiente e a utilização racional dos recursos hídricos e do solo (HINZ, 2001).

A permanência e degradação de herbicidas no solo são processos-chave na determinação do seu efeito residual, sendo fundamentais para avaliar a eficiência de controle das plantas daninhas e o seu potencial de intoxicação ambiental. No entanto, a mensuração e a repetibilidade da permanência dos herbicidas no solo se tornam difíceis, em razão de ser considerado um ambiente heterogêneo sob influência de diversos fatores, e interagem inúmeros processos de ordem física, química e biológica (DORAN; PARKING, 1994).

A aplicação de herbicidas em sistemas agrícolas pode exercer efeitos prejudiciais sobre a microflora do solo tornando-o pobre. Isso pode influenciar a fertilidade do mesmo, uma vez que aqueles organismos têm importante papel nos ciclos biogeoquímicos. A estrutura química e as condições edafoclimáticas são fatores que determinam o grau de degradabilidade de herbicidas durante o ciclo de uma cultura principal ou de culturas secundárias (safrinhas) deixando resíduos com características tóxicas, ou não, a cultura sucessora, trazendo prejuízos econômicos e risco de contaminação ambiental e humana (COBBUCI; MACHADO, 1999).

2.3.4 – Sorção do herbicida no solo

A adsorção se caracteriza por um fenômeno temporário pelo qual determinada substância em solução se fixa a superfície sólida ou líquida. Essa fixação ocorre por interação de forças da superfície coloidal do adsorvente e do adsorvato; o sentido e a intensidade dessas forças resultam no aumento ou na diminuição da concentração do herbicida na solução do solo (KOSKINEN; HARPER, 1990).

Geralmente, a adsorção é determinada apenas por meio do desaparecimento da substância química da solução do solo, sendo dependente das propriedades deste e do composto aplicado, as quais incluem tamanho, distribuição, configuração, estrutura

molecular, funções químicas, solubilidade, polaridade, distribuição de cargas, natureza ácido/base dos herbicidas, entre outros (SILVA *et al.*, 2005).

A quantidade do herbicida adsorvido aos constituintes do solo é diretamente proporcional à área superficial do material coloidal e diminui, com o aumento da temperatura provocado pelo incremento da energia cinética das moléculas. Porém, a velocidade das reações químicas aumenta com a elevação da temperatura, podendo favorecer a adsorção com os constituintes orgânicos do solo (SILVA *et al.*, 2005).

A adsorção e a dessorção de herbicidas no solo regulam o fenômeno de retenção, influenciando o transporte, a transformação e a biodisponibilidade dessas moléculas no solo. Outro fator importante são as propriedades do solo que devem ser sempre muito bem analisados e considerados nas receitas de aplicação dos produtos (SILVA *et al.*, 2005).

2.3.5 – Lixiviação

O processo de lixiviação é a principal forma de transporte no solo das moléculas não voláteis e solúveis em água. Essas moléculas se movimentam no perfil do solo, acompanhando o fluxo de água, pela diferença de potencial de água entre dois pontos (PRATA *et al.*, 2003). A lixiviação apresenta dois aspectos importantes: é fundamental para incorporação superficial da maioria dos herbicidas, atingindo sementes ou plantas em germinação, mas, quando excessiva, pode carregá-los para camadas do solo mais profundas, promovendo contaminação do lençol freático, que abastece grande parte da população (VELINI, 1992).

2.3.6 – Herbicida diuron

O diuron (Figura 9) [3-(3, 4-diclorofenil)-1, 1-dimetilureia], pertencente ao grupo químico das fenilureias.

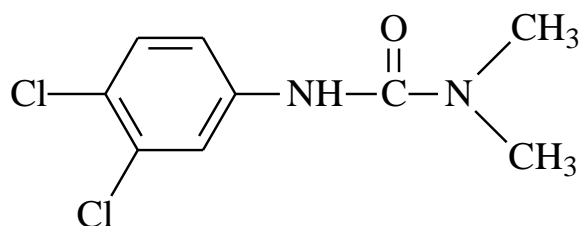


Figura 9. Representação estrutural da molécula do diuron

Registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento / MAPA sob nº 00988692, classificação toxicológica - III – medianamente tóxico e classificação do potencial de periculosidade ambiental – II - produto muito perigoso ao meio ambiente é recomendado para aplicação em diversas culturas no Brasil, como: cana-de-açúcar, citros, videira, algodão, café, abacaxi, cacau, banana, alface e seringueira, sendo intensivamente aplicado na cultura de cana-de-açúcar (MUSUMECI *et al.*, 1995).

Segundo ADAPAR (2014) as espécies de plantas daninhas controladas pelo diuron são: *Portulaca oleracea*, *Digitaria insularis*, *Digitaria sanguinalis*, *Digitaria horizontalis*, *Cenchrus echinatus*, *Melinis minutiflora*, *Urochloa plantaginea*, *Eleusine indica*, *Acanthospermum hispidum*, *Amaranthus hybridus*, *Sida glaziovii*, *Amaranthus Viridis*, *Sida rhombifolia*, *Gnaphalium Spictum*, *Salanum americanum*, *Ageratum conyzoides*.

O diuron é um herbicida não ionizável e relativamente persistente em solos (meia-vida de dissipação de 90 a 180 dias), sendo que a principal forma de dissipação da molécula é a degradação microbiológica (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011). Em alguns casos, dependendo das propriedades do solo, fatores climáticos e principalmente as doses excessivas, pode apresentar persistência superior a um ano (SHEETS, 1964).

Rizzardi e colaboradores (2004) relatam que, o diuron é um herbicida do grupo das ureias substituídas. Seu mecanismo de ação é a destruição do Fotossistema II e consequente interrupção da fotossíntese. Ele atua se ligando a proteína D1, no sítio em que se acopla a plastoquinona "Qb", interrompendo o fluxo de elétrons entre os fotossistemas

A absorção do diuron ocorre predominantemente pelas raízes, sendo baixa a absorção pelas folhas. A translocação é feita pelo xilema. Os sintomas de fitotoxicidade aparecem inicialmente nas folhas, que ficam com coloração verde-clara, evoluindo para necrose. Os sintomas podem aparecer em poucas horas após a aplicação, se a dose for alta, ou em vários dias se houver acúmulo no solo e absorção gradual. O diuron é fortemente adsorvido pelos coloides de argila ou matéria orgânica e, por esta razão, a dose adequada é altamente dependente das características do solo. Pode ser lixiviado em solos arenosos (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011).

O diuron apresenta baixa solubilidade em água de 42 ppm, pka = zero, kow = 589 e koc médio de 480 mLg⁻¹ de solo, é adsorvido pelos coloides da argila e da matéria orgânica tanto mais quanto maior o seu teor no solo, em razão disso e da baixa solubilidade (EMBRAPA, 2003).

Segundo Wauchope *et al* , (1992), o diuron tem Koc em mLg⁻¹ 480 e tempo de meia vida $t_{1/2}$ igual 90 dias, essas características dão a este herbicida um potencial lixiviador, segundo o critério da California Department of Food and Agriculture (CDFA) e Lixiviador intermediário, segundo o critério de Gus (GUSTAFSON, 1989). O diuron é apontado em pesquisas recentes como uma substância causadora de desregulação endócrina, trazendo como consequência, o aumento da incidência de câncer em homens, mulheres e animais e defeitos congênitos (GHISELLI; JARDIM, 2007).

3 – OBJETIVO GERAL

Produzir nanotubos de TiO_2 e testar a eficiência deste como um material para fotodegradação do herbicida diuron, utilizando o método POA (processos oxidativos avançados).

4 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 4.1 - Eficiência na produção de nanotubos de óxidos de titânio;
- 4.2 – Estruturas morfológicas e nanométricas por análises de MEV;
- 4.3 - Ancoramento do polímero com os pesticidas;
- 4.4 - Determinar as concentrações liberadas controladamente dos pesticidas em superfície polimérica;
- 4.5 - Eficiência fotocatalítica dos compósitos com os pesticidas em escala laboratorial;
- 4.6 - Eficiência fotocatalítica dos compósitos com os pesticidas em meio aquoso.

5 – MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os componentes deste experimento foram de grau analítico puro. Ácido acético (Alphatec), hidróxido de sódio (Alphatec), HCl (VETEC), água destilada e desionizada, quitosana (Polymar), diuron (Sigma Aldrich).

5.1 - Liberação Controlada

5.1.1 – Produção de material adsorvente

Para a preparação do material adsorvente, inicialmente se preparou 250 mL de ácido acético na concentração 5%, em seguida, 5 g de quitosana foi adicionado à solução de ácido acético sendo mantido sob agitação durante 24 horas, tendo ao final, a solução de concentração 2% (PRADO *et al.*, 2010).

5.1.2 – Solução do herbicida

A solução do diuron foi preparada com concentração de 1×10^{-5} molL⁻¹, para isso, pesou-se 0,002 g de diuron, e solubilizou-se em 5 mL de metanol, adicionando posteriormente água destilada até completar 250 mL.

5.1.3 – Testes de liberação

Para determinar o efeito do pH durante a liberação controlada, as soluções de quitosana previamente preparadas na concentração de 2% (adsorvente), tiveram os pHs ajustados para 1,0, 5,0 e 8,0, com HCl concentrado, NaOH 0,1 molar e NaOH 1 molar respectivamente.

O estudo da taxa de adsorção e liberação foram realizadas utilizando 5 mL de adsorvente e 5 mL da solução de diuron com concentração de $1,0 \cdot 10^{-5}$ molL⁻¹. As determinações foram feitas em espectrômetro PerkinElmer Lambda 750 UV-Vis / Nira, no comprimento de onda fixo a 248 nm, num período de 56 dias, sendo as leituras feitas a cada 7 dias (FERNANDES-PERES *et al.*, 2004).

5.4 – Testes de Fotodegradação

5.4.1 – Catalisador de TiO₂

Os nanotubos de TiO₂ foram preparados baseado no método de Kasuga *et al.*, (1998), em autoclave adicionou 2 g de TiO₂ anatase e 100 mL de uma solução de NaOH

10 molL⁻¹, mantida a temperatura de 280 °C por 72 h. O material foi lavado com água destilada até atingir pH 7, deixou-se sob agitação por 24 h, em solução de HCl 0,1 molL⁻¹ ajustada a pH 2, com o intuito de neutralizar resquícios NaOH, o material foi então filtrado em papel de filtro quantitativo, lavado até pH 7 e levado para estufa para secagem a 60 °C por 48 h, a caracterização foi feita por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Jeol, JSM – 6610, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging, no laboratório de microscopia do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (UFG).

5.4.2 – Fotocatálise

5.4.2.1 – Solução do Diuron/quitosana

Inicialmente, preparou-se 1 L de solução de quitosana na concentração de 0,1% (V/V). Após, pesou-se 2,33 g de Diuron P.A, e se adicionou a solução de quitosana previamente preparada, com isso, obteve-se a solução de Diuron numa concentração de 0,01 molL⁻¹.

