



Artigo Original

e-ISSN 2177-4560

DOI: 10.19180/2177-4560.v19n22025p79-93

Submetido em: 22 abr. 2025

Aceito em: 13 out. 2025

Dióxido de titânio para a degradação do pesticida Difenconazol: síntese, modificação e fotocatalise

Titanium dioxide for the degradation of the pesticide Difenconazole: synthesis, modification, and photocatalysis

Dióxido de titanio para la degradación del pesticida Difenconazol: síntesis, modificación y fotocatalisis

Carollayne Novaes de Sa  <https://orcid.org/0009-0008-5476-3915>

Instituto Federal Fluminense

Ensino Profissional - Técnico em química pelo Instituto Federal Fluminense.

E-mail: carollayne.novaes@gsuite.iff.edu.br

Rafaela Vitória Silva de Souza  <https://orcid.org/0009-0000-5508-5978>

Instituto Federal Fluminense

Graduanda em Licenciatura em Química no Instituto Federal Fluminense.


E-mail: rafaela.vitoria@gsuite.iff.edu.br

Siloé Gonçalves Fernandes  <https://orcid.org/0009-0004-4173-9466>

Instituto Federal Fluminense

Graduanda em Licenciatura em Química pelo Instituto Federal Fluminense.

E-mail: siloe.f@gsuite.iff.edu.br

Patricia Corradini  <https://orcid.org/0000-0003-1499-7967>

Instituto Federal Fluminense

Doutorado em Química pela Universidade de São Paulo. Professora Titular do Instituto Federal Fluminense.

E-mail: patricia.corradini@iff.edu.br

Resumo: A fotocatalise utilizando óxido de titânio (TiO₂) tem se mostrado uma alternativa promissora para a degradação de pesticidas, incluindo o difenconazol, contribuindo para a mitigação dos impactos ambientais causados pelo uso de agrotóxicos. O objetivo deste estudo foi avaliar o desempenho de fotocatalisadores à base de TiO₂ na fotodegradação do fungicida difenconazol. A síntese do TiO₂ foi realizada pela rota sol-gel, com tratamento hidrotermal (HTT), e diferentes condições de temperatura (160°C a 250°C) e tempo de tratamento (2h a 4h) foram avaliadas. Os resultados indicaram que o catalisador TiO₂ tratado a 160°C por 2 h apresentou o melhor desempenho na degradação do difenconazol. Quanto ao pH das soluções, os meios ácido (pH 2) e neutro (pH 7) mostraram-se mais eficazes para a degradação do pesticida, o que pode ser atribuído à interação favorável entre o TiO₂ e o fungicida nesses pH, onde a carga superficial do material potencializa a adsorção e a fotodegradação. Em relação à modificação do

TiO₂ com metais de transição, a dopagem com Fe resultou em um aumento significativo da atividade fotocatalítica, superando a dopagem com Ni e Cu.

Palavras-chave: Poluentes emergentes. Processos oxidativos avançados. Semicondutores. Fotodegradação. Agrotóxicos.

Abstract: Titanium dioxide (TiO₂) photocatalysis has proven to be a promising alternative for the degradation of pesticides, including difenoconazole, contributing to the mitigation of environmental impacts caused by the use of agrochemicals. The aim of this study was to evaluate the performance of TiO₂-based photocatalysts in the photodegradation of the fungicide difenoconazole. TiO₂ synthesis was carried out via the sol-gel route, with hydrothermal treatment (HTT), and different temperature conditions (160°C to 250°C) and treatment times (2h to 4h) were evaluated. The results indicated that the TiO₂ catalyst treated at 160°C for 2 hours showed the best performance in the degradation of difenoconazole. Regarding the pH of the solutions, acidic (pH 2) and neutral (pH 7) environments were more effective for pesticide degradation, which can be attributed to the favorable interaction between TiO₂ and the fungicide at these pH levels, where the material's surface charge enhances adsorption and photodegradation. Concerning TiO₂ modification with transition metals, doping with Fe resulted in a significant increase in photocatalytic activity, surpassing doping with Ni and Cu.

Keywords: Emerging pollutants. Advanced oxidative processes. Semiconductors. Photodegradation. Pesticides.

Resumen: La fotocatalisis utilizando dióxido de titanio (TiO₂) ha demostrado ser una alternativa prometedora para la degradación de pesticidas, incluido el difenoconazol, contribuyendo a la mitigación de los impactos ambientales causados por el uso de agroquímicos. El objetivo de este estudio fue evaluar el rendimiento de fotocatalizadores a base de TiO₂ en la fotodegradación del fungicida difenoconazol. La síntesis de TiO₂ se realizó mediante el método sol-gel, con tratamiento hidrotérmico (HTT), y se evaluaron diferentes condiciones de temperatura (160°C a 250°C) y tiempos de tratamiento (2h a 4h). Los resultados indicaron que el catalizador TiO₂ tratado a 160°C durante 2 horas mostró el mejor rendimiento en la degradación del difenoconazol. En cuanto al pH de las soluciones, los medios ácidos (pH 2) y neutros (pH 7) fueron más efectivos para la degradación del pesticida, lo que puede atribuirse a la interacción favorable entre TiO₂ y el fungicida en estos pH, donde la carga superficial del material potencia la adsorción y la fotodegradación. En relación con la modificación de TiO₂ con metales de transición, la dopaje con Fe resultó en un aumento significativo de la actividad fotocatalítica, superando al dopaje con Ni y Cu.

Palabras clave: Contaminantes emergentes. Procesos oxidativos avanzados. Semicondutores. Fotodegradación. Plaguicidas.

1. Introdução

Ao longo da história, a humanidade modificou o ambiente para sobreviver e usufruir do espaço ao seu redor. A usurpação desenfreada, aliada à Revolução Industrial, desencadeou no consumo excessivo de recursos naturais, aumento da poluição do ar, da água e do solo, e na geração de contaminantes emergentes, impactando de forma negativa o meio ambiente e a saúde humana (Andrade; Dias, 2024).

Contaminantes emergentes, como agrotóxicos, fármacos, produtos de higiene pessoal, estrogênios e drogas ilícitas, são amplamente difundidos no ambiente, originados de efluentes domésticos, industriais, hospitalares, agrícolas e pecuários. Persistem no solo, na água e no ar, causando impactos negativos ao ecossistema, alterando a qualidade da água e do solo, prejudicando a fauna e a flora, e ameaçando o equilíbrio ambiental (Cartaxo *et al.*, 2020).

