

**TiO₂ nanoparticulado dopado com
Fe³⁺, Cu²⁺, NPs Fe₃O₄ e Fe³⁺/Cu²⁺
aplicado na degradação de fenóis**

**Daiane Kessler Fischer
Carla Weber Scheeren**



Pantanal Editora

2023

**Daiane Kessler Fischer
Carla Weber Scheeren**

**TiO₂ nanopatículado dopado com
Fe³⁺, Cu²⁺, NPs Fe₃O₄ e Fe³⁺/Cu²⁺
aplicado na degradação de fenóis**



Pantanal Editora

2023

Copyright© Pantanal Editora

Editor Chefe: Prof. Dr. Alan Mario Zuffo

Editores Executivos: Prof. Dr. Jorge González Aguilera e Prof. Dr. Bruno Rodrigues de Oliveira

Diagramação: A editora. **Diagramação e Arte:** A editora. **Imagens de capa e contracapa:** Canva.com. **Revisão:** O(s) autor(es), organizador(es) e a editora.

Conselho Editorial

Grau acadêmico e Nome

Prof. Dr. Adaylson Wagner Sousa de Vasconcelos
Profª. MSc. Adriana Flávia Neu
Profª. Dra. Allys Ferrer Dubois
Prof. Dr. Antonio Gasparetto Júnior
Profª. MSc. Aris Verdecia Peña
Profª. Arisleidis Chapman Verdecia
Prof. Dr. Arinaldo Pereira da Silva
Prof. Dr. Bruno Gomes de Araújo
Prof. Dr. Caio Cesar Enside de Abreu
Prof. Dr. Carlos Nick
Prof. Dr. Claudio Silveira Maia
Prof. Dr. Cleberton Correia Santos
Prof. Dr. Cristiano Pereira da Silva
Profª. Ma. Dayse Rodrigues dos Santos
Prof. MSc. David Chacon Alvarez
Prof. Dr. Denis Silva Nogueira
Profª. Dra. Denise Silva Nogueira
Profª. Dra. Dennyura Oliveira Galvão
Prof. Dr. Elias Rocha Gonçalves
Prof. Me. Ernane Rosa Martins
Prof. Dr. Fábio Steiner
Prof. Dr. Fabiano dos Santos Souza
Prof. Dr. Gabriel Andres Tafur Gomez
Prof. Dr. Hebert Hernán Soto Gonzáles
Prof. Dr. Hudson do Vale de Oliveira
Prof. MSc. Javier Revilla Armesto
Prof. MSc. João Camilo Sevilla
Prof. Dr. José Luis Soto Gonzales
Prof. Dr. Julio Cezar Uzinski
Prof. MSc. Lucas R. Oliveira
Profª. Dra. Keyla Christina Almeida Portela
Prof. Dr. Leandro Argentel-Martínez
Profª. MSc. Lidiene Jaqueline de Souza Costa Marchesan
Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann
Prof. MSc. Marcos Pisarski Júnior
Prof. Dr. Marcos Pereira dos Santos
Prof. Dr. Mario Rodrigo Esparza Mantilla
Profª. MSc. Mary Jose Almeida Pereira
Profª. MSc. Núbia Flávia Oliveira Mendes
Profª. MSc. Nila Luciana Vilhena Madureira
Profª. Dra. Patrícia Maurer
Profª. Dra. Queila Pahim da Silva
Prof. Dr. Rafael Chapman Auty
Prof. Dr. Rafael Felipe Ratke
Prof. Dr. Raphael Reis da Silva
Prof. Dr. Renato Jaqueto Goes
Prof. Dr. Ricardo Alves de Araújo (*In Memoriam*)
Profª. Dra. Sylvana Karla da Silva de Lemos Santos
MSc. Tayronne de Almeida Rodrigues
Prof. Dr. Wéverson Lima Fonseca
Prof. MSc. Wesclen Vilar Nogueira
Profª. Dra. Yilan Fung Boix
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme

Instituição

OAB/PB
Mun. Faxinal Soturno e Tupanciretã
UO (Cuba)
IF SUDESTE MG
Facultad de Medicina (Cuba)
ISCM (Cuba)
UFESSPA
UEA
UNEMAT
UFV
AJES
UFGD
UEMS
IFPA
UNICENTRO
IFMT
UFMG
URCA
ISEPAM-FAETEC
IFG
UEMS
UFF
(Colômbia)
UNAM (Peru)
IFRR
UCG (México)
Rede Municipal de Niterói (RJ)
UNMSM (Peru)
UFMT
Mun. de Chap. do Sul
IFPR
Tec-NM (México)
Consultório em Santa Maria
UFJF
UEG
FAQ
UNAM (Peru)
SEDUC/PA
IFB
IFPA
UNIPAMPA
IFB
UO (Cuba)
UFMS
UFPI
UFG
UEMA
IFB
UFPI
FURG
UO (Cuba)
UFT

Conselho Técnico Científico
- Esp. Joacir Mário Zuffo Júnior
- Esp. Maurício Amormino Júnior
- Lda. Rosalina Eufrausino Lustosa Zuffo

Ficha Catalográfica

Catálogo na publicação
Elaborada por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

F529t

Fischer, Daiane Kessler

TiO₂ nanoparticulado dopado com Fe³⁺, Cu²⁺, NPs Fe₃O₄ e Fe³⁺/Cu²⁺ aplicado na degradação de fenóis / Daiane Kessler Fischer, Carla Weber Scheeren. – Nova Xavantina-MT: Pantanal, 2023.
73p. ; il.

Livro em PDF

ISBN 978-65-85756-04-4

DOI <https://doi.org/10.46420/9786585756044>

1. Nanotecnologia. 2. Dióxido de titânio. 3. Fotocatalisadores. I. Fischer, Daiane Kessler. II. Scheeren, Carla Weber. III. Título.

CDD 620.5

Índice para catálogo sistemático

I. Nanotecnologia



Nossos e-books são de acesso público e gratuito e seu download e compartilhamento são permitidos, mas solicitamos que sejam dados os devidos créditos à Pantanal Editora e também aos organizadores e autores. Entretanto, não é permitida a utilização dos e-books para fins comerciais, exceto com autorização expressa dos autores com a concordância da Pantanal Editora.

Pantanal Editora

Rua Abaete, 83, Sala B, Centro. CEP: 78690-000.
Nova Xavantina – Mato Grosso – Brasil.
Telefone (66). 99682-4165 (Whatsapp).
<https://www.editorapantanal.com.br>
contato@editorapantanal.com.br

APRESENTAÇÃO

Este trabalho busca apresentar e discutir um tema relevante para a ciência, o qual envolve o desenvolvimento de fotocatalisadores eficientes na degradação de compostos fenólicos provenientes de efluentes industriais.

Muitos efluentes provenientes de indústrias como de refino de petróleo, agroindústria e de processamento de polímeros e fibras exibem elevadas concentrações de poluentes fenólicos. Esses poluentes apresentam elevada toxicidade em ambientes aquáticos, representando um perigo para a saúde humana, além de apresentarem baixa biodegradabilidade. Desta forma, a legislação ambiental torna-se mais restritiva quanto aos limites de lançamento de compostos fenólicos em efluentes (máximo de 0,5 mg/L). Assim, as indústrias necessitam de certificação em normas internacionais de sistema de gestão ambiental como a ISO 14001:2015, buscando novas tecnologias de menor custo e mais eficiente para o tratamento de efluentes contaminados com compostos fenólicos e outros compostos orgânicos.

Neste trabalho, foi sintetizado TiO_2 nanopartículado, dopado com óxidos metálicos Fe^{3+} , Cu^{2+} , NPs de Fe_3O_4 e $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ pelo método sol-gel. Os materiais obtidos foram aplicados na degradação fotocatalítica dos compostos fenólicos, hidroquinona, resorcinol e fenol. Os fotocatalisadores sintetizados foram detalhadamente caracterizados pelas técnicas de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), medida da área superficial (BET) e difração de raios x (DRX), buscando-se obter características estruturais dos materiais como formação do fotocatalisador, morfologia, diâmetro médio de partícula, composição química da amostra, porosidade, diâmetro de poro, estrutura e composição cristalina.