5.4.2.2 - Fotodegradação

Três béqueres de vidro de 150 mL receberam 100 mL de solução de Diuron, e 0,1, 0,2 e 0,3 g de nanotubos de TiO₂ respectivamente. As soluções então foram expostas a radiação na câmara de fotoradiação UV (Figura 10) equipada com lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. Foram feitas também, amostras controle, de solução de diuron aquosa e solução de diuron em quitosa sem adição de catalisador. A exposição à radiação teve tempo máximo de 100 min e a cada 10 min, alíquotas foram coletadas pra análise em espectrômetro PerkinElmer Lambda 750 in UV-Vis/Nira, com varredura de 200 a 400 nm.



Figura 10. Câmara de fotoreação equipada com uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 Watts, um agitador magnético e três culers para resfriamento.

5.5 – Efeito do pH

5.5.1 – Titulação Condutimétrica

Em béquer de 50 mL foram adicionados 25 mL de solução de diuron na concentração de $1,25 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ e 5 mL de solução de quitosana 2%, a mistura foi acidificada com HCl concentrado até atingir pH 2 e ficou sob agitação por 24 h. Após, iniciou-se a titulação, e se utilizou a solução de NaOH $0,1 \text{ molL}^{-1}$ previamente padronizado. A titulação (Figura 111) seguiu-se até a solução final atingir pH 12, a cada mudança de condutividade anotava-se os valores de pH, condutividade, temperatura e volume de NaOH adicionado, e se coletava a alíquota para análise de FTIR device PerkinElmer Frontier em módulo UATR com 64 scans por segundo nas regiões entre $650\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

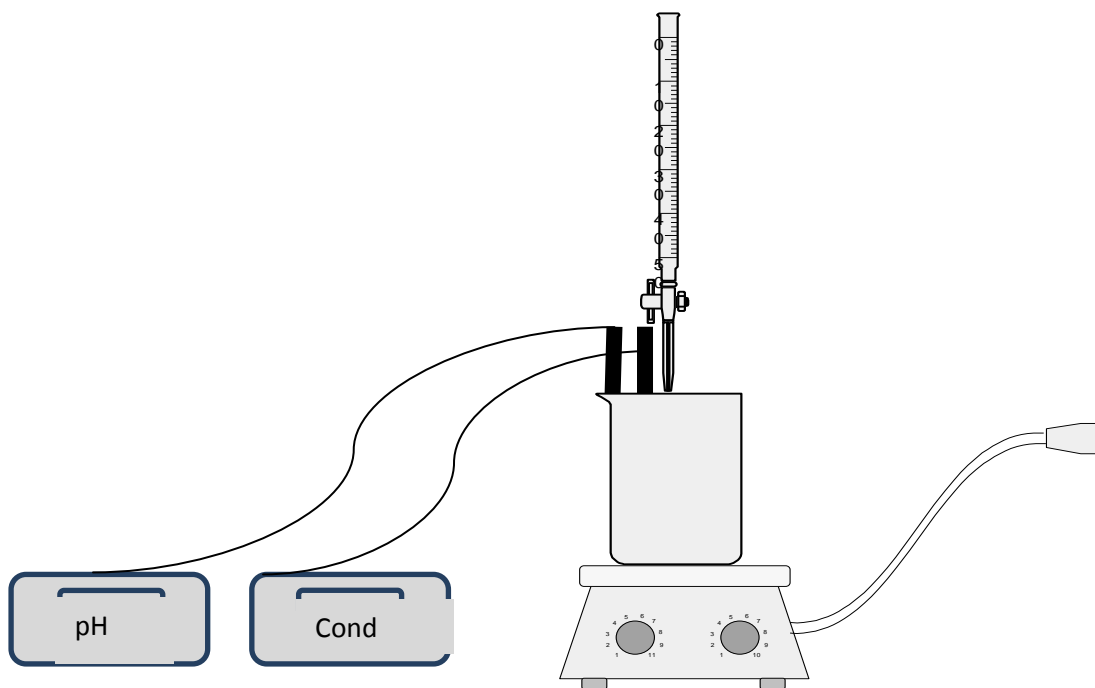


Figura 11. Esquema da titulação condutimétrica.

6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 - Teste de liberação controlada

A partir de observações da Figura 12 (gráfico da liberação controlada em pH 1, pH5 e pH8) é possível explicar as seguintes considerações: a melhor região para liberação controlada foi de pH 5, esse fato é levado em consideração pelas atrações ocorridas entre as cargas negativas e positivas das espécies.

Outro fator importante está relacionado à degradação do diuron quando exposto a radiação UV. Por causa da formação de radicais no processo fotocatalítico, o desequilíbrio energético de cargas é gerado com a mudança das concentrações de H^+ e OH^- no sistema, dessa forma, a molécula de diuron é desprendida da superfície do catalisador e do polímero, sofrendo a ruptura entre seus átomos, e com isso, sua concentração é diminuída no meio.

Outra observação importante é que a partir do vigésimo primeiro dia o material degradado começa a ser reabsorvido na superfície da quitosana, reduzindo a persistência do herbicida em aproximadamente 100 vezes.

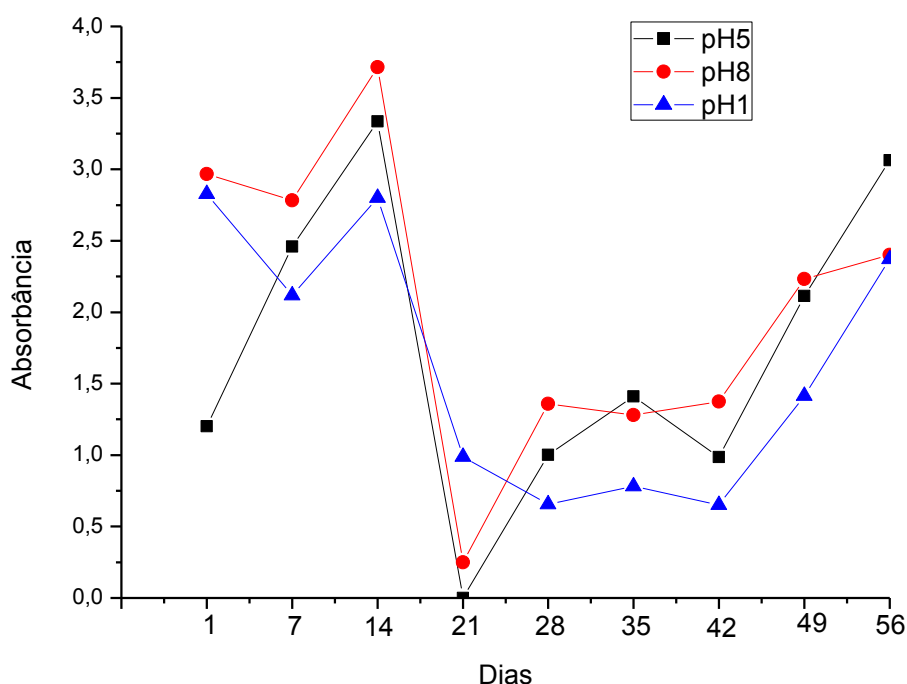


Figura 12. Espectro de UV mostrando a adsorção, liberação e diminuição nas concentrações de diuron ocorridas na superfície da quitosana em teste acompanhado durante 56 dias (■) pH 5 (●) pH 8 e (▲) pH 1.

6.2 – Catalisador de TiO₂

A Figura 13 apresenta micrografias dos nanotubos preparados pelo sistema de reação hidrotérmica, e caracterizado pelo método de microscopia eletrônica de varredura, nesta imagem é possível observar que à medida que se faz a aproximação, fica evidente a eficiência no método de preparação, pois, a (Figura 13c), mostra os filetes de nanotubos formados com diâmetro de 5 nm.

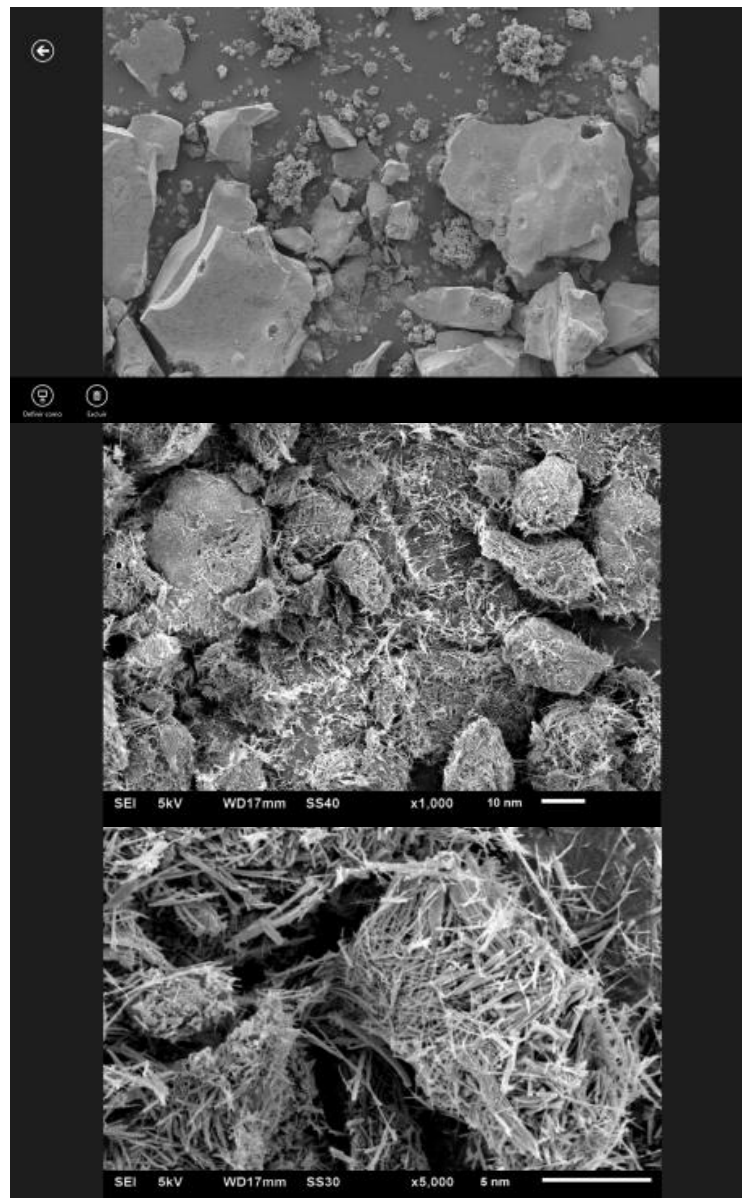


Figura 13. Micrografia dos nanotubos de TiO₂, produzidos pelo método Hidrotérmico

6.2 – Fotocatálise

Os gráficos a seguir demonstram os resultados obtidos de testes de fotodegradação do diuron em solução aquosa, Figura 14 e em solução de quitosana Figura 15 sem a presença de catalisador nanotubo de TiO₂, apenas por radiação direta

em lâmpada de vapor de mercúrio de 125 Watts, este teste foi realizado no intuito de comparar a degradação do diuron na fotólise direta com a fotocatalise.