No Brasil, o uso excessivo de agrotóxicos nas lavouras agrícolas tem contaminado o solo e a água. Sua toxicidade, permanência e crescente concentração, associadas ao consumo de águas contaminadas, representam riscos significativos à saúde pública (Cartaxo *et al.*, 2020). Os agrotóxicos causam a destruição de organismos essenciais, como minhocas, predadores naturais e polinizadores, levando à perda de biodiversidade e biomassa do solo. Para os seres humanos, mesmo em baixas concentrações, essas substâncias

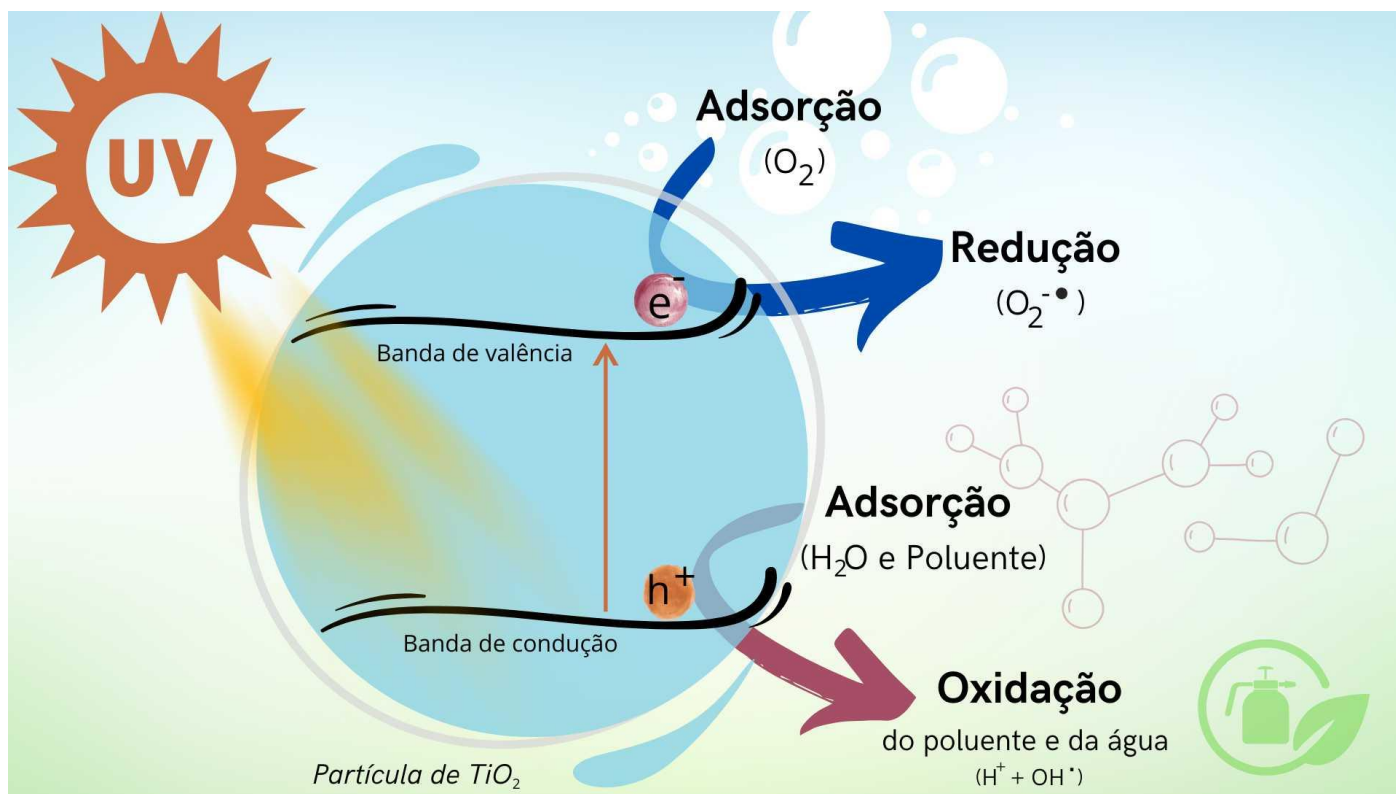
podem gerar doenças como diabetes, câncer e modificações nos sistemas endócrino, reprodutivo, nervoso e imunológico (Souza; Souza; Souza, 2022).

Para minimizar esse problema, existem métodos de tratamento baseados na degradação dos poluentes, convertendo-os em substâncias mais facilmente degradáveis como dióxido de carbono e água, de modo que se tornem inofensivas ou inertes no meio ambiente. Entre os novos métodos criados, destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs), que utilizam a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécies altamente oxidantes ($E^\circ = 2,8 \text{ eV}$), que promovem a oxidação da matéria orgânica e sua mineralização em produtos como água, dióxido de carbono, íons inorgânicos e subprodutos menos tóxicos (Brito; Silva, 2012; Queiroz *et al.*, 2019; Souza *et al.*, 2019).

Na classe dos POAs, a fotocatalise heterogênea se evidencia por aumentar a velocidade de reações fotoquímicas, ser mais econômica e não agredir o meio ambiente. Nela, utiliza-se um semicondutor que é irradiado, promovendo a excitação de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). A região entre essas duas bandas é denominada *band gap*. Quando o elétron na banda de valência (BV) é excitado e supera ou iguala a energia do *band gap* do semicondutor, ele alcança a banda de condução (BC), gerando um elétron (e^-), enquanto a banda de valência (BV) forma uma lacuna (h^+). Esse par elétron/lacuna atua como sítios oxidantes e redutores, capazes de catalisar reações químicas (Brito; Silva, 2012; Melo *et al.*, 2009).

O par elétron/lacuna pode sofrer recombinação interna ou mover-se para a superfície do catalisador, onde pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxirredução em conjunto com o oxigênio. Já as reações de oxidação ocorrem na lacuna da banda de valência juntamente com a água (H_2O) ou com íons hidroxila, produzindo outros radicais $\bullet\text{OH}$. Os radicais $\bullet\text{OH}$ gerados reagem com os compostos orgânicos, transformando-os em água (H_2O), dióxido de carbono (CO_2) e outros radicais orgânicos menos tóxicos (Wolff *et al.*, 2022). A Figura 1 ilustra esses processos.

Figura 1. Representação de uma fotodegradação de um poluente orgânico em dióxido de titânio (TiO_2).



Fonte: Adaptado de Wolff *et al.*, 2022

O dióxido de titânio (TiO_2) é o fotocatalisador mais utilizado na fotocatalise heterogênea por apresentar diversas propriedades interessantes como: possibilidade de ativação por luz solar, ter estabilidade fotocatalítica, insolubilidade em água, possuir estabilidade química numa ampla faixa de pH e estabilidade físico-química, além disso, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo, possibilidade de reutilização, ausência de toxicidade e a principal vantagem de ter alta atividade de degradação. Por esses motivos o dióxido de titânio é empregado na fotodegradação de compostos orgânicos (Brito; Silva, 2012; Melo *et al.*, 2009; Lopes *et al.*, 2021).