A degradação dos compostos fenólicos hidroquinona, resorcinol e fenol foi acompanhada por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por fluorescência (HPLC-FLD), onde alíquotas foram analisadas nos intervalos de tempo de 0, 15, 60, 120 e 180 minutos para se determinar a eficiência dos fotocatalisadores preparados na degradação destes compostos.

Por fim, esperamos que este trabalho possa colaborar e instigar mais estudantes e pesquisadores na constante busca de novas tecnologias e avanços nas ciências, garantindo a difusão de conhecimento acessível para a sociedade.

SÚMÁRIO

APRESENTAÇÃO	4
INTRODUÇÃO	6
Objetivos.....	7
Objetivo geral.....	7
Objetivos específicos.....	7
REVISÃO DA LITERATURA	9
Os compostos fenólicos e a contaminação de efluentes industriais.....	9
Tecnologias empregadas para a degradação de compostos fenólicos.....	10
Processos oxidativos avançados.....	11
Síntese de TiO ₂ nanoparticulado.....	16
A fotodegradação de compostos fenólicos.....	22
MATERIAIS E MÉTODOS	25
Materiais.....	25
Reagentes e Solventes.....	25
Equipamentos.....	25
Métodos.....	26
Síntese dos fotocatalisadores óxidos metálicos/NPsTiO ₂ pelo método sol-gel.....	26
Caracterização dos fotocatalisadores óxidos metálicos/NPsTiO ₂	27
Espectrofotômetro Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	27
Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	27
Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	27
Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET).....	28
Difratômetro de Raios X (DRX).....	28
Analisador de Área Superficial (Brunauer, Emmett, Teller-BET).....	28
Processo de fotodegradação de compostos fenólicos.....	28
Análise das alíquotas de amostras da fotodegradação.....	29
APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	31
Formação dos fotocatalisadores óxidos metálicos/NPsTiO ₂ pelo método sol-gel.....	31
Análise estrutural dos fotocatalisadores óxidos metálicos/NPsTiO ₂	33
Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	33
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	35
Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	36
Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	38
Difração de Raios X (DRX).....	41
Análise de Área Superficial (BET).....	46
Atividade fotocatalítica.....	48
Degradação dos compostos fenólicos hidroquinona, resorcinol e fenol.....	50
Análise dos cromatogramas.....	57
Cinética de degradação.....	59
Degradação de compostos fenóis na matriz concentrada de tabaco.....	62
CONCLUSÕES	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	71
ÍNDICE REMISSIVO	72
SOBRE AS AUTORAS	73

INTRODUÇÃO

O grande aumento da produção industrial vem gerando uma elevada quantidade de resíduos e efluentes, que em muitos casos, são dispostos diretamente em mananciais, contendo elevada carga de poluentes orgânicos. Dentre os quais podemos destacar a presença dos compostos fenólicos, que impactam consideravelmente o meio ambiente (WU et al., 2015).

Os efluentes das indústrias de refino de petróleo, agroindustrial e processamento de polímeros e fibras possuem elevadas concentrações de poluentes fenólicos.

Em ambientes aquáticos, os compostos fenólicos representam um perigo para a saúde humana, pois são tóxicos e carcinogênicos, além de serem pouco biodegradáveis (GUERRA, 2001).

Tendo em vista os malefícios dos compostos fenólicos em efluentes industriais, a legislação ambiental torna-se cada vez mais restritiva quanto aos limites de lançamento de compostos fenólicos, o CONOMA em 2011 lançou a portaria 430 que determina que o limite máximo de fenóis totais lançados aos efluentes é de 0,5 mg/L. Com o aumento da regulamentação, e a preocupação das indústrias com o meio ambiente, muitas delas certificadas em normas internacionais de sistema de gestão ambiental como a ISO 14001:2015, vem buscando novas tecnologias de menor custo e mais eficaz para o tratamento de efluentes contaminados com compostos fenólicos e outros compostos orgânicos (CONOMA, 2011).

A literatura apresenta uma série de tecnologias usualmente empregadas na degradação de compostos fenólicos em águas de reuso, dentre eles, tratamento biológico, térmico, adsorção com carvão ativado e o mais promissor, os processos oxidativos avançados (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018).

Os processos oxidativos avançados apresentam uma série de reações eficientes para a degradação dos compostos fenólicos em efluentes, tendo como produto final CO_2 , água e íons minerais, além de apresentar um baixo custo, sendo ideais para aplicações em plantas industriais (IKEHATA; JODEIRI NAGHASHKAR; GAMAL EL-DIN, 2006).

Dentre as técnicas de processos oxidativos avançados destaca-se a fotocatalise, que consiste na ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Um dos principais semicondutores utilizado é o TiO_2 , que é eficiente na fotodegradação de compostos orgânicos (IBHADON; FITZPATRICK, 2013).

O TiO_2 em escala nanométrica apresenta efeito pronunciado nas suas propriedades fotocatalíticas, devido a sua maior área superficial, pois os nanomateriais possuem uma alta porcentagem dos seus átomos constituídos na superfície da partícula (LI et al., 2014).

Quando o TiO_2 sofre irradiação UV-vis com energia igual ou superior a energia de band gap do semicondutor, os elétrons da banda de valência (BV). são excitados para a banda de condução (BC). gerando um par elétron (e^-)/lacuna(h^+). A lacuna formada tem um potencial extremamente oxidante.

Quando a H₂O adsorvida na superfície do TiO₂ interage com a lacuna são formados os radicais hidroxila HO•, capazes de reduzir a matéria orgânica a CO₂, água e íons minerais (BACCARO, 2019).

O par e⁻/h⁺ possui uma alta velocidade de recombinação, cessando assim rapidamente a geração de HO• e diminuindo a eficiência do fotocatalisador. A fim de diminuir a taxa de recombinação e⁻/h⁺, o TiO₂ pode ser dopado com metais como Cu²⁺, Fe³⁺ e aumentar assim a sua eficiência fotocatalítica devido a interação desses metais com o elétron foto gerado (YOON; SASAKI; KOSHIZAKI, 2005).

Neste trabalho demonstraremos o estudo das propriedades fotocatalíticas do TiO₂ nanoparticulado dopado com diferentes óxidos metálicos, como Fe³⁺, Cu²⁺, NPsFe₃O₄ e Fe³⁺/Cu²⁺, sendo a síntese realizada pelo método sol-gel.

Os fotocatalisadores de TiO₂ nanoparticulado foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise de área superficial (isotermas BET), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de energia dispersiva (EDS). e difração de raios-X (DRX).

Os fotocatalisadores sintetizados foram aplicados na degradação dos compostos fenólicos, hidroquinona, resorcinol e fenol, sendo avaliado assim, o efeito da dopagem e a eficiência fotocatalítica.

OBJETIVOS

Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho consiste em investigar o efeito do TiO₂ nanoparticulado dopado com diferentes óxidos metálicos Fe³⁺, Cu²⁺, NPsFe₃O₄ e Fe³⁺/Cu²⁺ aplicado na degradação de compostos fenólicos.

Objetivos específicos

- Síntese de TiO₂ nanoparticulado pelo método sol-gel;
- Suporte de óxidos metálicos em diferentes concentrações %m/m de Fe³⁺;
- Suporte de óxidos metálicos de Cu²⁺, Fe³⁺/Cu²⁺ e NPsFe₃O₄ em NPs de TiO₂ em concentração de 1% m/m;
- Caracterização dos fotocatalisadores por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise de área superficial (isotermas BET), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de energia dispersiva (EDS). e difração de raios-X (DRX);
- Desenvolvimento do sistema fotocatalítico;
- Degradação de compostos fenólicos (hidroquinona, resorcinol e fenol). utilizando os fotocatalisadores sintetizados sob irradiação UV-vis;

- Acompanhamento da degradação dos compostos fenólicos, hidroquinona, resorcinol e fenol a partir da determinação da concentração dos analitos antes/depois do processo fotocatalítico por cromatografia líquida com detector de fluorescência (HPLC-FLD).