A Figura 14, solução de diuron aquosa, observa-se o surgimento de picos nas regiões de 239 e 280 nm, desde o tempo inicial da degradação, estas bandas correspondem aos produtos de degradação formados na fotólise direta. O mesmo acontece na Figura 15, e se observa o surgimento dos dois picos, porém, na segunda, esses picos surgem com menor intensidade, isso se deve a alta concentração de matéria orgânica presente no catalisador (quitosana), que torna o processo de fotodegradação mais lento e menos eficiente, demandando mais tempo e energia para que o processo ocorra (ORELLANA-GARCÍA., *et al* 2014).

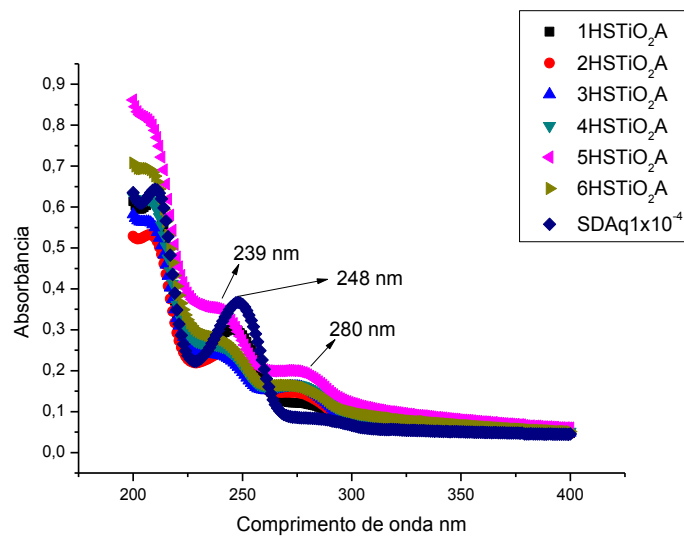


Figura 14. Espectro de absorvância ultravioleta da solução de diuron aquosa submetida a fotólise direta

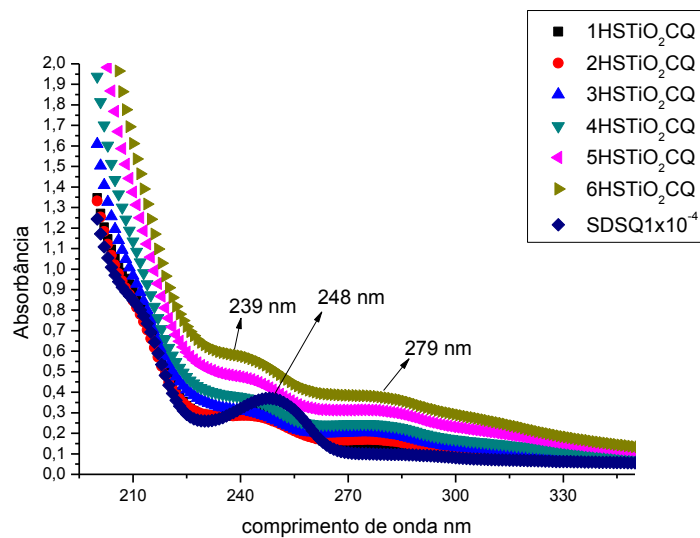
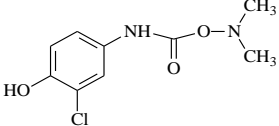
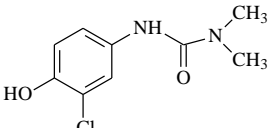
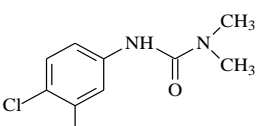
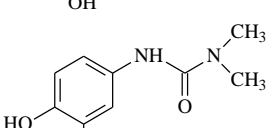


Figura 15. Espectro de absorvância ultravioleta da solução de diuron em quitosana.

A Tabela 2 apresenta alguns subprodutos da degradação do diuron com suas respectivas representações, Massa molecular, Estrutura molecular e nomenclatura.

Tabela 2. Subprodutos de degradação do diuron obtidos por fotólise direta (ORELLANA-GARCÍA., *et al* 2014).

Fórmula molecular	Massa molecular (g/mol)	Estrutura molecular	Subproduto
$C_9H_{11}N_2O_3Cl$	230,5		Fenol([(dimetilamino)oxi]carbonil) amino-2-cloro-4
$C_9H_{11}N_2O_2Cl$	214,5		3-(3-cloro-4-hidroxi-fenil)-1,1-dimetilureia
$C_9H_{11}N_2O_2Cl$	214,5		3-(4-cloro-3-hidroxi-fenil)-1,1-dimetilureia
$C_9H_{12}N_2O_2$	196		3-(3,4-di-hidroxi-fenil)-1,1-dimetilureia

A Figura 16 demonstra a efetividade da catalise na degradação do diuron, que pode ser observado em virtude do aumento da intensidade dos picos em 248 nm.

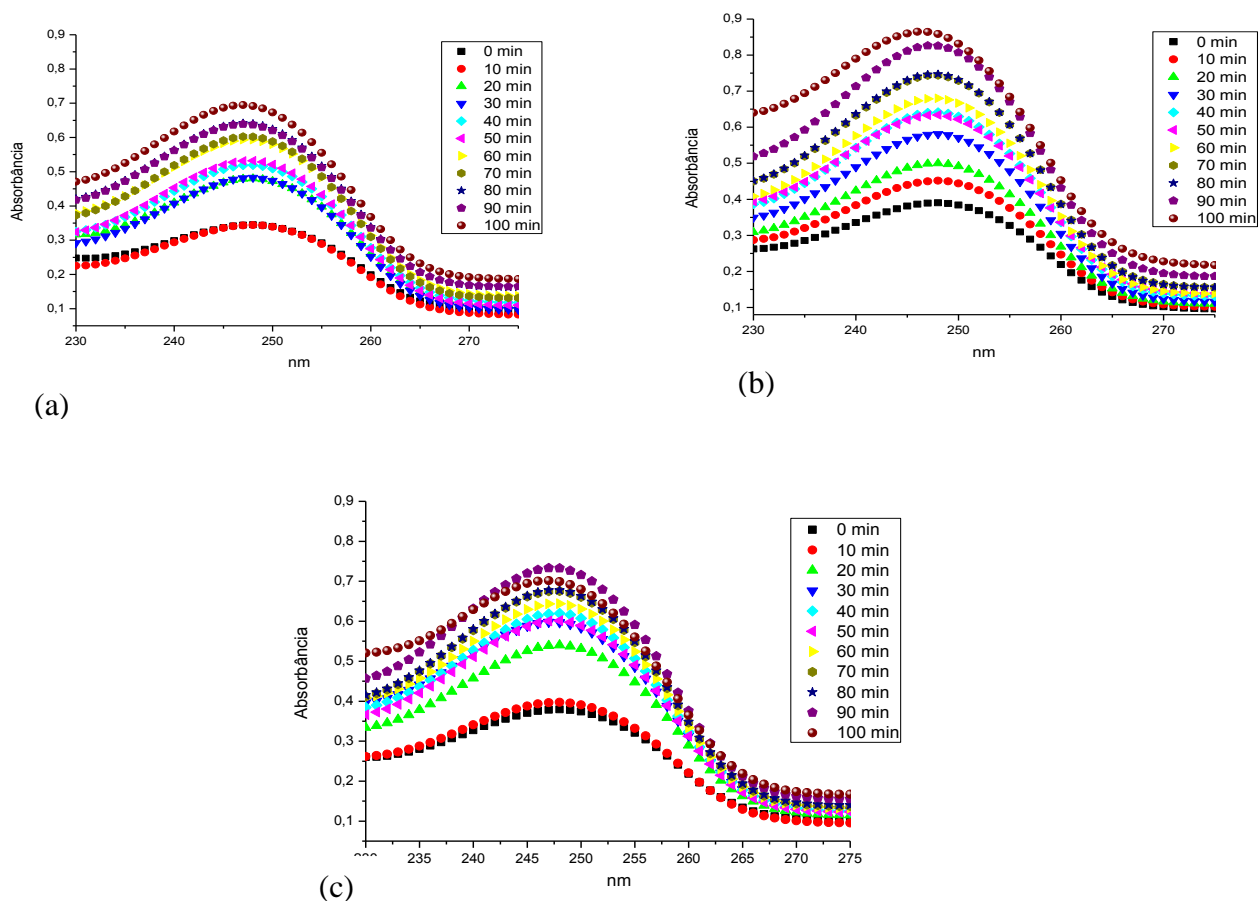


Figura 16. Curvas de fotodegradação do diuron a) Com 0,1 g de nanotubo b) Com 0,2 g de nanotubo c) Com 0,3 g de nanotubo

No tempo 10 minutos é possível observar que os picos de absorvância chegaram a 0,41; 0,45 e 0,40; para amostras com 0,1; 0,2 e 0,3 g de nanotubo de TiO_2 respectivamente, no tempo 100 minutos os picos chegaram a 0,69; 0,85 e 0,70; sendo que o pico no tempo zero, tinha maior valor de absorvância em 248 nm, enquanto no tempo 100 min houve um pequeno deslocamento com maior absorção em 247 nm, isso demonstra que a fotodegradação do diuron com o uso do catalisador nanotubo de TiO_2 não forma subprodutos que tem picos de absorvância em comprimentos de onda muito diferentes dos picos referentes ao do diuron.

Sendo assim, o aumento da intensidade das bandas de absorvância UV com o avançar do tempo de fotoreação, pode ser explicado pela soma na absorvância do diuron, maior no início, até o tempo de 70 minutos, e dos seus produtos de degradação,

maior no final, entre 70 e 100 minutos. Além disso, a presença de matéria orgânica adicionada no meio (quitosana) demanda mais energia radiante para a quebra de suas ligações. Interações físicas entre a quitosana, o nanotubo de TiO₂, interferem na fotodegradação do diuron, essa interferência causa menor intensidade de quebra das ligações da molécula do pesticida e a formação de subprodutos com intensidade de absorvância muito próxima ao do próprio diuron.

A partir de soluções de concentrações conhecidas de diuron, fez-se leituras de absorvância no UV-Vis e com os dados obtidos, foi possível traçar uma curva de regressão linear, com valor de R² igual a 0,973, e dessa curva e com dados experimentais se obteve também a equação da reta $Y = 1,777X + 0,032$, (Figura 17), essa equação tornou possível o calculo da concentração em ppm do diuron do inicio até o final da reação.