O método sol-gel, junto com o tratamento térmico hidrotermal (HTT), é uma etapa importante na síntese do TiO_2 , pois esse método é de baixo custo, de fácil execução, e proporciona um controle do tamanho das partículas. Ademais, esse processo promove a formação de nanopartículas com alta área superficial e porosidade, além de facilitar a estabilização da fase anatase, que é mais ativa fotocataliticamente. O HTT também permite a coexistência de fases cristalinas (anatase-broquita), o que melhora a eficiência fotocatalítica (Fauziyen; Saputera; Sasongko, 2024).

No entanto, o dióxido de titânio apresenta algumas limitações, como a baixa eficiência de sua fotoativação sob radiação visível, sendo assim uma forma de superar essa limitação é a dopagem com metais de transição, como por exemplo o ferro (III). Essa dopagem viabiliza a geração de novos níveis de energia que capturam

elétrons ou lacunas catiônicas, dificultando a recombinação desses pares elétron/lacuna. Como resultado, há um aumento na eficiência da fotodegradação e na capacidade do dióxido de titânio de absorver radiação visível (Guerra, 2017; Schalenberger *et al.*, 2019; Valadares, 2017).

Neste cenário, este trabalho teve como objetivo avaliar fotocatalisadores de óxido de titânio (TiO₂) para a fotodegradação do pesticida difenoconazol (cis-trans-3-cloro-4-[4-metil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)-1,3-dioxolan-2-il]fenil 4-clorofenil éter). Com essa finalidade, realizou-se a síntese de dióxido de titânio por diferentes rotas sintéticas, a modificação desses catalisadores com ferro, níquel e cobre e a avaliação de sua atividade fotocatalítica em variados pHs.

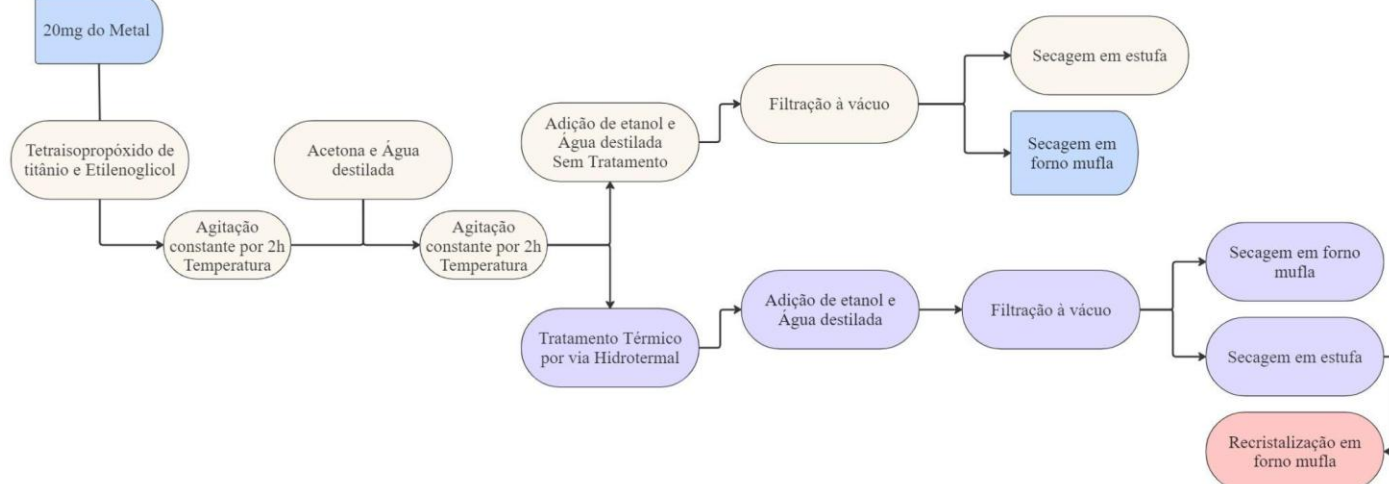
2. Material e Métodos

2.1 Síntese de catalisadores a base de tio₂ e tratamento térmico

Para a produção do dióxido de titânio, existem várias rotas sintéticas. Neste trabalho o método sol-gel modificado foi adotado. Nesta rota, a obtenção do catalisador se baseia em processos hidrolíticos, onde as reações de hidrólise e condensação abrangendo o precursor possibilitam a geração de partículas coloidais (sol), consequentemente a formação das redes tridimensionais (gel).

Os reagentes utilizados na síntese foram: etilenoglicol com o grau de pureza 99% (C₂H₆O₂) (Sigma-Aldrich®, 2022), o tetraisopropóxido de titânio com o grau de pureza 97% (Ti[OCH(CH₃)₂]₄) (Sigma-Aldrich®, 2022) como precursor de titânio, acetona com o grau de pureza 99,8% (C₃H₆O) (Sigma-Aldrich®, 2022) e água destilada (H₂O). Na síntese, adicionou-se a um béquer de 250 mL, 10 mL tetraisopropóxido de titânio e 50 mL de etilenoglicol, estes foram mantidos sob agitação magnética constante por 2 h à temperatura ambiente. Posteriormente a esse tempo, foram adicionados 90 mL de acetona e 10 mL de água destilada, e mais uma vez a solução foi mantida sob agitação constante por 2 h à temperatura ambiente. O precipitado foi lavado com água destilada e etanol com o grau de pureza 99,5% (C₂H₆O) (Sigma-Aldrich®, 2018), centrifugado e filtrado a vácuo. A Figura 2 resume passo a passo a metodologia empregada. Nessa etapa, duas modificações na síntese de dióxido de titânio foram avaliadas: temperaturas do HTT (160 °C e 250°C) e nas temperaturas durante a secagem em estufa (2 h e 4 h).

Figura 2. Fluxograma das rotas da síntese dos catalisadores a base de TiO_2 , com e sem adição de metais.



Fonte: Autores, 2025.

As sínteses modificadas com os metais de transição (Cloreto Férrico (III), Cloreto de Níquel e Cloreto de Cobre (II) Dihidratado) utilizou-se 0,02 g no início das sínteses, adicionando no processo de agitação entre o tetraisopropóxido de titânio e o etilenoglicol. Nestas sínteses não utilizou-se o HTT, portanto após a segunda agitação, a solução obtida passou pelo processo de centrifugação e lavagem. O material da segunda síntese foi seco na estufa na temperatura de 160 °C por 2 h. Já o material da síntese do catalisador modificado com ferro foi seco na mufla na temperatura de 200 °C por 2 h.