REVISÃO DA LITERATURA

OS COMPOSTOS FENÓLICOS E A CONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Os compostos fenólicos são definidos quimicamente como substâncias que possuem um ou mais substituintes hidroxílicos ligados diretamente ao anel benzênico. Os fenóis são amplamente encontrados na natureza, existem cerca de cinco mil compostos fenólicos, dentre eles, destacam-se os flavonóides, ácidos fenólicos, fenóis simples, taninos, entre outros (MILENE ANGELO; JORGE, 2007).

Os grupos hidroxila presentes nas moléculas dos fenóis conferem a eles capacidade para formar fortes ligações de hidrogênio intermoleculares, possuindo assim, pontos de ebulição mais elevados que outros hidrocarbonetos de peso molecular semelhante. Devido a habilidade de formar fortes ligações de hidrogênio com as moléculas de água, os fenóis são moderadamente solúveis em água (SOLOMONS, 2009).

Os compostos fenólicos além de serem solúveis em água, são incolores e muitos são subletais em pequenas doses (devido a sua alta toxicidade), afetando o sistema nervoso e circulatório. São tóxicos ao ambiente aquático, causando a morte de peixes mesmo em baixas concentrações (1mg/L).

Estes compostos também causam sabor identificável a água, em concentrações menores que 0,002 mg/L, o que é prejudicial para muitos processos industriais, dentre eles, a indústria de refrigerantes e cervejaria, as quais, apresentam perda de qualidade de seus produtos, já que este tem o seu sabor modificado, devido a contaminação de sua matéria-prima, a água (BRITTO et al., 2008; GONZALEZ et al., 2003).

A contaminação de mananciais por compostos fenólicos ocorre por duas formas: a biodegradação de resíduos naturais e a maior parte, pelos resíduos tóxicos descartados por diversos ramos da indústria. Os efluentes indústrias contém mais de um tipo de composto fenólico, os mais encontrados são o fenol, hidroquinona e os cresóis. Na Figura 1, estão representadas as estruturas de alguns compostos fenólicos (DAI et al., 2017).

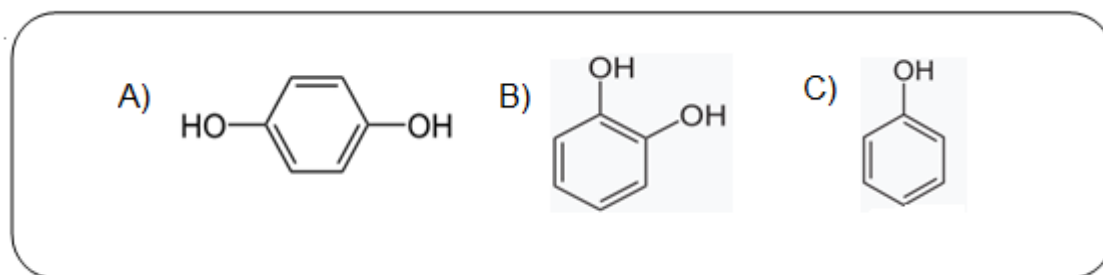


Figura 1. Compostos fenólicos, A). Hidroquinona, B). Catecol e C). Fenol (DAI et al., 2017).

Na Tabela 1, estão listadas as principais indústrias geradoras de contaminantes fenólicos e suas respectivas concentrações anuais (BRITTO et al., 2008; GONZALEZ et al., 2003).

Tabela 1. Concentrações de compostos fenólicos em efluentes industriais.

Indústria	Concentração (mg/L)
Agroquímica	80-123
Petroquímica	50-260
Farmácêuticas, tintas e plásticos	0,1-1600

Tendo conhecimento dos resíduos gerados pelas plantas indústrias, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), lançou em 2011 a resolução 430, que determina os limites máximos de padrões de lançamento de efluentes, onde os compostos fenólicos, fenóis totais, podem apresentar concentração máxima de 0,5mg/L (CONAMA, 2011).

Empresas que não cumpram estes limites, estão sujeitas a multa e interdição de seus processos produtivos.

Com base nos dados descritos, podemos enfatizar a necessidade do desenvolvimento de tecnologias que sejam eficientes e sustentáveis para a degradação de compostos fenólicos.

TECNOLOGIAS EMPREGADAS PARA A DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS

O desenvolvimento de novas tecnologias para tratamento de compostos fenólicos em efluentes industriais vem crescendo na última década, devido a necessidade de atendimento de legislações pertinentes e as principais dificuldades de tratamento deste tipo de resíduo, que apresentam variação de concentração e composição complexa, a qual inclui: fenol, hidroquinona, m-cresol, p-cresol, entre outros (DÍAZ et al., 2015).

As principais tecnologias empregadas no tratamento de compostos fenólicos em efluentes industriais consistem em métodos físicos e químicos, como tratamento biológico, extração líquido-líquido, adsorção com carvão ativado e os processos oxidativos avançados (NAMANE et al., 2012).

Para a técnica de tratamento biológico, utiliza-se o lodo ativado, que consiste na degradação dos compostos orgânicos em tanques de lodo, com sistemas biológicos aeróbicos e anaeróbicos. Os micro-organismos usualmente empregados são o *Pseudomonas putida*, *Pseudomonas fluorescens* e o *Candidatropicalis*. Estes micro-organismos são capazes de metabolizar os contaminantes fenólicos, entretanto, na presença de concentrações acima de 0.05 g/L tem o seu crescimento inibido, e são inativadas em concentrações acima de 2g/L.

Além das limitações de concentração máxima de compostos fenólicos que pode-se trabalhar, o sistema biológico apresenta outra desvantagem, a necessidade de uma etapa de tratamento do resíduo gerado pelo lodo ativado, que necessita ser tratado posteriormente, gerando custo adicional ao processo (CUNHA; AGUIAR, 2014).

A extração líquido-líquido é uma tecnologia eficiente que tem como princípio a remoção e recuperação do composto fenólico, os quais são removidos de uma corrente líquida por transferência do soluto para uma segunda fase líquida, imiscível ou parcialmente miscível com a primeira (BRITTO; RANGEL, 2008). Todavia, este método tem um custo elevado para estações de tratamento de plantas industriais, pois necessita de um grande volume de uma segunda fase líquida, composta de solventes orgânicos, como tolueno, decano, 2-octanol e hexano, que também precisam ser tratados posteriormente e possuem um alto custo de manutenção (ZIDI et al., 2010).

A adsorção com carvão ativado é uma das técnicas mais importantes e empregada no tratamento de efluentes, onde os compostos fenólicos, são adsorvidos na superfície do carvão ativado, criando uma película do adsorbato na superfície do adsorvente. O carvão ativado pode ser regenerado, porém na presença de elevadas concentrações de oxigênio, diferentes concentrações e pH, a adsorção de compostos fenólicos pode-se tornar irreversível, inativando o carvão ativado e gerando resíduos que posteriormente serão dispostos no meio ambiente (Z-FLORES et al., 2017).

Os processos oxidativos avançados constituem uma classe especial de técnicas de oxidação, que se baseiam na geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila •OH, que possuem alto poder oxidante e podem promover a degradação de vários compostos poluentes, como os compostos fenólicos (RIZZO et al., 2014).

Os processos oxidativos avançados apresentam um baixo custo, pois operam em condições ambientes de temperatura e pressão e são aplicáveis a sistemas cuja concentração do poluente não é muito elevada (< 5,0 g/L). aos quais outros processos de abatimento são inviáveis técnica ou economicamente (BRITTO; RANGEL, 2008).

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados se caracterizam em uma técnica promissora para a degradação de compostos orgânicos, pois consistem em processos de oxidação, fundamentados na geração do radical hidroxila •OH, que possuem alto poder oxidante e podem promover a degradação de vários compostos poluentes, levando a dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O). e íons minerais, oriundos de heteroátomos (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018).