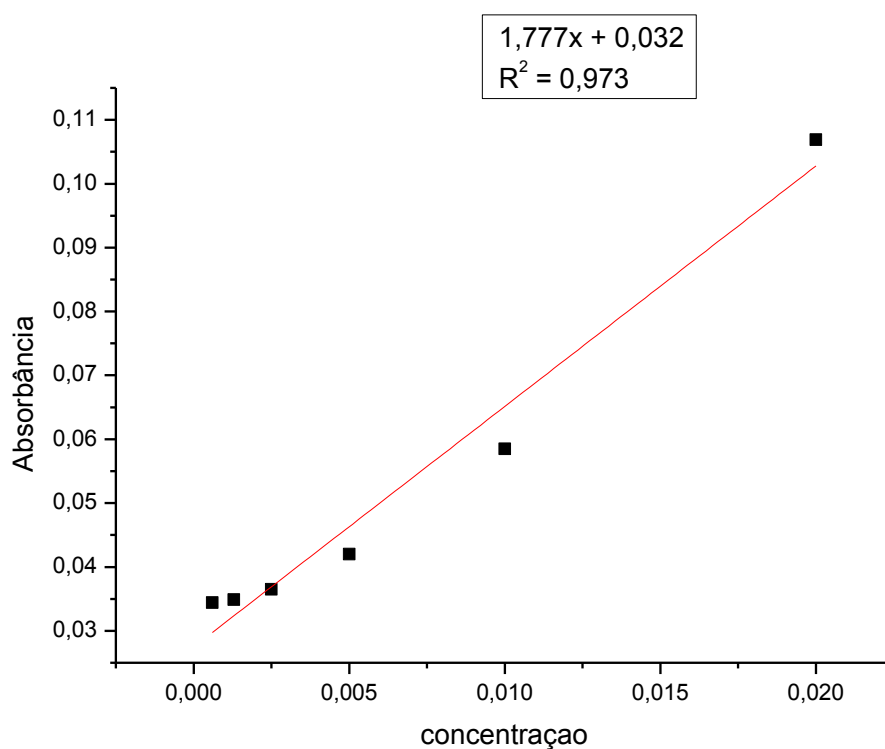


Figura 17. Curva de calibração com regressão linear para o diuron.

Através dos espectros eletrônicos que estão mostrados na Figura 16 a) b) e c) foi possível estimar as concentrações da solução aquosa de diuron que sofreu degradação, através do uso da equação da regressão e a absorbância no comprimento de onda fixo em 248 nm. Assim, a degradação do diuron frente sua estrutura inicial foi calculada, Tabela 3.

Tabela 3. Valores estimados para a concentração dos prováveis subprodutos de degradação do diuron frente a sua estrutura inicial.

Tempo	Absorbância [] 0,1 g TiO ₂	Absorbância [] 0,2 g TiO ₂	Absorbância [] 0,3g tiO ₂
0	0,39	0,72	0,72
10	0,41	0,74	0,74
20	0,48	0,88	0,99
30	0,48	0,89	1,09
40	0,51	0,95	1,13
50	0,53	0,98	1,10
60	0,59	1,08	1,17
70	0,60	1,10	1,23
80	0,63	1,17	1,24
90	0,63	1,17	1,27
100	0,69	1,27	1,33

Nos testes de fotocatalise foram utilizados valores de 0,1, 0,2 e 0,3 g de nanotubos de TiO₂ a cada 100 mL de solução de diuron, na concentração de 0,01 molL⁻¹, para que fosse possível comparar a influência da concentração do catalisador, na degradação da molécula do herbicida.

Com a curva de calibração foi montada a partir de soluções de diuron com diferentes concentrações, possibilitando a obtenção da equação linear $y=ax+b$, com o intuito de obter os valores quantitativos dos produtos da degradação do herbicida, e com estes resultados já calculados, foi possível obter um gráfico, (Figura 18) que mostra o aumento da concentração de espécies formadas a partir da fotodegradação do diuron, sendo estes dados obtidos a partir dos valores da Tabela 3.

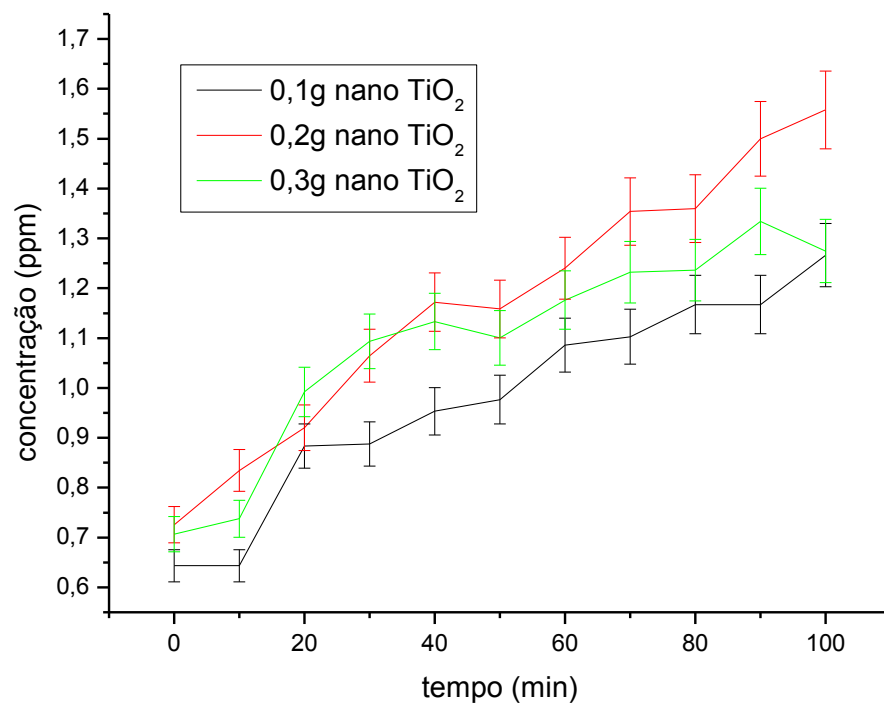


Figura 18. Determinação da concentração dos prováveis subprodutos de degradação do diuron, com variação das quantidades de catalisador utilizado, em que: (—) 0,1g de nanotubo de TiO₂; (—) 0,2g de nanotubos de TiO₂ e (—) 0,3g de nanotubos de TiO₂.

Um provável mecanismo, mostrando os produtos da degradação intermediários e finais é apresentado a seguir (Figura 19).

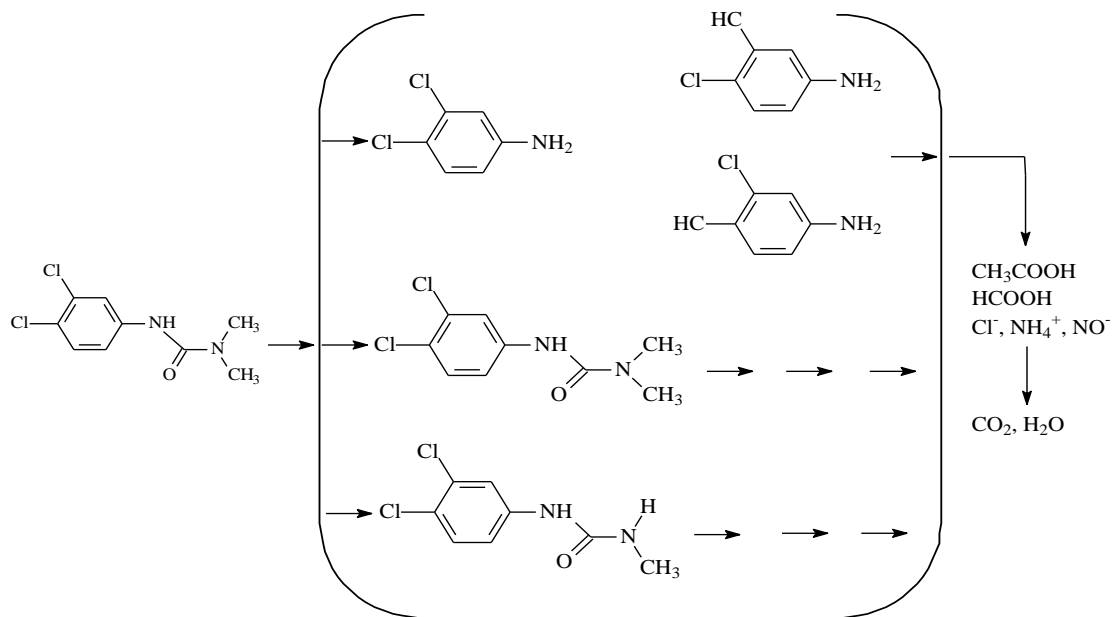
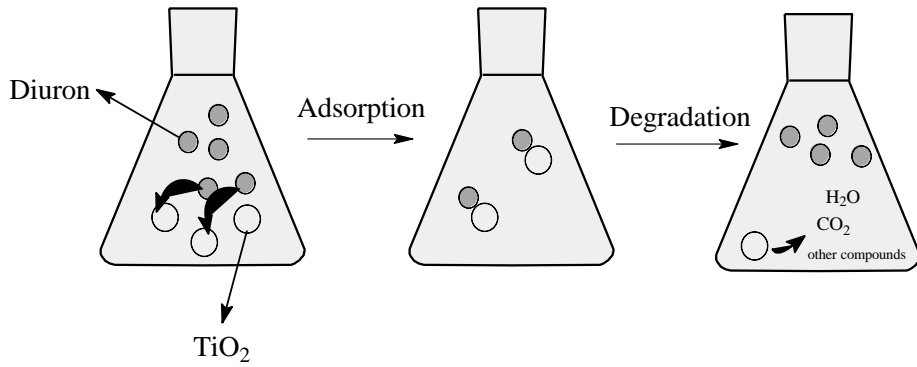
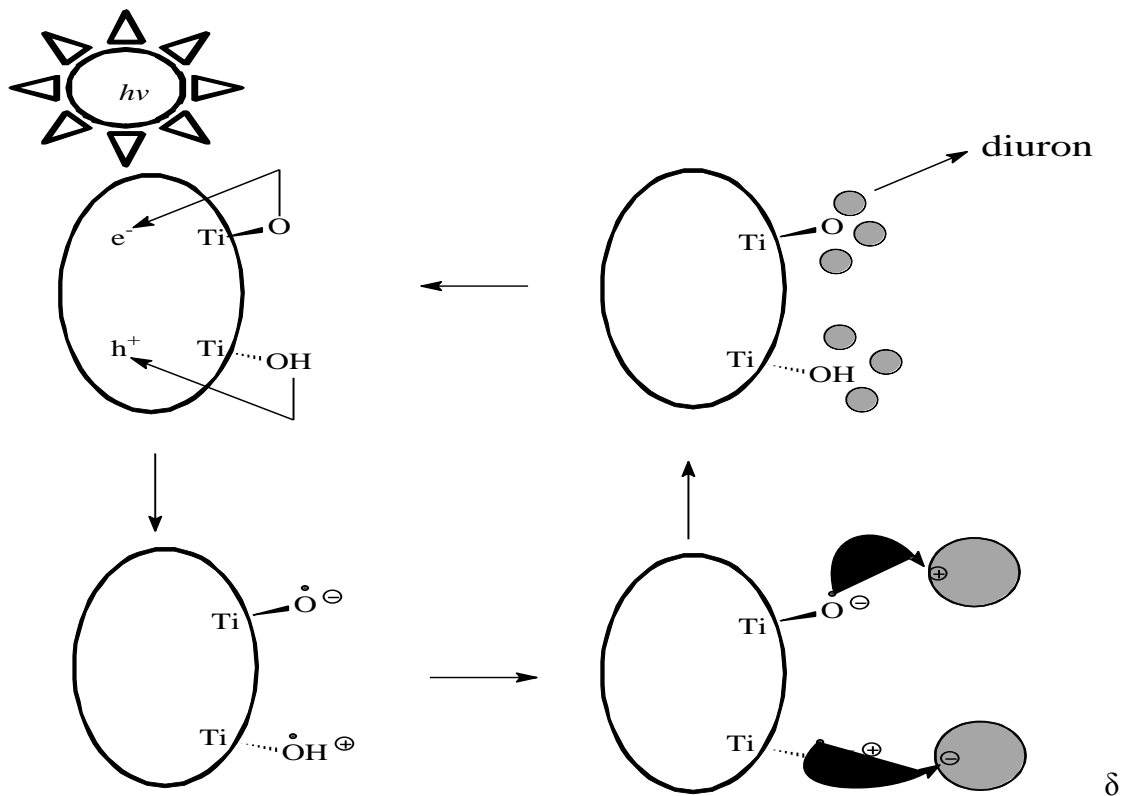