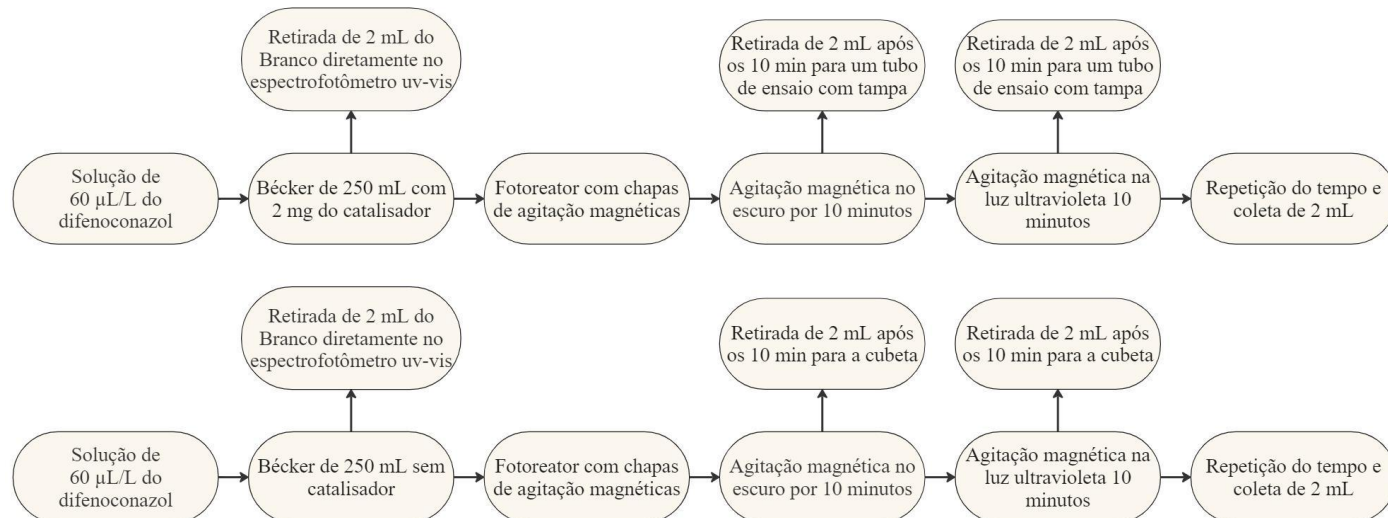
2.2 Testes fotocatalíticos com TiO_2 e suas modificações

As atividades fotocatalíticas para fotodegradação do fungicida difenoconazol foram realizadas em um reator (fotoreator) com iluminação superior aos vasos reacionais, com 4 lâmpadas UV-C 15W, de 45 cm com reator.

Foram preparadas duas soluções de 60 $\mu\text{L/L}$ do fungicida difenoconazol, ambas foram vertidas para dois béqueres de 250 mL. Ao primeiro béquer adicionou-se 0,02 g do catalisador (TiO_2) e ao segundo béquer não adicionou-se o catalisador. Após esse preparo, retirou-se alíquotas de 2 mL de cada solução para a análise do “branco” no espectrofotômetro UV-Vis (BioMate 3S, Thermo Fisher Scientific), onde a coletada do béquer sem catalisador foi direto para o espectrofotômetro UV-Vis mas a retirada do béquer com catalisador foi colocada em um tubo de ensaio com tampa e armazenada em um local escuro. Em seguida, as soluções contidas nos dois béqueres foram submetidas a agitação magnética no escuro por 10 minutos antes da irradiação da luz UV (denominado “escuro”) para permitir que o sistema atingisse um equilíbrio de adsorção/dessorção, ao término do tempo de agitação retirou-se novamente alíquotas de 2 mL de cada solução (seguindo o padrão da alíquota da solução sem catalisador indo para a leitura e o com catalisador para um tubo de ensaio com tampa em local escuro) após a retirada acende-se a luz ultravioleta, contando mais 10 minutos em agitação magnética, a partir desta etapa os passos são repetidos, a cada dez 10 min em agitação magnética constante retira-se 2 mL de cada solução. Para a solução do fungicida que continha o catalisador, após as retiradas das alíquotas de 2 mL, essas

ainda passaram por um processo de centrifugação durante 20 minutos e analisando em seguida no espectrofotômetro UV-Vis. A Figura 3 apresenta um fluxograma das etapas de aplicação dos catalisadores. Todos os testes fotocatalíticos foram realizados em triplicata.

Figura 3. Fluxograma das etapas de preparo para realização dos testes fotocatalíticos.



Fonte: Autores, 2025.

O dióxido de titânio permite análises com estabilidade em uma ampla faixa de pH. Para avaliar como esse parâmetro afeta a atividade catalítica de degradação do difenoconazol, foram realizados testes com o pH 2, pH 7 e pH 11. As medições do pH foram feitas com o auxílio do aparelho pHmetro (Logen), seguindo as recomendações do fabricante. Para alcançar os pHs desejados, foram preparadas soluções de NaOH e H₂SO₄ em concentrações de 0,1 mol/L. Nessa etapa os testes foram realizados usando 20 mg do catalisador 160°C-2h tratado em mufla a 200 °C por 2h e 60 µL/L do difenoconazol.

3. Resultados e Discussão

As sínteses do catalisador de TiO₂ ocorreram pelo método sol-gel. De acordo com a literatura, a anatase é a estrutura predominante nesse tipo de síntese, o que é vantajoso em termos catalíticos (Chae *et al.*, 2022). Para otimizar a atividade catalítica dos catalisadores TiO₂ obtidos, três condições de estudo foram avaliadas: temperatura do HTT e tempo de cristalização; pH da fotodegradação e adição de metais no TiO₂.