O radical •OH pode ser gerado através de diversos sistemas reacionais que resultam da combinação de oxidantes como o ozônio e o peróxido de hidrogênio, catalisadores (semicondutores ou íons metálicos), irradiação ultravioleta ou visível, os quais podem ser classificados como químicos,

fotoquímicos e híbridos (NOGUEIRA et al., 2007), além da fase na qual o catalisador se encontra em relação ao meio reacional: sistemas homogêneos (o catalisador está na mesma fase), ou heterogêneos (o catalisador está em fase diferente, como por exemplo em fase sólida) (BRAGA et al., 2013).

Na Figura 2 estão classificados os principais processos oxidativos avançados mencionados na literatura.

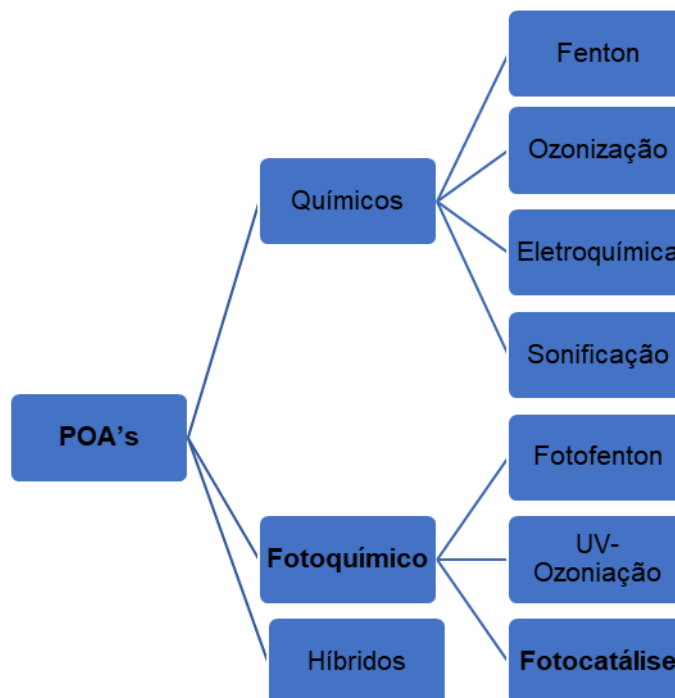
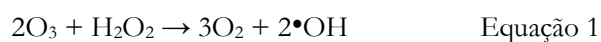


Figura 2. Classificação dos processos oxidativos avançados.

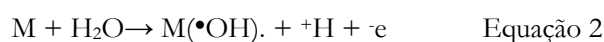
Dos processos oxidativos avançados apresentados na Figura 2, as reações de Fenton e Foto-Fenton são métodos amplamente utilizados e difundidos na literatura, entretanto apresentam algumas desvantagens quando aplicados a efluentes industriais, podendo citar, incompleta mineralização de alguns poluentes, faixa estreita de pH para obter maior taxa de degradação e instabilidade do catalisador de ferro dissolvido no efluente (VORONTSOV, 2018).

Wang et al., descreveram em 2018 as reações de ozonização como sendo um método seletivo no ataque a grupos funcionais ricos em elétrons e duplas ligações, entretanto é um método bastante lento, pois os radicais hidroxila são gerados como produtos secundários da reação do ozônio com a matéria orgânica.

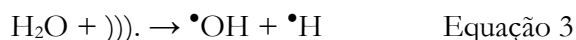
Diversas técnicas para ativar a geração de radicais hidroxila vem sendo largamente estudadas, dentre elas, elevação de pH, combinação de O₃/irradiação UV e O₃/H₂O₂ (cuja técnica consiste na utilização de ozônio na presença de peróxido de hidrogênio), o qual é decomposto levando a geração de radicais •OH, Equação 1 (WANG, 2018).



Métodos eletroquímicos, baseados na oxidação anódica, vem sendo reportados na literatura para o tratamento de águas residuais. Nestes métodos, ocorrem mecanismos de oxidação associados a eletrólise direta de poluentes ou a sua oxidação química por oxidantes produzidos na superfície do ânodo, que apresenta alto potencial de hidrólise da água e facilita a geração de radicais •OH (LOOS et al., 2018), gerados na superfície de um eletrodo metálico, como por exemplo, a platina. Todavia, os resultados não são muito promissores, as baixas eficiências de mineralização causam uma grande desvantagem para este método. Estudos recentes mostram a busca por eletrodos mais eficientes e a utilização de métodos híbridos, que em conjunto com as técnicas já existentes aumentam a eficiência de degradação de compostos orgânicos em efluentes industriais (DEWIL et al., 2017).



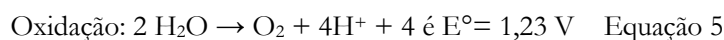
Na técnica de sonificação, a formação dos radicais •OH ocorre da pirólise da água devido à alta intensidade de bolhas de cavidade acústica (SILVA et al., 2007). Porém a taxa de degradação no processo de sonificação é lenta quando comparada a outras técnicas como a fotocatalise (TABASIDEH et al., 2017).



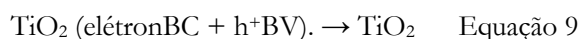
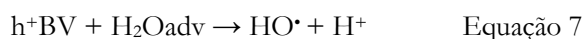
A técnica de fotocatalise vem sendo largamente empregada para a degradação de compostos orgânicos em águas residuais. A fotocatalise vem se destacando entre as técnicas de processos oxidativos avançados, a qual consiste na ativação de um semicondutor, geralmente dióxido de titânio (TiO₂), por luz solar ou artificial (CHAO et al., 2015).

No estado fundamental os elétrons ocupam a banda de valência do semicondutor, porém quando excitado por fótons com energia igual ou superior a energia de bandgap (E_g), os elétrons são promovidos da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). A absorção de fótons com energia igual ou superior à energia de bandgap resulta na promoção de um elétron da BV para a BC, gerando uma lacuna (h⁺) na BV. Essas lacunas demonstram potenciais de E_g positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 eV (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).

Como o potencial da reação de fotólise total da água é de 1,23 eV (Equação 4 e 5), para que uma espécie química seja o agente promotor das reações redox da água, é necessário que o seu bandgap seja superior a energia limite de 1,23 eV. A energia de bandgap dos semicondutores é maior que 1,23 eV, tendo energia suficiente para gerar radicais •OH a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, podendo assim, oxidar o contaminante orgânico (LING et al., 2015).



O TiO_2 tem sido utilizado como um fotocatalisador heterogêneo, por ser estável quimicamente, insolúvel em água, não tóxico e possuir um baixo custo. No processo fotoquímico, o TiO_2 é irradiado para que haja a promoção de um elétron da camada da BV para a BC, gerando uma lacuna na BV (h^+). O par lacuna/elétron formado promove a redução e a oxidação das espécies adsorvidas na superfície do fotocatalisador, como demonstrado nas Equações 6, 7, 8 e 9. A degradação ocorre por meio da oxidação da matéria orgânica até CO_2 e H_2O (HEWER, T. et al., 2006).



A eficiência fotocatalítica depende de alguns fatores, uns dos mais críticos é a alta tendência à recombinação do par elétron/lacuna que compete com a geração de cargas fotogeradas. A fim de evitar o rápido processo de recombinação, nanopartículas metálicas ou sais metálicos são adsorvidos na superfície do TiO_2 , sofrendo oxidação e catalisando assim, a redução de oxigênio, gerando radicais $\cdot O_2$, que formam radicais $\cdot OH$. Após, o elétron fotogerado reduz a espécie metálica já oxidada, e a reação elétron-metal, impede a recombinação elétron-lacuna, deixando a lacuna disponível para a geração de radicais hidroxilas, como demonstrado na figura 3, garantido assim, uma maior eficiência do sistema fotocatalítico (SUN et al., 2012a).