Figura 19. Provável mecanismo de degradação do diuron (KATSUMATA., *et al* 2009).

A fotodegradação é caracterizada pela adsorção de um material ao óxido, seguido da reação do substrato com os radicais livres na superfície do material (Figura 20 a) seguido de sucessivas reações de adsorção dinamizada na superfície do metal semiconductor (Figura 20 b) (BOLZON *et al.*, 2006).



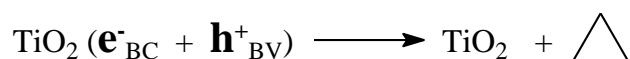
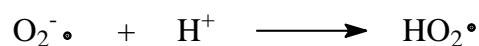
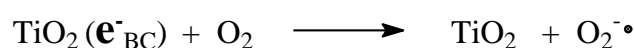
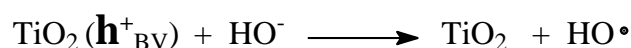
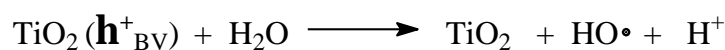
(a)



(b)

Figura 20. Esquema fotocatalítico do diuron, em que: (a) degradação na superfície do composto, (b) provável ciclo reacional (BOLZON *et al.*, 2006).

De acordo com a teoria de fotocatalítica aquosa, a formação dos radicais livres ocorre pela transição eletrônica de elétrons excitados, em que estes passam da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) ao receber radiação ultravioleta, com isso, clusters oxidantes e redutores são formados e a promoção dos elétrons entre as bandas gera uma lacuna (h^+) na banda de valência. Os espaços formados geram potenciais positivos, que por sua vez, geram radicais instáveis HO^\bullet pelo equilíbrio aquoso do meio. A energia gerada no processo fotocatalítico dentro da banda de condução forma também radicais reativos derivados do oxigênio singlete, conforme esquema reacional (DANESHVAR *et al.*, 2004).



Dessa forma, o processo de competição eletrônica na superfície do óxido, promove a recombinação do elétron na lacuna formada entre as bandas de valência e a banda de condução, este processo é responsável pela degradação do diuron.

Os sítios ativos da superfície polimérica de quitosana promoverão interação direta do catalisador com o diuron, esse processo é garantido pelas forças de interação envolvidas nos sítios ancorantes do 6° carbono e do grupo amina da quitosana (Figura 21)

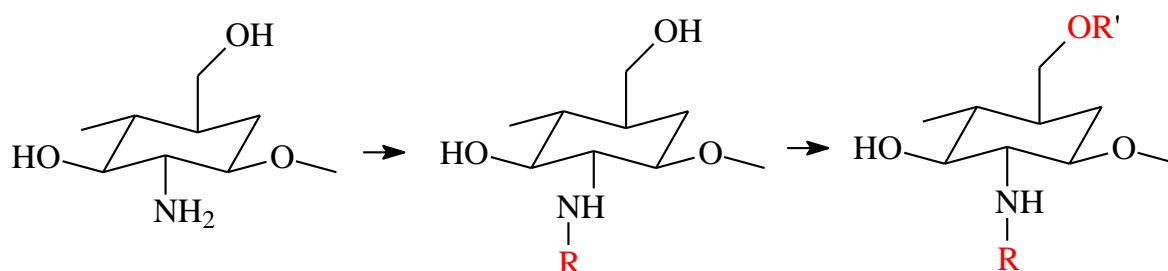


Figura 21. Provável mecanismo para formação dos híbridos de quitosana com o diuron.

6.3 - Estudo da influência do pH sobre a adsorção

O pH é uma variável que pode influenciar de forma determinante na adsorção ou desorção da molécula do diuron (material ancorado) na superfície da quitosana (material ancorante), sendo assim um teste de influência de pH foi feito para avaliar tal efeito.

A Figura 22, apresenta o gráfico que representa o pH versus condutividade, a partir do volume de NaOH adicionado na solução de diuron/quitosana. Como é de se esperar, observa-se que a condutividade da solução tem uma diminuição, pelo fato do H^+ da solução ainda em pH ácido, está sendo consumido pelo OH^- da base, que, está sendo adicionada, porém, na faixa de pH entre 4,5 e 5, há aumento significativo da condutividade, que poderia ser explicado, pela liberação da molécula do herbicida da superfície do biopolímero

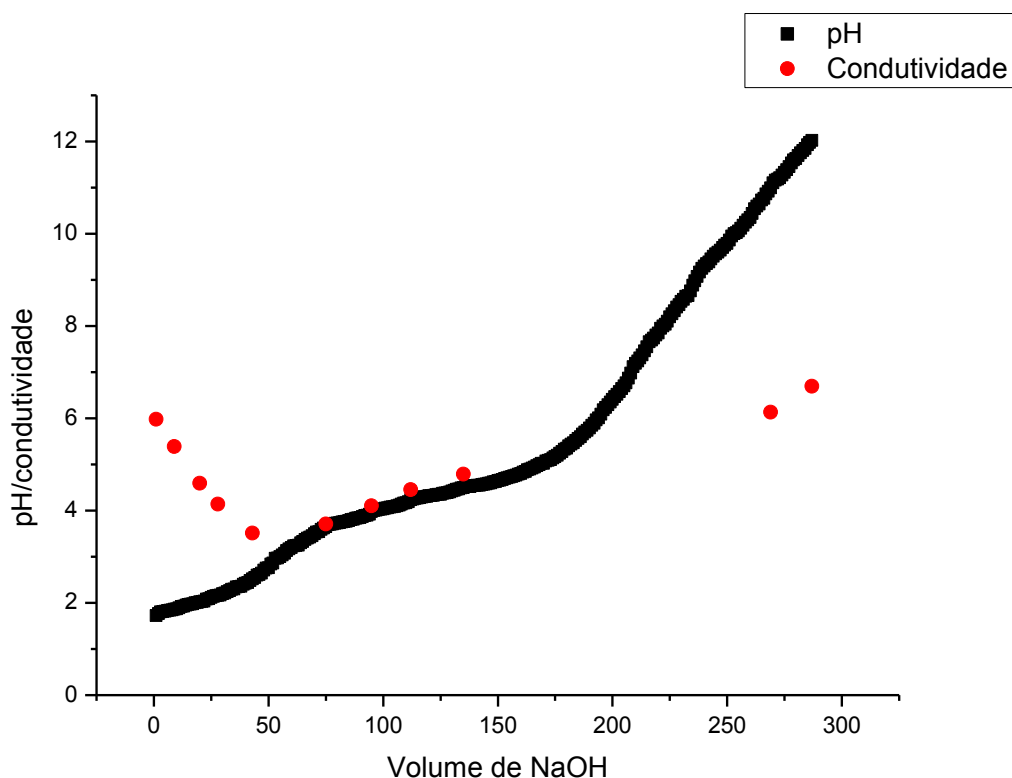


Figura 22. Curvas de titulação condutimétrica, pH/condutividade VS volume de NaOH, em que (●) condutividade, (■) pH

Durante o processo de mudança de pH, tanto na titulação condutimétrica, quanto no estudo de interação, as cargas positivas superficiais excedentes, situadas na superfície do polímero e na superfície do catalisador, promoverão a protonação com a

molécula do diuron (Figura 23a) sendo considerada interação direta e forte, entre as espécies negativas nos grupos NHx e Cl.

Na região em que existem sítios com polaridades distintas (H^+ e OH^-), por haver competição entre atração e repulsão de cargas, a interação se torna fraca (Figura 23b). Por fim, as interações em pH mais elevado, as cargas negativas excedentes, promovem a desprotonação dos materiais ancorantes (Figura 23c.), e por consequência, a repulsão é gerada entre a espécie ancorante e a espécie ancorada, gerando a diminuição na capacidade fotocatalítica.