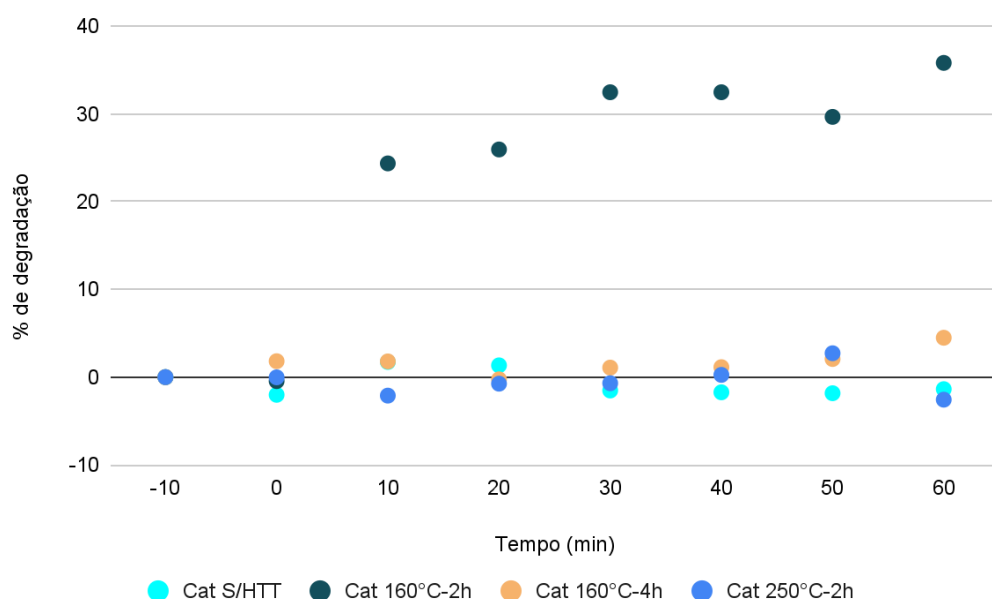
Os testes fotocatalíticos de degradação do difenoconazol com os catalisadores sintetizados considerou a intensidade de absorbância no comprimento de onda 230 nm (referente a absorção do difenoconazol). A partir disso, a relação de degradação *versus* tempo de degradação foi calculada pela equação 1, onde A_0 representa absorbância inicial e A_t , a absorbância lida no tempo t .

$$\%Degradação = \left[\left(\frac{A_0}{A_0} \right) - \left(\frac{A_t}{A_0} \right) \right] * 100 \quad (1)$$

3.1 Influência da temperatura dos tratamentos térmicos para fotodegradação

A temperatura de síntese está diretamente relacionada com a atividade catalítica de semicondutores, visto que pode influenciar na cristalinidade, porosidade, área superficial e outros parâmetros do TiO₂. Assim, escolheu-se duas temperaturas diferentes (160 °C e 250 °C) e dois tempos diferentes (2 h e 4 h) para os testes iniciais. Na Figura 4 observa-se o gráfico de degradação com os catalisadores com e sem HTT. O catalisador S/HTT teve como característica em sua síntese o não emprego do HTT. Observou-se nos resultados da triplicata nos testes fotocatalíticos menos de 2% de degradação, indicando que HTT é uma parte importante para a otimização da estrutura catalítica do TiO₂. Ao avaliar o efeito da temperatura na atividade, o catalisador HTT 250°C-2h, sintetizado a uma temperatura mais alta, apresentou aproximadamente 2% de degradação de 60 µL/L da solução de difenoconazol com 0,02 g de catalisador. O catalisador 160°C- 4h também apresentou uma baixa taxa de degradação, inferior a 1%. O catalisador com melhor atividade catalítica foi HTT 160°C- 2h, que a média de degradação chegou em aproximadamente 40% em 60 min de irradiação.

Figura 4. Atividade fotocatalítica dos catalisadores S/HTT, HTT 160°C- 2h, HTT 250°C-2h, HTT 160°C- 4h, secagem em estufa. Degradação de 60 µL/L da solução de difenoconazol com 0,02 g do catalisador.

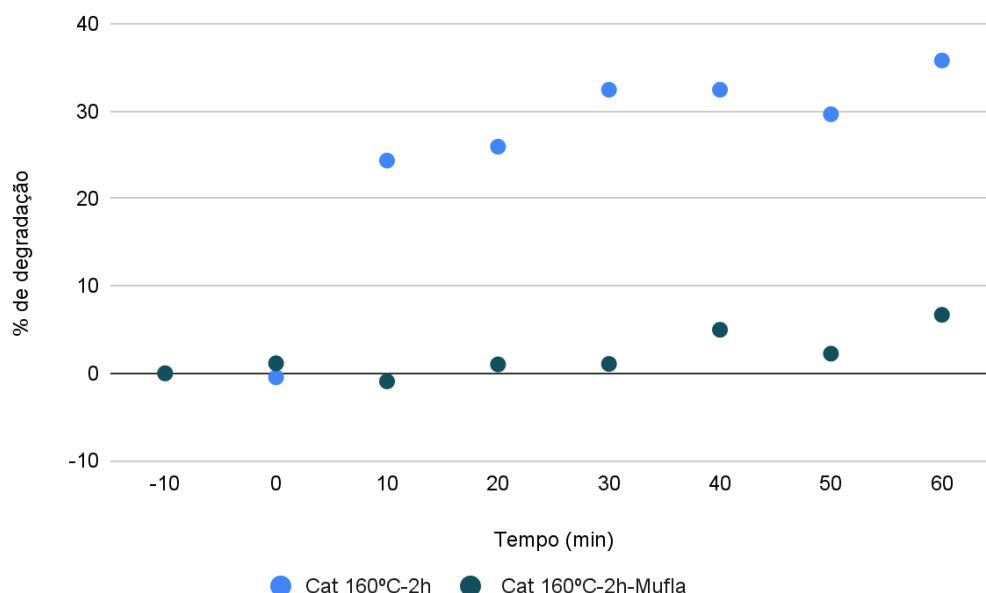


Fonte: Autores, 2024.

Observou-se que temperatura de 160 °C e menor tempo de secagem em estufa (2h), eram as condições ideais para a continuação dos testes com TiO₂. Para tentar aumentar a porcentagem de degradação, optou-se por passar o catalisador por mais um tratamento térmico, desta vez utilizando o forno mufla, para avaliar sua influência na atividade catalítica do material. Utilizou-se o HTT 160 °C por 2 h, secagem em estufa 160 °C

por 2 h e secagem na mufla 200 °C por 1 h, a degradação foi com a concentração de 60 µL/L da solução de difenoconazol com 0,02 g do catalisador. A Figura 5 apresenta que os resultados obtidos: em de 60 minutos, apenas 9% do pesticida foi degradado, reduzindo a atividade quando comparado quando não foi empregado o forno mufla.

Figura 5. Catalisadores HTT 160°C- 2h, secagem em estufa e em mufla. Degradação de 60 µL/L da solução de difenoconazol com 0,02 g do catalisador.



Fonte: Autores, 2024.