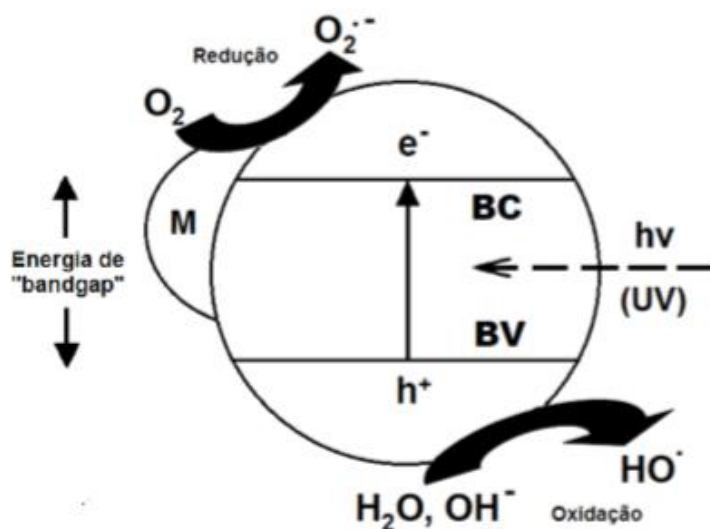


Figura 3. Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor com metal adsorvido. BV: banda de valência; BC: banda de condução; M: metal (Adaptado de HEWER et al. 2006).

Este aumento da eficiência fotocatalítica do TiO₂ pela dopagem de metais a sua estrutura ocorre devido à energia do nível de Fermi dos metais serem menores que a BC do semiconductor, favorecendo assim a transferência dos elétrons da BC do TiO₂ para o metal, Figura 4 (KOCHUVEEDU; JANG; KIM, 2013).

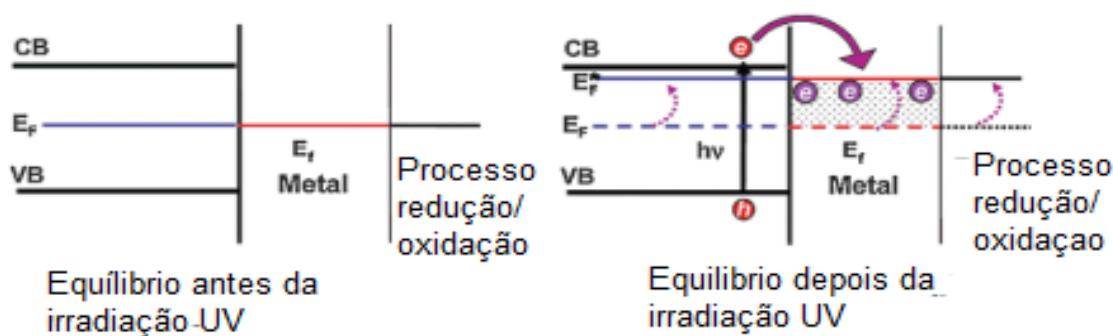


Figura 4. Equilíbrio semiconductor/metal BC + E_f antes e depois da irradiação UV - Equilíbrio semiconductor/metal BC + E_f antes e depois da irradiação UV (Adaptado de KOCHUVEEDU; JANG; KIM, 2013).

Sun et al., em 2012 relataram a utilização de precursores de ferro no controle da agregação de clusters de Fe₂O₃ na superfície do TiO₂ aplicados na degradação de compostos fenólicos em água. No entanto, o catalisador resultante é apenas mais ativo do que o TiO₂ sem adição de precursores de ferro com aglomerados de um tamanho pequeno e em concentrações baixas (menos de 0,3% em %). O excesso de carga de Fe₂O₃ no TiO₂ promove a agregação do cluster e reduz a adsorção de O₂, diminuindo a eficiência da transferência de carga interfacial para degradação de fenol e geração de fotocorrente.

Mulyadi et al., em 2015 descreveram a síntese e aplicação de Fe-TiO₂ na degradação do corante azul de metileno na presença de irradiação de luz visível. O estudo demonstra que a adição de íons metálicos Fe (III). ao composto Fe-TiO₂ diminui o bangap para 1,45 eV, resultando em um aumento no espectro de absorção em direção aos comprimentos de onda da luz visível e um aumento na porcentagem de degradação do corante azul de metileno de 36% sem irradiação para 99,5% sob irradiação de luz visível por 3 horas.

Moradi et al., em 2016 relataram a síntese e a investigação do efeito de nanopartículas de TiO₂ dopadas com Fe em reações fotocatalíticas de degradação do reativo vermelho 198. No estudo de Moradi, verificou-se que a atividade fotocatalítica do TiO₂ foi melhorada pela dopagem com íons Fe³⁺. Os íons Fe³⁺ alteraram a banda de absorção do TiO₂ da região do UV para a região do visível, bem como o dopado de Fe retardou a combinação dos pares elétron/lacuna, tendo em vista que quanto menor a taxa de recombinação elétron/lacuna maior será a atividade fotocatalítica do fotocatalisador.

A eficiência fotocatalítica diminui à medida que a concentração de Fe é aumentada na superfície do fotocatalisador. Moradi, determinou que a máxima eficiência fotocatalítica foi obtida com a concentração de 1%/m/m de Fe em TiO_2 (MORADI et al., 2016).

SÍNTESE DE TiO_2 NANOPARTÍCULADO

Os nanomateriais vem despertando grande interesse em pesquisas devido a sua aplicação em diversas áreas, como: catálise, espectroscopia de Raman, antimicrobianos, sensores e biossensores químicos, circuitos eletrônicos, entre outro (TOMA, 2016).

Materiais nanoparticulados são caracterizados por apresentarem diâmetro médio de partícula de 1 a 100 nm, sendo o diâmetro diretamente relacionado as suas propriedades. Quanto menor diâmetro da partícula maior será a razão superfície/volume conferindo assim uma maior área superficial, ou seja, os nanomateriais possuem uma alta porcentagem dos seus átomos constituídos na superfície da partícula, como demonstrado na Figura 5 (THOMAS; STANSFIELD; VANITHA, 2011).

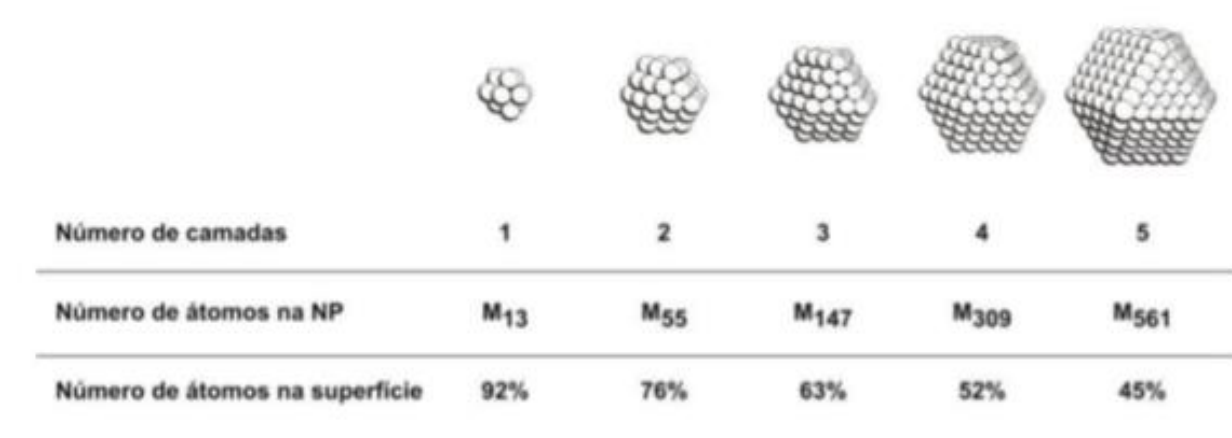


Figura 5. Representação da área superficial dos nanomateriais (Adaptado de CORAIN et al., 2008).