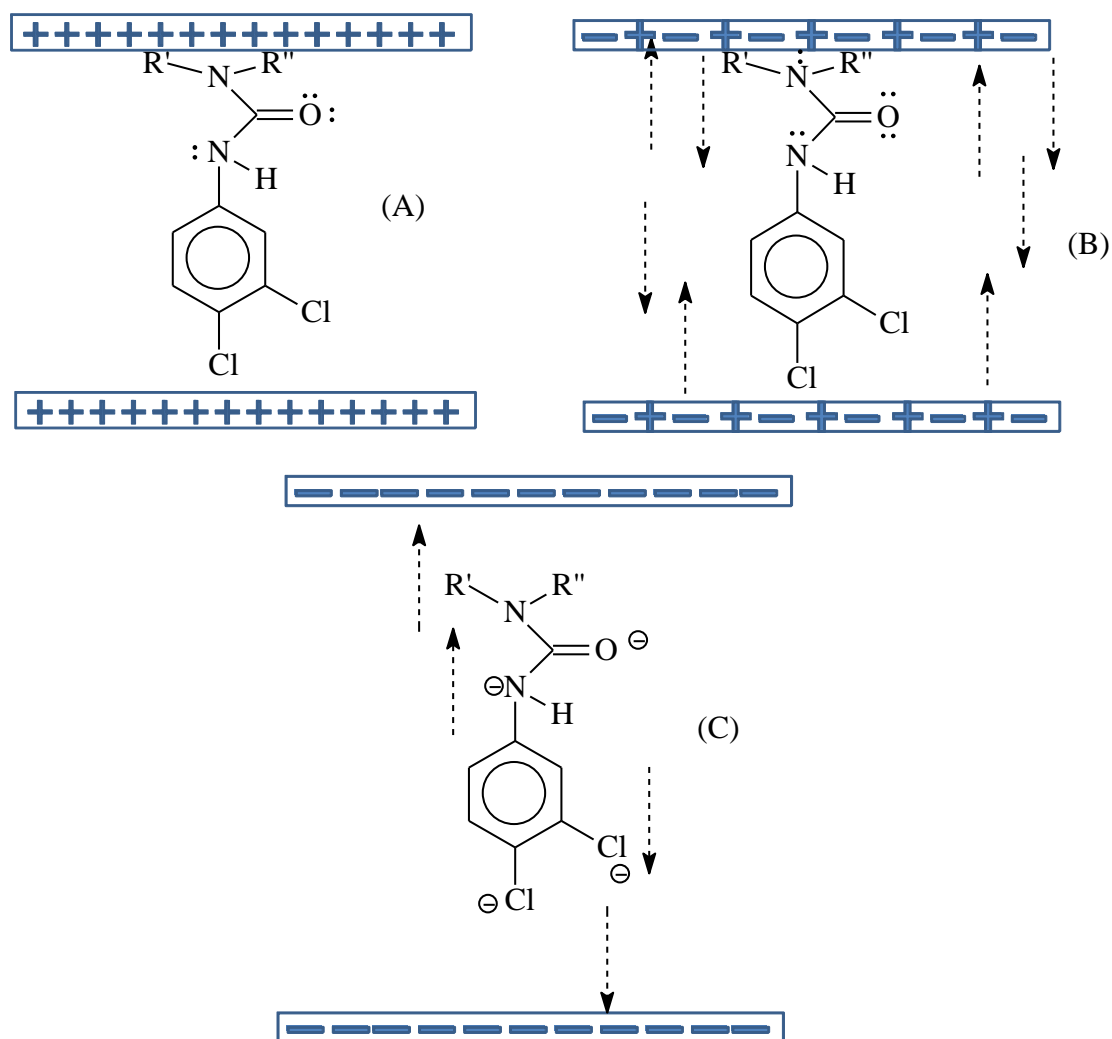


Figura 23. Esquema de interação entre quitosana, TiO_2 e diuron, em que: (a) regiões de pH baixo, (b) regiões de pH mediano e (c) regiões de pH alto.

6.4 – Espectros de Infravermelho

A Figura 24 apresenta um espectro de infravermelho do diuron PA, em que se observa várias bandas características nas regiões entre 900 e 1600 cm^{-1} , outra banda, que banda identificada aparece na região de 3200 cm^{-1} , mais especificamente em 3280 cm^{-1} , resultante do estiramento NH no anel aromático.

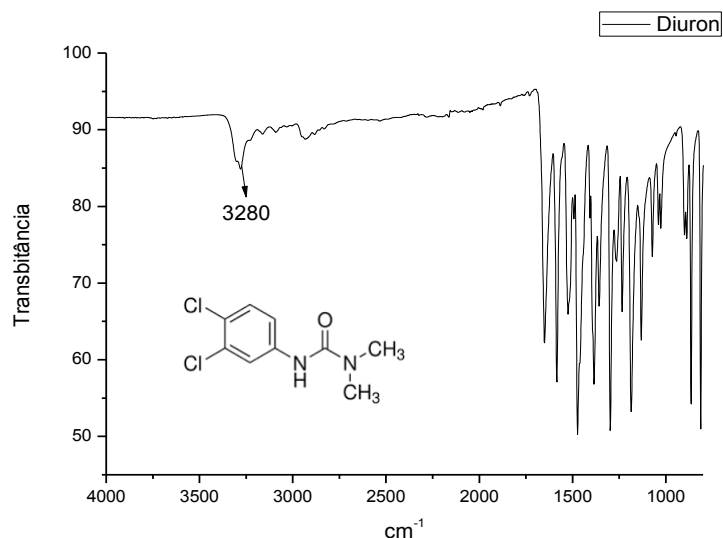


Figura 24. Espectro de infravermelho do diuron PA

A Figura 25 apresenta o espectro diuron, porém, diluído em água, neste caso, aparece uma banda entre 300 e 3600 cm^{-1} característico de estiramento OH, e com um pequeno alargamento pela presença do estado vibracional NH do diuron, desta banda aparece dois picos, um em 3280 cm^{-1} do NH e outro em 3338 cm^{-1} do OH. Além disso aparece ainda um estiramento de banda em 1649 cm^{-1} característico de CO.

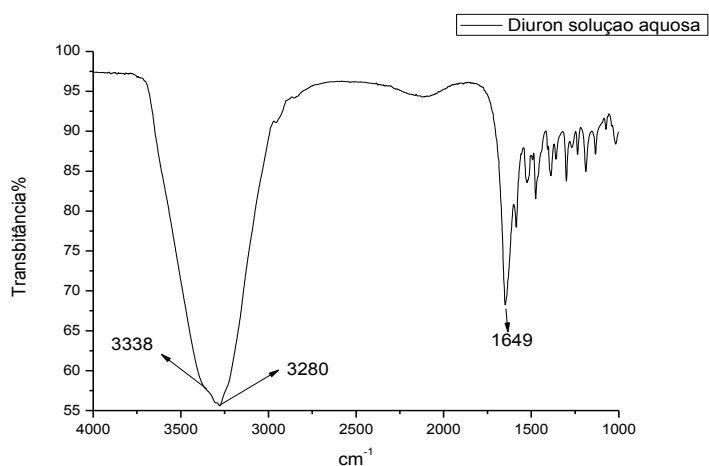


Figura 25. Espectro de infravermelho do diuron em solução aquosa

No espectro de infravermelho da solução de quitosana (Figura 26), observa-se uma banda do estiramento OH em 3338 cm^{-1} e outra em 1636 cm^{-1} de estiramento CO.

Com a identificação das bandas características de todos os compostos que fazem parte da solução usada para titulação condutimétrica, foi possível determinar as características e comportamentos das interações e liberação controlada do herbicida diuron com o biopolímero quitosana.

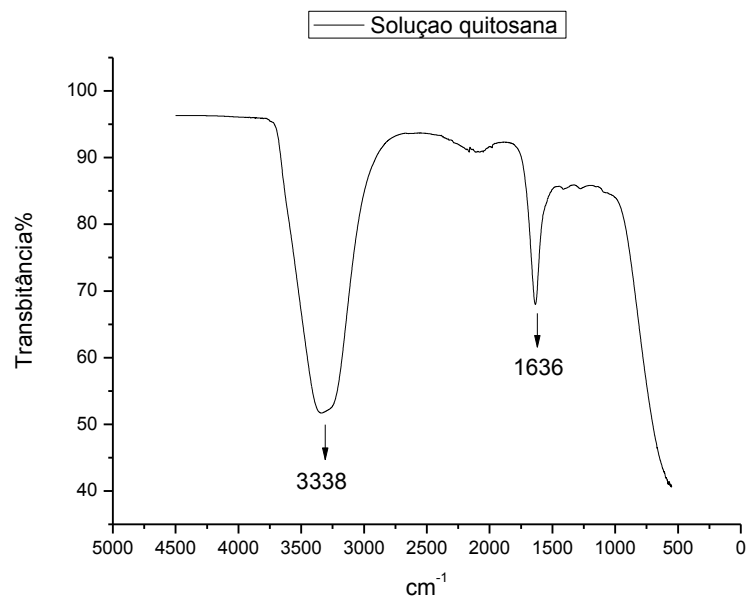


Figura 26. Espectro de infravermelho da solução de quitosana.

A partir das análises de infravermelho realizadas com as alíquotas coletadas durante a titulação condutimétrica (Figura 27), e de análises dos espectros individuais dos compostos (quitosana, diuron PA e Solução de diuron), percebe-se as bandas espectrais deslocadas. Picos característicos nas regiões de 3300, 1600 e 900 cm^{-1} , resultantes da interação do diuron com a quitosana, além disso essas bandas sofrem aumento e diminuição na intensidade, pelas interações ocorridas na superfície do polímero e as cargas do pesticida, os pontos em que se tem as maiores intensidades estão relacionadas a liberação do diuron da superfície o biopolímero tendo como resultado o aumento da condutividade da solução. As análises de FTIR justificam o surgimento de outros picos encontrados nas análises de UV-Vis, pois, as interações ocorridas após o processo fotocatalítico promovem a formação de outros compostos químicos.