Apesar do aumento da temperatura e do tempo de recristalização favorecer a redução de tensões internas e promover maior cristalinidade na estrutura do TiO₂, observou-se que a amostra tratada a 160 °C por 2 h apresentou a melhor atividade fotocatalítica. Esse comportamento pode ser explicado por diversos fatores estruturais e morfológicos reportados na literatura. Temperaturas mais elevadas durante a síntese tendem a favorecer o crescimento dos cristalitos, o que reduz significativamente a área superficial específica do material. Como consequência, há uma diminuição dos sítios ativos disponíveis para a adsorção e degradação do contaminante. Além disso, a partir de temperaturas entre 200 °C e 250 °C, pode ocorrer a transição parcial da fase anatase para rutilo — uma fase menos eficiente do ponto de vista fotocatalítico. Essa mudança compromete a separação eficiente dos pares elétron-lacuna (e^-/h^+), dificultando a geração de espécies reativas, como radicais hidroxila ($\bullet OH$) e ânions superóxido ($O_2^{\bullet -}$), fundamentais para o processo de degradação fotocatalítica (An *et al.*, 2023). Outro fator relevante é que a sinterização em temperaturas elevadas pode provocar o colapso da estrutura porosa do TiO₂, reduzindo drasticamente sua porosidade. A menor presença de poros limita a adsorção do pesticida na superfície do catalisador, comprometendo a eficiência global do processo fotodegradativo.

3.2 Influência do pH na atividade catalítica

Avaliou-se o comportamento da degradação do difenoconazol em diferentes condições de pH — ácido, neutro e básico — por meio do uso de soluções tampão ajustadas para pH 2, pH 7 e pH 11, respectivamente. A Tabela 1 apresenta o monitoramento do pH ao longo do processo fotocatalítico. Nas condições ácidas, observou-se que, durante o período de equilíbrio em “tempo escuro”, as soluções apresentavam apenas leve acidez, sendo necessário o acréscimo de 2 mL da solução tampão no béquer contendo o catalisador, e 1,5 mL no béquer controle (sem catalisador), para alcançar o pH desejado. A variação do pH nessa condição foi mínima, com média de 2,06, valor máximo de 2,14 e mínimo de 2,00.

Tabela 01: Variação a partir do pH neutro ao longo do tempo durante a análise.

TEMPO (Min)	Ácido (pH 2)	Neutro (pH 7)	Básico (pH 11)
(escuro)	2,06±0,02	7,43±0,28	11,02±0
0	2,05±0,04	6,30±0,23	10,70±0,03
10	2,06±0,05	6,12±0,22	10,70±0
20	2,06±0,05	6,00±0,13	10,70±0,02
30	2,06±0,04	5,93±0,14	10,68±0,02
40	2,07±0,04	5,89±0,14	10,66±0,03
50	2,07±0,05	5,84±0,12	10,64±0,04
60	2,08±0,04	5,81±0,14	10,63±0,04

Fonte: Autores, 2024.

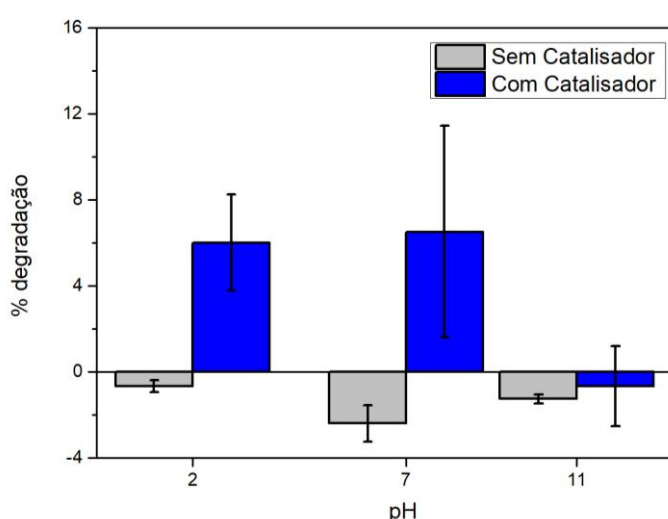
Já nas condições básicas, também no tempo escuro, as soluções inicialmente apresentavam caráter ácido. Para alcançar o pH 11, foi necessário adicionar 9,5 mL da solução tampão ao béquer com catalisador e 8 mL ao béquer sem catalisador. A estabilidade do pH alcalino foi semelhante à observada no meio ácido, com média de 10,72, valor máximo de 11,02 e mínimo de 10,56.

No caso da condição neutra, as soluções também apresentavam caráter ácido no início, exigindo neutralização com algumas gotas da solução tampão de NaOH. Contudo, ao iniciar a agitação (tempo zero), as soluções voltavam a apresentar leve acidez, permanecendo assim até o término das análises. Essa foi a condição em que se observaram as maiores variações de pH ao longo do experimento.

A avaliação da influência do pH teve como objetivo investigar se a modificação do meio reacional poderia melhorar a eficiência do catalisador tratado a 160 °C por 2 h, cuja atividade fotocatalítica foi previamente reduzida em decorrência do processo de recristalização e tratamento térmico em mufla. A Figura 6 apresenta

as porcentagens médias de degradação do difenoconazol sob diferentes condições de pH (2, 7 e 11). Os ensaios realizados em pH neutro apresentaram leve incremento na degradação quando comparados aos testes anteriores com o mesmo catalisador, conduzidos em solução sem ajuste de pH. De forma semelhante, os testes em meio ácido (pH 2) mostraram desempenho próximo ao observado em pH neutro, com médias de degradação bastante semelhantes. Por outro lado, os experimentos realizados em meio alcalino (pH 11) apresentaram os piores resultados. A média de degradação foi a mais baixa entre todas as condições avaliadas, com destaque para um dos ensaios, cujo pico máximo de degradação alcançou apenas cerca de 4%. Além disso, observou-se até mesmo resultado negativo em alguns casos, sugerindo possível interferência do meio alcalino na estabilidade do composto ou na ação do catalisador.

Figura 6. % Degradação da solução de difenoconazol 60 µL/L com 20 mg de catalisador TiO₂ em pH 2, pH 7 e pH 11.



Fonte: Autores, 2024.