Com o efeito pronunciado, devido a maior área superficial, os semicondutores nanoparticulados, dentre eles, o TiO_2 , chamam muita atenção devido às propriedades físico-químicas únicas das nanopartículas, principalmente em atividades fotocatalíticas, por exemplo na degradação de compostos orgânicos, ação antimicrobiana e atividade fotoelétrica (LU et al., 2017).

ZHU et al., em 2004 sintetizaram pelo método hidrotérmico NPs de Fe- TiO_2 com diâmetro médio de 11 a 78 nm, de fase cristalina anatase. A variação do tamanho das NPs de TiO_2 está atrelada a concentração do precursor FeCl_3 . Os materiais apresentaram atividade fotocatalítica para fotodegradação de corante XRG diluído em água.

Murcia et al., em 2015 descreveram a síntese de TiO_2 nanoparticulado pelo método sol-gel, modificado por sulfonação, fluoreação e NPs de paládio. O TiO_2 nanoparticulado apresentou diâmetro médio de partícula de 20 nm. Conforme pode-se observar na imagem de MET (Figura 6). e demonstraram atividade fotocatalítica na fotodegradação de Fenol, Hidroquinona e Catecol.

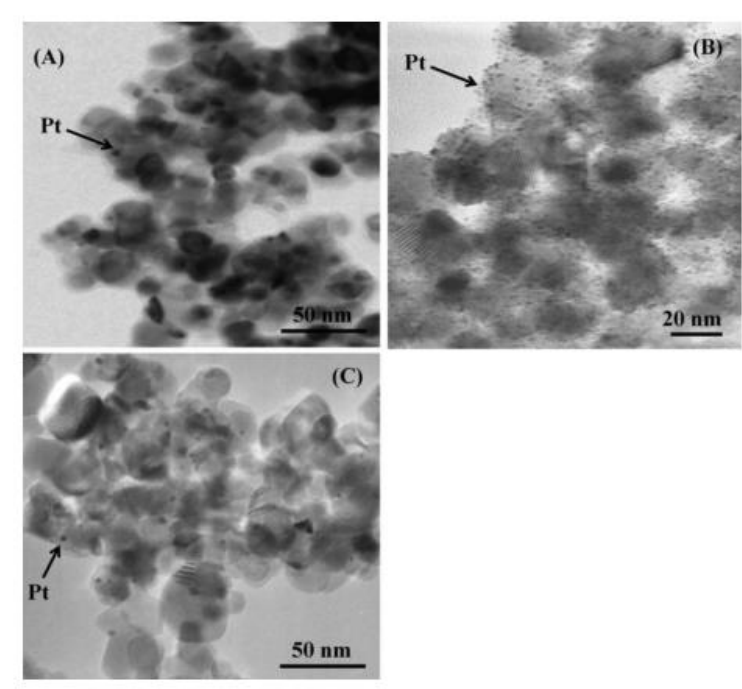


Figura 6. Imagens de MET para A). Pt-TiO₂, B). Pt-S-TiO₂, C). Pt-F-TiO₂ (Adaptado de MURCIA et al., 2015).

Tabasideh et al., 2017 realizaram a degradação sonofotocatalítica da diazinona em solução aquosa utilizando NPs de TiO₂ dopados com ferro. As NPs de TiO₂ foram sintetizadas pelo método hidrotérmico, obtendo NPs de tamanho médio de 30 nm.

Dentre os métodos de síntese de NPs de TiO₂ o método sol-gel é o mais utilizado, pois apresenta inúmeras vantagens como baixa temperatura de síntese, alta pureza e homogeneidade, controle de composição e menor custo (HAQUE; NANDANWAR; SINGH, 2017).

O método sol-gel tornou-se apropriado para a preparação de nanomateriais de TiO₂ devido a sua rota de síntese que permite sintetizar um pó cristalino nanoparticulado, com alta área superficial, excelente para aplicação na catalise e fotocatalise. O TiO₂ nanoparticulado é um semiconductor do tipo n, que apresenta três fases cristalinas, anatase, rutilo e broquita (Figura 7). Dependendo da rota de preparação utilizada, baseado no método sol-gel, é possível obter TiO₂ amorfo, anatase, rutilo ou broquita (YOU et al., 2014).

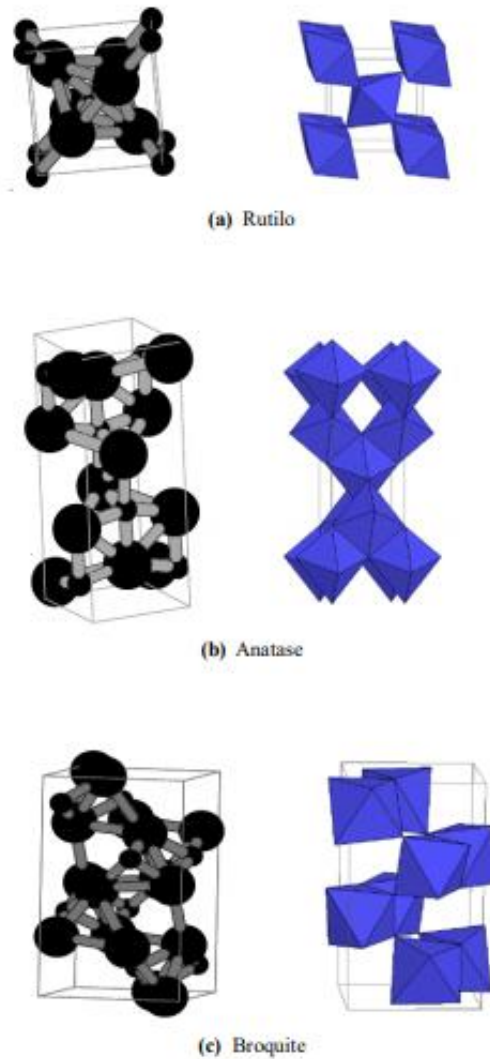


Figura 7. Imagens em perspectiva tridimensional das células unitárias das fases do TiO_2 (A). rutilo (B). anatase e (C). broquite. Fonte: Adaptado de Abreu (2008).

A formação das diferentes fases cristalinas do TiO_2 está intrinsicamente relacionada as condições do método de síntese e o diâmetro de partícula. Cada morfologia exibe características físico químicas únicas, podendo diferir na funcionalidade da estrutura. A fase broquite é metaestável, apresenta estrutura de baixa simetria e é acompanhada de fases secundárias, como o rutilo e a anatase. A fase anatase é favorecida cineticamente e a fase rutilo tem a estrutura cristalina termodinamicamente mais estável (MANERA et al., 2012).

A estabilidade das fases cristalinas está relacionada, entre outros fatores, ao diâmetro das partículas. A estabilidade termodinâmica da fase rutilo está ligada a cristais macroscópicos, com diâmetros superiores a 35 nm. A fase broquite é estável na faixa de 11- 35nm e anatase com partículas inferiores a 11 nm (KITAYAKARN et al., 2013).

A respeito da atividade fotocatalítica das fases cristalinas do TiO_2 , Kityakarn et al. (2013), relatou que as estruturas cristalinas demonstram aumento na eficiência fotocatalítica quando fases mistas são associadas. Nanocristais de anatase e broquite ou anatase e rutilo se mostraram mais eficientes do que a

fase anatase pura, uma vez que provavelmente a relação entre as fases cristalinas reduza a taxa de recombinação do par elétron/lacuna.

A síntese do semicondutor nanoparticulado TiO₂ pelo método sol-gel baseia-se na hidrólise e condensação do precursor de titânio, geralmente o isopropóxido de titânio ou tetrahidróxido de titânio, para a formação de uma solução coloidal (sol). e formação da rede tridimensional organizada (gel) (AMAZONIA; ANTON; BRAGA, 2015).