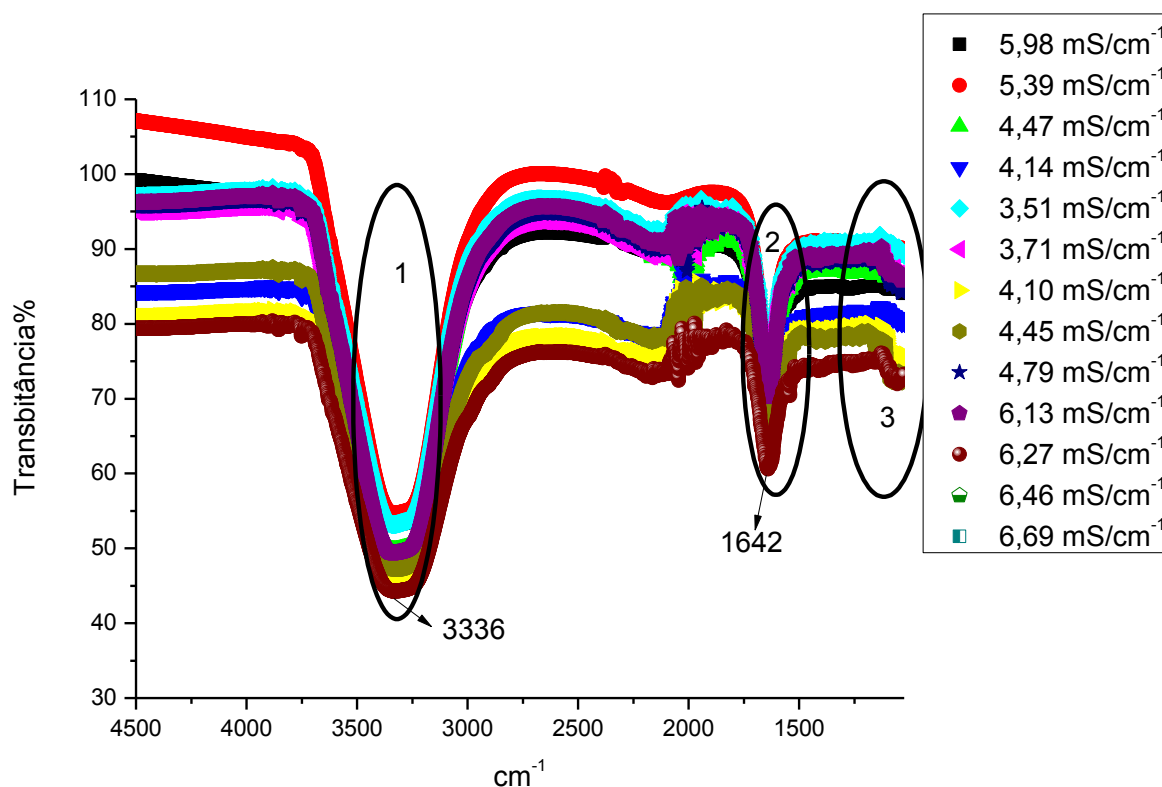


Figura 27. Espectro de infravermelho dos pontos da variação de condutividade obtidos da titulação condutimétrica em que a (1) é a região de deslocamento da banda entre 3000 e 3500 cm^{-1} , (2) é a região de deslocamento da banda entre 1500 e 1600 cm^{-1} e (3) é a região de deslocamento da banda em 900 cm^{-1}

7 – CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos específicos propostos, e resultados obtidos neste trabalho, pode se explicar que foi possível a obtenção da escala nanométrica dos nanotubos de TiO_2 produzidos a partir do método hidrotérmico.. A caracterização por microscopia eletrônica de varredura demonstrou que houve mudança na morfologia do TiO_2 .

A quitosana se mostrou um biopolímero de grande aplicabilidade em estudos de ancoramento e de liberação controlada do herbicida diuron, esta observação foi evidenciada pelo teste de acompanhamento em ultravioleta visível durante 56 dias e se observou que após 21 dias em pH 5, a quitosana havia adsorvido todo do diuron, e após o período de 21 dias, voltou a liberá-los pela sua biodegradabilidade.

A liberação controlada é mais evidenciada na faixa de pH entre 5 e 6, estes dados foram evidenciados a partir dos teste de titulação condutimétrica, seguido da análise de infravermelho das alíquotas coletadas durante as mudanças de condutividade, que comprovam a eficiência ancorante da quitosana usada como material para liberação controlada do herbicida diuron.

A análise de infravermelho demonstrou a ocorrência do deslocamento das bandas 3300, 1600 e 900 cm^{-1} , característicos do diuron. A aplicabilidade do material na faixa de pH 5, e se obteve os melhores resultados, poderá promover a liberação lenta do herbicida ancorado, de forma que reduza efeitos deletérios nas culturas sucessoras à aplicação do material, reduzindo os prejuízos causados pela alta persistência do diuron.

A utilização de TiO_2 como catalisador nanoestruturado, aplicado aos POA's (Processos Oxidativos Avançados), mostrou-se eficaz pela formação de radicais $\text{O}_2^{\cdot-}$ e $\text{OH}\cdot$ em meio aquoso, responsáveis degradação da molécula do herbicida trabalhado. A partir das análises de UV-Vis, observou-se aumento de absorbância ao longo do tempo de reação de fotodegradação de 0 a 100 minutos, exposto a radiação de lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, caracterizando assim, a fotodegradação da quitosana e do herbicida.

Testes posteriores podem ser feitos no intuito de se observar efeitos de toxicidade dos produtos de degradação do diuron obtidos a partir da fotocatalise com nanotubo de TiO_2 .

Futuramente, pretende-se identificar os produtos de degradação do diuron por fotocatalise com nanotubo de TiO_2 , através de técnicas cromatográficas específicas.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência de Defesa Agropecuária do Paraná, Disponível em: http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Herbicidas/DIURON_NORTOX_500_SC.pdf. Acesso em: 28/10/2014.

AHMED, S.; AHMAD, M.; IKRAM, S. Chitosan: A Natural Antimicrobial Agent- A Review. *Journal of Applicable Chemistry*, v. 3, p. 493-503, 2014.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Relatórios das empresas de agrotóxicos de produção, importação, comercialização e exportação**, 1º. Semestre de 2010 e 2º. Semestre de 2011.

APPLEBY, A.P.; DAWSON, J.H., Microbial and non-microbial breakdown of herbicides in soil. In: Intensive course on the activity, selectivity, behavior, and fate of herbicides in plants and soils. West Lafayette, USA: Purdue University, Departments of Horticulture, Agronomy, Botany and Plant Pathology, and Forestry and Natural Resources, p. 446-462, 1994.

BAHNEMANN. D.; Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*, v. 77, n. 5, P. 445–459, 2004.

BAIRD, C. Química ambiental. 2.ed. Porto Alegre: Artmed Editora, p. 315 – 393, 1999.

BAYRAMOGLU, G. Poli (2-hidroxietilmetacrilato) / corante de quitosano e diferentes metais imobilizados em membranas de iões rede interpenetrante: Preparação e aplicação em cromatografia de afinidade com metal, **Journal of Applied Polymer Science**. v.88, n.7, p.1843-1853, 2003.

BAVYKIN, D. V.; FRIEDRICH, J. M.; WALSH, F. C. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, v.18, p. 2807–2824, 2006.

BESSA-JUNIOR, A. P.; GONÇALVES, A. A. Análise econômica e produtiva da quitosana extraída do exoesqueleto de camarão. *Actapesca*, v.1, p. 13-28, 2013.

BRADY, N. C. **The nature and properties of soils**. 8.ed. New York: Macmillan, p. 639, 1974.

BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. In: Presidência da República Casa Civil Subchefia para Assuntos Jurídicos. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L7802.htm. Acesso em: 28/10/2014.

BOLZON L, B.; SOUZA, J. R.; PRADO, A. G. S. Aplicação de um Semicondutor em Fotocatálise para Laboratórios de Ensino de Química. *Revista Brasileira de Ensino de Química*, v. 1, p. 25-32, 2006.

BOHMERT, K.; BALBO, I.; STEINBÜCHEL, A.; TISCHENDORF, G.; WILLMITZER, L. Constitutive Expression of the -Ketothiolase Gene in Transgenic Plants. A Major Obstacle for Obtaining Polyhydroxybutyrate-Producing Plants. *Plant Physiol*, v.128, p.1282-1290, 2002.

BORSCHIVER, S.; ALMEIDA, L. F. M.; ROITMAN, T. Monitoramento Tecnológico e Mercadológico de Biopolímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 18, nº 3, p. 256-261, 2008.

BOTELHO, GILMARA. Brasil supera EUA no uso de agroquímicos. *Gazeta Mercantil-SP*, 2009 Disponível em: [//www.linearclipping.com.br/conab/m_stca_detalhe_noticia.asp?cd_sistema=26&cd_noticia=612621](http://www.linearclipping.com.br/conab/m_stca_detalhe_noticia.asp?cd_sistema=26&cd_noticia=612621). Acesso em: 24/10/2014

CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 32, p. 33-177, 2004.

CHAPMAN, D. **Freshwater quality**. World resources. In Oxford University Press, Nova Iorque, p. 161-177, 1990.

COBBUCI, T.; MACHADO, E. Seletividade, eficiência de controle de plantas daninhas e persistência no solo de imazamox aplicado na cultura do feijoeiro. *Planta daninha*, v.17, n.3, p.419-432, 1999.

Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil, Disponível em: [http://www.canaldoprodutor.com.br/sites/default/files/sut.nota_pib_fechamento2013.27fev2014\[1\].pdf](http://www.canaldoprodutor.com.br/sites/default/files/sut.nota_pib_fechamento2013.27fev2014[1].pdf), Acessado em outubro de 2014.

COSTA, L. L.; PRADO, A. G.S. TiO₂ nanotubes as recyclable catalyst for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 201, p. 45-49, 2009.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R.; Photocatalytic Degradation of Azo Dye Acid Red 14 in Water on ZnO as an Alternative Catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 162, p. 317-322, 2004.

DAVIS, A. P.; HUANG, C. P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. *Water Science. Technology*, v. 21, p. 455-464, 1989.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, v. 48, p. 53-229, 2003.

DIURON NORTOX, Disponível em: www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Herbicidas/Diuron_Nortox.pdf. Acesso em outubro de 2014.

DORAN, J.W.; PARKING, T.B. Defining and assessing soil quality. In: DORAN, J.W. *et al* . Defining soil quality for a sustainable environment. Madison: ASA/SSSA, p.3-21, 1994.

DOMARD, A. Determination of N-acetyl content in chitosan samples by e.d, measurements. *International Journal biological macromolecule*, v. 9, p. 333-336, 1987.

EMBRAPA-CNPDA, p. 15-18 (EMBRAPA-CNPDA. Documentos, 16). 1990.

EMBRAPA. Seletividade de herbicidas as cultura do milho. Circular técnica 98. Sete Lagoas-MG, 2007. Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPMS/20525/1/Circ_98.pdf>. Acesso em: 27/10/2014.

EMBRAPA. Controle de plantas daninhas em pomares. Circular técnica 47, 2003. Disponível em: <<http://www.cnpuv.embrapa.br/publica/circular/cir047.pdf>> Acesso em: 27/10/2014.

FERNÁNDEZ-PÉREZ, M.; FLORES-CESPEDES, F.; GONZÁLES-PRADA, E.; VILLAFRANCA-SANCHEZ, M.; PEREZ-GARCIA, S.; GARRIDO-HERRERA, F. J. Use of Activated Bentonites in Controlled-Release Formulations of Atrazine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. v.52, n.12, p. 3888–3893, 2004.

GERISCHER, H. Catalysis of the oxidation of organic molecules by oxygen on small semiconductor particles with TiO₂ as an example. *Electrochimica Acta*, v. 38, n. 1, P. 3–9, 1993.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Endocrine disruptors in the environment. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.

GOMES, L. P.; OLIVEIRA, C. I. R.; SILVA, M. C.; ANDRADE, C. T.; AGUILA, E. M.; SILVA, J. T.; PASCHOALIN, V. M. F. Purificação e caracterização da quitinase de uva (*Vitis vinifera* L. cv red globe) para a produção de quitosana a partir de quitina de camarão. *Química Nova*, v. 33, n. 9, p. 1882-1886, 2010.

GRANT, F. A. Properties of Rutile (Titanium Dioxide). *Reviews of Modern Physics*, v. 31, p. 646-647, 1959.