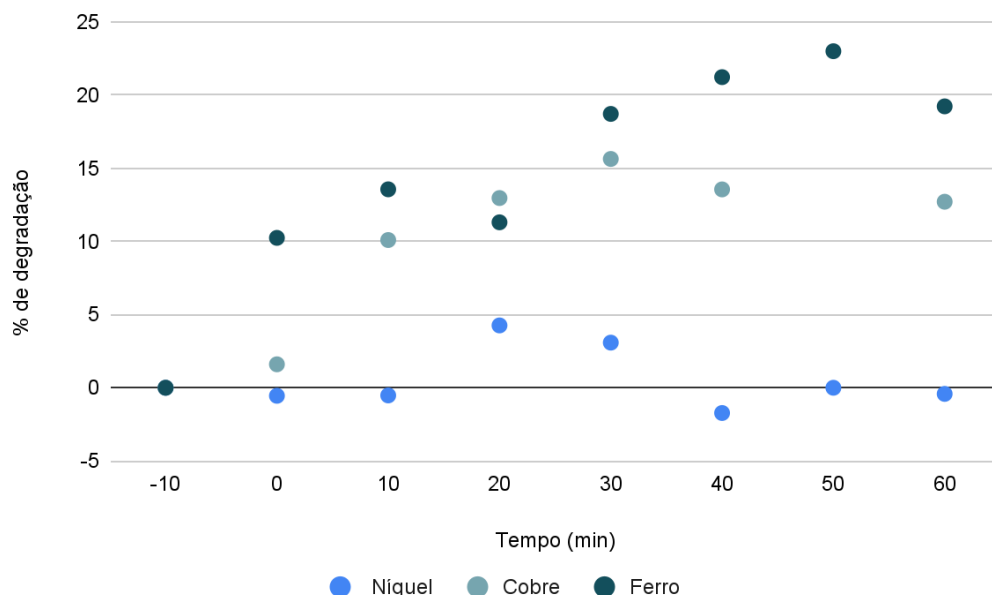
De maneira geral, os resultados indicam uma tendência de maior eficiência fotocatalítica em meios ácido e neutro, com pH 7 e 2 apresentando médias superiores às obtidas em pH 11. Isso sugere que a atuação do catalisador 160 °C–2 h é favorecida em condições de menor pH, possivelmente devido à melhor interação entre o poluente e a superfície do material, ou à maior geração de espécies reativas nesses meios.

3.3 Influência da adição de metais na atividade fotocatalítica

Com o objetivo de aprimorar a atividade fotocatalítica do TiO₂, foram realizadas modificações com metais de transição — Níquel (Ni), Cobre (Cu) e Ferro (Fe) — sem a aplicação do tratamento hidrotérmico (HTT). A Figura 7 apresenta os resultados obtidos para os catalisadores modificados. O catalisador Ni-S/HTT, sintetizado apenas com secagem em estufa a 160 °C por 2 h. Quando avaliado sob irradiação UV, utilizando 60 µL/L da solução de difenoconazol e 0,02 g do catalisador, apresentou uma degradação média de 0% em 60 minutos, resultado consistente entre as triplicatas. O comportamento observado para o catalisador Cu-S/HTT, apresentou uma porcentagem de degradação intermediária ($\approx 16\%$) embora mais próxima dos valores

obtidos com o ferro ($\approx 25\%$) do que com o níquel, ainda se manteve inferior à eficiência fotocatalítica do Fe. Essa diferença sugere que, apesar da semelhança de comportamento entre Cu e Fe, o último demonstrou maior atividade catalítica para a degradação.

Figura 7. Catalisadores Ni-S/HTT, Cu-S/HTT, Fe-S/HTT, sem tratamento térmico por via hidrotermal, somente secagem em estufa 160 °C por 2h, degradação de 60 µL/L da solução de difenoconazol com 0,02 g do catalisador.



Fonte: Autores, 2024.

O catalisador Fe-S/HTT, modificado com Ferro e sintetizado sob o mesmo protocolo (sem HTT e com secagem a 160 °C por 2 h) apresentou desempenho significativamente superior. Nas mesmas condições experimentais, a taxa de degradação alcançou aproximadamente 25% em 50 minutos de irradiação, evidenciando a eficiência do Ferro como dopante.

Esses resultados indicam que, entre os metais testados, o Ferro promoveu um aumento significativo na atividade fotocatalítica do TiO₂. Isso pode estar relacionado à habilidade do íon Fe³⁺ em atuar como centro de captura de elétrons, favorecendo a separação dos pares elétron-lacuna (e⁻/h⁺) e, consequentemente, aumentando a geração de espécies reativas, como •OH e O₂•⁻. Essa característica reduz a taxa de recombinação e favorece a oxidação do contaminante (Wahyuni *et al.*, 2023). Já o desempenho insatisfatório do catalisador dopado com Ni pode estar associado à atuação desses íons como centros de recombinação ou à possível formação de fases segregadas que não contribuem para a atividade fotocatalítica. Dessa forma, os resultados sugerem que o tipo de metal de transição incorporado e sua interação com a matriz do TiO₂ influenciam diretamente na eficiência do processo, sendo o Ferro o dopante mais promissor nas condições avaliadas.

4. Considerações finais

Este estudo teve como objetivo investigar a degradação do fungicida difenoconazol utilizando TiO_2 fotocatalítico. Os resultados obtidos indicam que a redução na atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados pode estar associada às modificações estruturais do TiO_2 , induzidas pelo tratamento térmico. Essas modificações dependem das condições de temperatura e tempo aplicadas durante a síntese. Dentre os catalisadores avaliados, o TiO_2 tratado a 160°C por 2 h (160°C -2h) foi o que apresentou o melhor desempenho na degradação do difenoconazol, sugerindo que essas condições específicas favoreceram uma estrutura com maior eficiência fotocatalítica.

Em relação ao pH das soluções, observou-se que os meios ácido (pH 2) e neutro (pH 7) proporcionaram melhores resultados para a degradação do difenoconazol. Isso pode estar relacionado ao comportamento do TiO_2 nesses pH, onde sua superfície carrega cargas que favorecem a adsorção e a interação com o fungicida, potencializando o processo fotocatalítico.

Quanto à modificação do TiO_2 com metais de transição, os resultados evidenciaram que a dopagem com Ferro (Fe) aumentou significativamente a atividade fotocatalítica em comparação com os catalisadores modificados com Níquel (Ni) e Cobre (Cu). O catalisador dopado com Ferro (Fe-S/HTT) se destacou, indicando que o Ferro pode ter contribuído para uma maior separação de pares elétron-lacuna, o que é essencial para a geração de radicais livres capazes de degradar o difenoconazol. O catalisador modificado com Cobre (Cu-S/HTT) também apresentou potencial para a fotodegradação do contaminante utilizado. Em contrapartida, a dopagem com Ni não apresentou resultados tão expressivos, sugerindo que a natureza dos íons metálicos e sua interação com a matriz de TiO_2 podem ser fatores decisivos para a eficiência fotocatalítica.

No entanto, o tratamento térmico isolado no forno mufla, aplicado ao Fe-S/HTT, não parece ter aumentado significativamente a capacidade de degradação do difenoconazol. Isso sugere que o tratamento térmico, embora importante, não é suficiente para otimizar completamente o desempenho fotocatalítico dos materiais modificados, e outros parâmetros ou tratamentos podem ser necessários para potencializar a eficiência.