No método sol-gel uma solução coloidal, formada pela dispersão de partículas de diâmetros entre 1-100nm, passa pelo processo de crescimento e agregação, formando géis ou precipitados. Na Figura 8 está demonstrado o processo de formação do sol a gel, iniciando pela constituição do sistema por partículas coloidais (a), que iniciam a formação de pequenas cadeias ramificadas tridimensionais (b), seguidos de regiões de microgel (c), ao decorrer do tempo o sistema começa a apresentar comportamento elástico, quando a região de gel atinge metade do volume total, atingindo o ponto gel (d), seguindo de um crescimento uniforme, gerando a formação de uma rede que ocupa todo o sistema (e-f) (BRAGA et al., 2014).

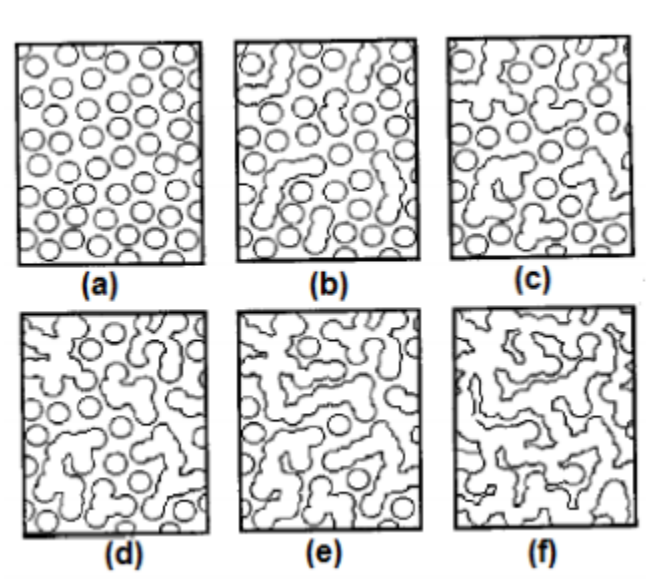


Figura 8. Representação da passagem de um sol para gel (Adaptado de BRAGA et al., 2014).

A formação do TiO₂ nanoparticulado pelo método sol-gel envolve a hidrólise do precursor de titânio quando em contato com a água, gerando hidróxido de titânio e álcool. Após o hidróxido de titânio sofre condensação, etapa na qual, ocorre a formação dos centros tetraédricos (Figura 9). Nesse processo o pH tem grande destaque, pois os íons H⁺ quando presentes no meio reacional podem agir como íons peptizantes, que auxiliam na dispersão das partículas coloidais, diminuindo o tamanho final das partículas de TiO₂ (AMAZONIA; ANTON; BRAGA, 2015).

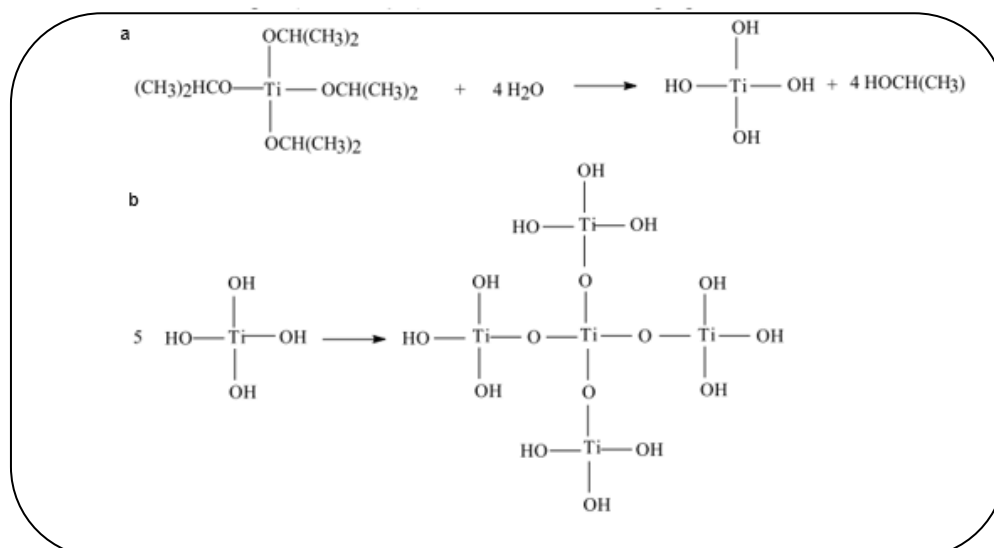


Figura 9. Esquema reacional da síntese de TiO_2 pelo método sol-gel. a). etapa de hidrólise, b). etapa de condensação (Adaptado de AMAZONIA; ANTON; BRAGA, 2015).

Para eliminação do solvente líquido intersticial é necessário a realização de uma etapa de secagem do gel e posterior tratamento térmico, a fim de obter as fases cristalinas do TiO_2 e eliminar a matéria orgânica proveniente das etapas de síntese do material. A fase cristalina obtida no processo de tratamento térmico, anatase, rutilo ou broquita, bem como o diâmetro de partícula e a homogeneidade do material, são fatores determinantes para determinar a eficiência fotocatalítica do TiO_2 nanoparticulado (SECK; MELIÁN, 2013).

Na literatura é possível encontrar uma série de sínteses para obter TiO_2 nanoparticulado. Manzo et al., em 2018, descreveram a síntese de NPs de TiO_2 dopadas com ferro. O método sol gel foi aplicado utilizando um mix de etanol e etóxido de titânio com 3 e 5% de ferro, pH 3, ajustado com HCl. Os reagentes foram agitados por 2 horas sob refluxo por 7 horas a 70°C . Os solventes foram evaporados a 70°C para obtenção do gel. Após lavagem o gel foi seco a 100°C por 4 horas e calcinado por 8 horas a 400°C e 800°C . Manzo concluiu que no tratamento térmico a temperatura de 400°C observar-se a fase anatase como majoritária e com tratamento de 800°C toda a fase anatase foi convertida a rutilo. A atividade fotocatalítica do TiO_2 calcinando a 400°C apresentou maior taxa de degradação para o composto Ácido 2,4-diclorofenoxiacético, devido à presença majoritária da fase anatase.

Eshaghi et al., em 2011 sintetizaram filmes de NPs de TiO_2 partindo do precursor tetraisopróxido de titânio, dissolvidos em acetona, 1-butanol e água deionizada, sendo agitado até a formação do sol. O sol foi envelhecido por 12 horas. Para a síntese dos filmes, NPs de TiO_2 (TiO_2 MT-150A). foram adicionados lentamente ao TiO_2 sob agitação a temperatura ambiente por 12 horas. No final foi obtido uma solução branca e viscosa que foi seca ao ar por 2 horas e calcinada por 1 hora a 500°C . Como conclusão, Eshaghi determinou que os filmes de NPs de TiO_2 sintetizados pelo método sol-gel

demonstram um efeito significativo sobre as propriedades estruturais e fotocatalíticas do material, pois possuem maior área superficial e apresentam como fase majoritária as fases anatase e rutilo.