GROSSMANN, KLAUS. Auxin Herbicide Action, *Plant Signaling & Behavior*, n. 2, v.5, p. 421-423, 2007.

HAGAN, E. W. S.; CHARALAMBIDES, M. N.; YOUNG, C. T.; LEARNER, T. J. S.; HACKNEY, S. Tensile properties of latex paint films with TiO₂ pigment. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, v. 13, p. 149-161, 2009.

HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, v.99, p.225-243, 2001.

HIRANO, S. Production and application of chitin and chitosan in Japan, in *Chitin and Chitosan* (G. Skjak-bræk, T. Anthonsen, and P. Sandford, eds) **Elsevier Applied Science**, London, New York, p. 37- 43, 1988.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; DETLEF, W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 95, p. 69-96, 1995.

HRELIA, P.; MAFFEI, F.; FIMOIGNARI, C.; VIGAGNI, F.; CANTELLI-FORTI, G. Cytogenetic effects of metalaxyl on human and animal chromosomes. *Mutation Research*, v. 369, n. 1-2, p. 81-86, 1996.

JOO, S.; MUTO, I.; HARA, N. Hydrogen gas sensor using Pt- and Pd-Added anodic TiO₂ nanotube films. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 157, p. 221-226, 2010.

JUNG, K. Y.; PARK, S. B.; JANG, H. D. Phase control and photocatalytic properties of nano-sized titania particles by gas-phase pyrolysis of TiCl₄. *Catalysis Communications*, v. 5, p. 491-497, 2004.

KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, v. 14, p. 3160-3163, 1998.

KATSUMATA, H.; SADA, M.; NAKAOKA, Y.; KANECO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K. Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinized TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, p. 1081-1087, 2009.

KOMINAMI, H, OKI, K., KOHNO, M, S. ONOUC, Y. KERA, B. OHTANI. Novel solvothermal synthesis of niobium(V) oxide powders and their photocatalytic activity in aqueous suspensions, **Journal of Materials Chemistry**. v.11, n.1, p.604-609, 2001.

KONDO, M. M., JARDIM, W. F. Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst. *Water Research*, v. 25, n. 7, p. 823-827, 1991.

KOSKINEN, W. C.; HARPER, S. S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, H.H. (ed.). *Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modelling*. Madison: **Soil Science Society of America (Book Series, 2)**, p. 51-57, 1990.

KUMIRSKA, J.; WEINHOLD, M. X.; THÖMING, J.; STEPNOWSKI, P. Biomedical Activity of Chitin/Chitosan Based Materials—Influence of Physicochemical Properties Apart from Molecular Weight and Degree of N-Acetylation. *Polymers*, v. 3, p. 1875-1901, 2011.

KUMAR, P. N.; KEIZER, K.; BURGGRAFF, A. J.; OKUBO, T.; NAGOMOTO, H.; MOROOKA, S. Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation. *Nature*, v. 358, p. 48-51, 1992.

KUNG, H. H.; JARRETT, H. S.; SLEIGHT, A. W.; FERRETTI, A. Semiconducting oxide anodes in photossisted electrolysis of water. *Journal Applied Physical*, v. 48, p. 2463-2469, 1977.

LENARDÃO, E. J, FREITAG, R. A, DABDOUB, M J, BATISTA A. C. F, SILVEIRA, C.C. "GREEN CHEMISTRY" – Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química. Nova*, v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica, Editora. E. papers services editoriais Ltda, cap. 1, p. 13-33, Rio de Janeiro, 2001.

LUTTERBECK, C. A.; MACHADO, Ê. L.; KÜMMERER, K. Photodegradation of the antineoplastic cyclophosphamide: A comparative study of the efficiencies of UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂ and UV/TiO₂ process, *Chemosphere*, v. 120, p. 538-546, 2014.

MANTAGNER, C. C.; PACHOALINO, M. P.; JARDIM, W. F.; Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar, Disponível em <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno4.pdf>, acessado em outubro de 2014.

McMURRAY, T. A.; DUNLOP, P. S. M.; BYRNE, J. A. The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 182, p. 43-51, 2006.

MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chemical Society Reviews*, p. 417-425, 1993.

MONTEIRO JÚNIOR, O. A. C. Preparação, modificação química e calorimetria do biopolímero quitosana, Ph. D. Thesis, Universidade Estadual de Campinas, Brazil, 1999.

MUKHOPADHYAY, M. *Mechanics of Composite Materials and Structures*. University Press. P. 1-15, Himayatnagar, 2004.

MUSUMECI, M. R.; MAKAGAWA, L. E.; LUCHINI, M. B. M.; ANDREA, M. M. Degradação do diuron-14C em solo e em plantas de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*). *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 30, p. 775-778, 1995.

MURAKOSHI, K.; KANO, G.; WADA, Y.; YANAGIDA, S.; MIYAZAKI, H.; MATSUMOTO, M.; MURASAWA, S. Importance of binding states between photosensitizing molecules and the TiO₂ surface for efficiency in a dye-sensitized solar cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 396, p. 27-34, 1995.

NURMINEN, T. Maternal pesticide exposure and pregnancy outcome. *Journal of Occupational Medicine*, v. 37, p. 935-940, 1995.

O'NEILL, P. **Environmental Chemistry**. 1. ed. Londres : George Allen & Unwin Ltd, 232 p., 1985.

ORELLANA-GARCÍA, F., ÁLVAREZ, M. A., LÓPEZ-RAMON, V., RIVERA-UTRILLA, J., SÁNCHEZ-POLO, M., MOT, J. A. Photodegradation of herbicides with different chemical natures in aqueous solution by ultraviolet radiation. Effects of operational variables and solution chemistry. *Chemical Engineering Journal*, v. 255, p. 307-315, 2014

PRADELLA, J. G. C. - "Biopolímeros e Intermediários Químicos", **relatório técnico nº 84396-205, Centro de Tecnologia de Processos e Produtos, Laboratório de Biotecnologia Industrial - LBI/CTPP (2006)**.

PRADO, A. G. S.; TORRES, J. D.; FARIA, E, A.; DIAS, S. C. L. Comparative adsorption studies of indigo carmine dye on chitin and chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 277, n. 1, p. 43-47, 2004.

PRADO, A. G. S.; PESCARA, I. C.; ANDRADE, R. D. A.; HONORATO, F. N.; ALMEIDA, C. M. Sistema de baixo custo para a produção de microesferas de quitosana. *Analytica*, v. 44, p. 62-67, 2010.

PRATA, F.; CARDINALI, V. C. B.; LAVORENTI, A.; TORNISIELO, V. L.; REGITANO, J. B.; Glyphosate sorption and desorption in soils with different phosphorous levels. *Scientia Agricola*, v. 60, n. 1, p. 175-180, 2003.

RIZZARDI, M. A.; VARGAS, L.; ROMAN, E. S.; KISSMAN, K. Aspectos gerais do controle de plantas. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. **Manual de manejo e controle de plantas daninhas. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho**, p. 105-144, 2004.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 6.ed. Londrina, PR, SINDAG – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. p. 697. 2011.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. *Polímeros*, v. 11, p. 82-88, 2001.

ROSA, D. S.; HANG-CHUI, Q. S.; PANTANO, F. R.; AGNELLI, J. A. M. Avaliação da Biodegradação de Poli- β -(Hidroxibutirato), Poli- β -(Hidroxibutirato-co- valerato) e Poli- ξ -(caprolactona) em Solo Compostado. *Polímeros*, v. 12, p. 311-317, 2002.

SANTOS, J. E.; SOARES, J. P.; DOCKAL, E. R. Caracterização de Quitosanas Comerciais de Diferentes Origens. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 4, p. 242-249, 2003.

SANTOS, J. E. Preparação, caracterização e estudos termoanalíticos de bases de shiff biopoliméricas e seus complexos de cobre. **Tese (Doutorado em Ciências – Área Química Analítica)** - Departamento de Química, Universidade federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

SHEETS, T. J. Review of disappearance of substituted urea herbicides from soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.12, p. 30-33, 1964.

SKJAK-BRAEK, G.; ANTHONSEN, T.; SANDFORD, P., Chitin and Chitosan: sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications. Elsevier Applied Science, p. 22 - 24, 1988.

SMITH, S. J.; STEVENS, R.; LIU, S.; L. I. G.; NAVROTSKY. A.; BOERIO-GOATES.; WOODFIELD, B. F. Heat capacities and thermodynamic functions of TiO₂ anatase and rutile: Analysis of phase stability. *American Mineralogist*, v. 94, p. 236-243, 2009.

STRYER, L. *Fotossíntese em Bioquímica*, 4º edição ED Guanabara, cap: 26; P. 621 1994.

TANGPASUTHADOL, V.; PONGCHASIRIKUL, V.; HOVEN, V. P. Surface modification of chitosan films: Effects of hydrophobicity on protein adsorption. *Carbohydrate Research*, v. 338, p. 937-942, 2003.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Caderno temático Processos oxidativos avançados, Conceitos Teóricos, Disponível em: <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/cademo3.pdf>, acessado em outubro de 2014.

THOMPSON, T. L.; YATES JUNIOR, J. T. "Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ .New Photochemical Processes," Invited Review Article for Photochemistry and photophysics on surfaces. Chemical Reviews, v. 106, p. 4428, 2006.

SILVA, C.M.M, FERREIRA. L. R, FERREIRA. F. A, MIRANDA. G. V, Exsudação radicular de imazapyr por mudas de eucalipto cultivadas em solução nutritiva. Revista Árvore, v. 29, n. 6, p. 915-920, 2005.

VELINI, E. D. Comportamento de herbicidas no solo. In: Simpósio nacional sobre manejo de plantas daninhas em hortaliças, 1992, Botucatu. Anais. Botucatu: p. 44-64, 1992.

VILELA, E. F. Produtos naturais no manejo integrado de pragas. In: WORKSHOP SOBRE PRODUTOS NATURAIS NO CONTROLE DE PRAGAS, DOENÇAS E PLANTAS DANINHAS, p. 1, 1990.

WAUCHOPE, R. D.; BUTTLER, T. M.; HORNSBY, A. G.; AUGUSTIJN-BECKERS, P. W. M.; BURT, J. P. The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making. Rev. Environ. Contam. Toxicol, v. 123, p. 1-164, 1992. ZIMDHAL, R. L. Fundamentals of weed science. San Diego, CA: Academic Press, p. 450, 1993.

XV MET Encontro Nacional sobre Metodologias e Gestão de Laboratórios Embrapa e II Simpósio sobre Metodologias de Laboratório de Pesquisa Agropecuária. Disponível em:http://www.cpact.embrapa.br/eventos/2010/met/palestras/28/281010_PAINEL3_GOVANI_THEISEN.pdf, acessado em 26/09/2014.