Referências

AN, Mingze; YANG, Zhao; ZHANG, Bingbing; XUE, Bin; XU, Guomin; CHEN, Weijie; WANG, Sheng. Construction of biochar-modified TiO_2 anatase-rutile phase S-scheme heterojunction for enhanced performance of photocatalytic degradation and photocatalytic hydrogen evolution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 5, p. 110367, out. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110367>

ANDRADE, Danielle Rodrigues de; DIAS, Sylmara Lopes Francelino Gonçalves. Política nacional de resíduos sólidos: limites do ordenamento jurídico à luz da teoria da hegemonia de gramsci. **Revista Gestão e Desenvolvimento**, [S.L.], v. 21, n. 1, p. 51-71, 19 mar. 2024.

BRITO, Núbia Natália; SILVA, Victor Borges Marinho. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, Goiânia, v. 3, n. 1, 2012. Disponível em: <https://revistas.ufg.br/reec/article/view/17000>. Acesso em: 18 abr. 2025.

CARTAXO, Amanda da Silva Barbosa; ALBUQUERQUE, Maria Virgínia da Conceição; SILVA, Maria Célia Cavalcante de Paula e; RODRIGUES, Roberta Milena Moura; RAMOS, Railson de Oliveira; SÁTIRO, Josivaldo Rodrigues; LOPES, Wilton Silva; LEITE, Valderi Duarte. Contaminantes emergentes presentes em águas destinadas ao consumo humano: ocorrência, implicações e tecnologias de tratamento. **Brazilian Journal Of Development**, [S.L.], v. 6, n. 8, p. 61814-61827, 2020. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/15559/12799>. Acesso em: 18 abr. 2025.

CHAE, Ari; DOO, Sehyun; KIM, Daesin; TAE Yun Ko; OH, Taegon; KIM, Seon Joon; KOH, Dong-Yeun; KOO, Chong Min. Tunable $Ti_3C_2T_x$ MXene-Derived TiO_2 Nanocrystals at Controlled pH and Temperature. **Langmuir**, [S.L.], v. 38, n. 41, p. 12657-12665, 7 out. 2022. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c02110>.

CHANG, Raymond. **Química geral: conceitos essenciais**. 4. ed. São Paulo: McGraw Hill Brasil, 2007.

GUERRA, Wilson Nunes de Almeida. **Desempenho de dióxido de titânio dopado com ferro na fotodegradação de pesticidas ou corante em meio aquoso**. 2017. 143 f. Tese (Doutorado em Processos Químicos e Meio Ambiente) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

FAUZIYEN, Sabrina Prima; SAPUTERA, Wibawa Hendra; SASONGKO, Dwiwahju. Advancement and prospects in photocatalytic degradation of sulfamethoxazole (SMX) pharmaceutical waste. **South African Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 48, p. 375-394, abr. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sajce.2024.03.008>.

LOPES, Janile Quaresma; CARDEAL, Raphael Alves; ARAÚJO, Rinaldo dos Santos; ASSUNÇÃO, João Carlos da Costa; SALGADO, Bruno César Barroso. Aplicação do dióxido de titânio como fotocatalisador na degradação do diuron. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [S.L.], v. 26, n. 1, p. 61-68, fev. 2021. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-415220190092>.

MELO, Silene Alessandra Santos; TROVÓ, Alam Gustavo; BAUTITZ, Ivonete Rossi; NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, [S.L.], v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/jPZmdHmdYL9jcxfpZMq6Hcv/?lang=pt>. Acesso em: 21 set. 2024.

QUEIROZ, Marluce Teixeira Andrade; QUEIROZ, Carolina Andrade; ALVIM, Lucas Barbosa; SABARÁ, Millor Godoy; LEÃO, Mônica Maria Diniz; AMORIM, Camila Costa de. Reestruturação na forma do tratamento de efluentes têxteis: uma proposta embasada em fundamentos teóricos. **Gestão & Produção**, [S.L.], v. 26, n. 1, p. 1-14, 2019. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/gp/a/mb5D7ftDz8b7qtJHXGsSsFj/?lang=pt>. Acesso em: 21 set. 2024.

SCHALENBERGER, Matheus Severo; NASCIMENTO, Mariéle Schaedler; LOURENÇO, Joana Bratz; SANTOS, Cristiane dos; BRUM, Luís Fernando Wentz; DOS SANTOS, João Henrique Zimnoch; DA SILVA, William Leonardo; POSSANI, Germano. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de fotocatalisadores dopados na degradação do corante Rodamina B. **Disciplinarum Scientia | Naturais e Tecnológicas**, Santa Maria, v. 19, n. 2, p. 249-266, 2019. Disponível em: <https://periodicos.ufn.edu.br/index.php/disciplinarumNT/article/view/2601>. Acesso em: 28 mar. 2025.

SOUZA, Larissa Oliveira Palagi de; SOUZA, Igor Oliveira Palagi de; SOUZA, Jupiter Palagi de. O Uso De Pesticidas: saúde humana, meio ambiente e aspectos tributários. **Manejo de Pragas e Doenças - A Busca Por Formas Sustentáveis de Controle - Volume 2**, [S.L.], p. 95-115, 2022. Editora Científica Digital. Disponível em: <https://www.editoracientifica.com.br/books/chapter/220107198>. Acesso em: 21 set. 2024.

SOUZA, Renata Cristina; SILVA, Thiago Lopes da; SANTOS, Alessandra Zacarias dos; TAVARES, Célia Reginha Granhen. Tratamento de efluentes de lavanderia hospitalar por processo oxidativo avançado: UV/H₂O₂. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [S.L.], v. 24, n. 3, p. 601-611, maio 2019. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/qPCb8f8KF58HK4Rqq5DTHBw/?lang=pt>. Acesso em: 21 set. 2024.

VALADARES, Deborah da Silva. **Estudos de síntese e dopagem de TiO₂ nanoparticulado**. 2017. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica) - Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

WAHYUNI, Endang Tri; LESTARI, Novianti Dwi; CINJANA, Ibanez Rosesya; ANNUR, Syafriyanti; NATSIR, Taufik Abdillah; MUDASIR, Mudasir. Doping TiO₂ with Fe from iron rusty waste for enhancing its activity under visible light in the Congo red dye photodegradation. *Journal of Engineering and Applied Science*, v. 70, n. 9, p. 1–12, 2023.

WOLFF, Gabriel da Silva; BERGER, Carolina; ELIAS; Mariele Abadia; SUAVE, Jaqueline. Fotocatálise heterogênea: uma revisão sobre os métodos promissores de imobilização de dióxido de titânio. **Revista Técnico-Científica do Ifsc**, [S. L.], v. 1, n. 12, p. 1-19, 27 out. 2022. Disponível em: <https://ojs.ifsc.edu.br/index.php/rtc/article/view/3324>. Acesso em: 23 mar. 2025.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto Federal Fluminense, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelas bolsas concedidas (404069/2023). Os autores também agradecem à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pela assistência financeira ao projeto e pelas bolsas concedidas (200.813/2025).