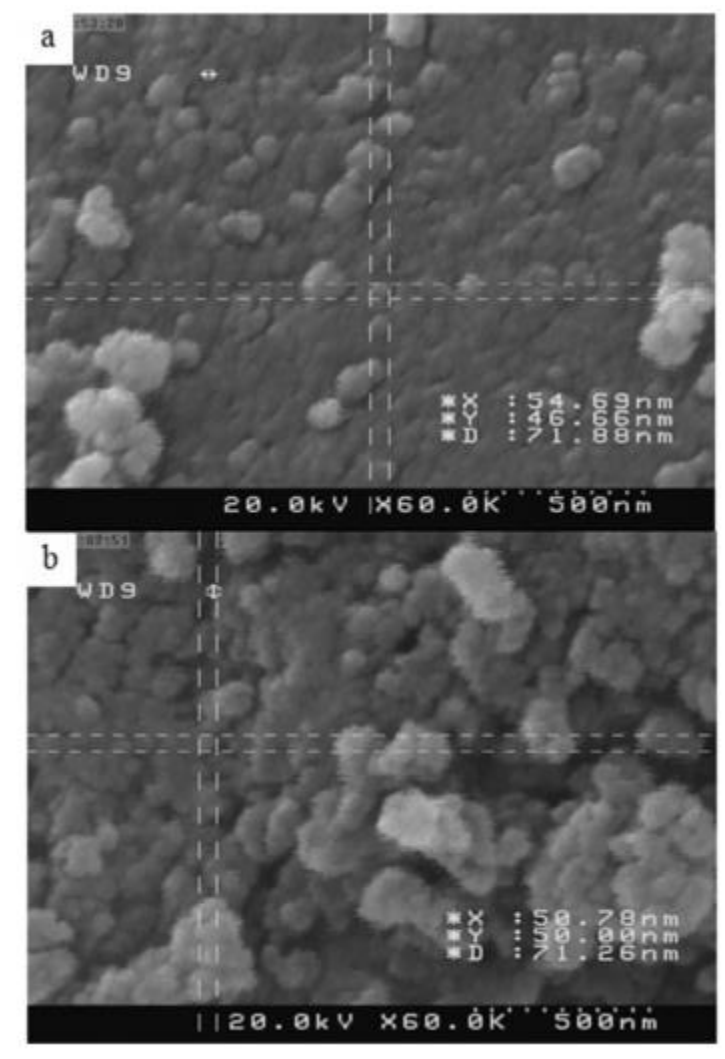


Figura 10. Imagens de MEV para A). TiO₂, B). 1% Fe-dopado TiO₂ (Adaptado de MORADI et al.,2016).

De modo geral, a síntese de NPs de TiO₂ pelo método sol-gel apresentam rotas sintéticas que demandam muito tempo e técnicas que envolvem manter o material sob refluxo por mais de 6 horas (NASRALLA et al., 2013), utilização de autoclave por até 13 horas (TONG et al., 2008), sínteses de mais de 48 horas, as quais compreendem, processos de envelhecimento de 24 horas, sucessivas secagens *overnight* (LING et al., 2015), entretanto Moradi et al., em 2016 relataram uma rota sintética relativamente simples, onde utilizaram o tetraisopóxido de titânio como precursor, dissolvido em etanol, água e ácido sulfúrico, agitado por 30 minutos e sonificado por 10 minutos. Após sonificação o sol é mantido sob aquecimento em banho a 80°C por 2 horas. Posteriormente a mistura é mantida a temperatura ambiente, lavada com água deionizada, seca a 100°C e calcinada por 1 hora a 600°C. Os resultados obtidos por Morati, já foram citados anteriormente nesta revisão.

A FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS

O anel aromático do fenol é altamente suscetível a substituições eletrofilicas, sendo facilmente oxidado por radicais hidroxila. Na degradação do fenol o radical $\bullet\text{OH}$ ataca eletrofilicamente o anel aromático do fenol, formando o radical fenoxi, que é oxidado posteriormente, formando o cátion fenoxônio. O cátion fenoxônio também é oxidado formando os radicais hidroquinona e catecol (Figura 11) (FUKUNGA et al., 2013).

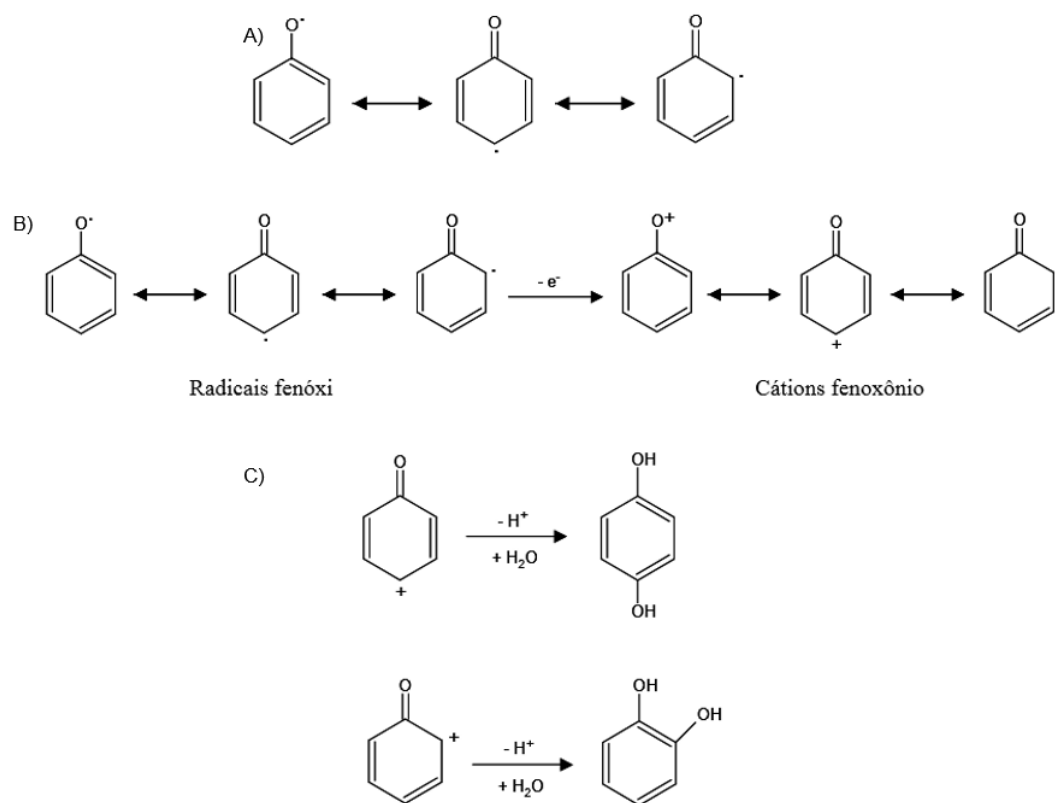


Figura 11. Oxidação do fenol. A). Formação do radical do radical fonoxi, B). Cátion fenoxônio, C). Formação radical hidroquinona e catecol (Adaptado de FUKUNGA et al., 2013).

Após o processo de hidroxilação, o anel aromático é aberto, seguido da formação de intermediários alifáticos, até a completa mineralização (Figura 12) (FUKUNGA et al., 2013).

TiO₂ NANOPATÍCULADO DOPADO COM Fe³⁺, Cu²⁺, NPS Fe₃O₄ E Fe³⁺/Cu²⁺ APLICADO NA DEGRADAÇÃO DE FENÓIS

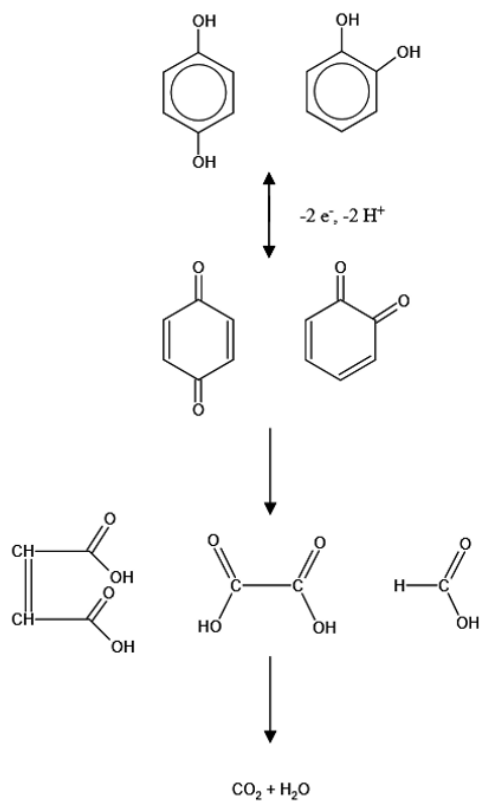


Figura 12. Oxidação da hidroquinona e do catecol, formando cadeias alifáticas até mineralização (Adaptado de FUKUNGA et al., 2013).

Britto et al., em 2008 relataram o mecanismo de degradação do fenol através do processo de ozonização, as reações estão descritas na Figura 13. Nas reações de degradação do fenol são identificados como produtos intermediários o catecol e a orto-quinona.

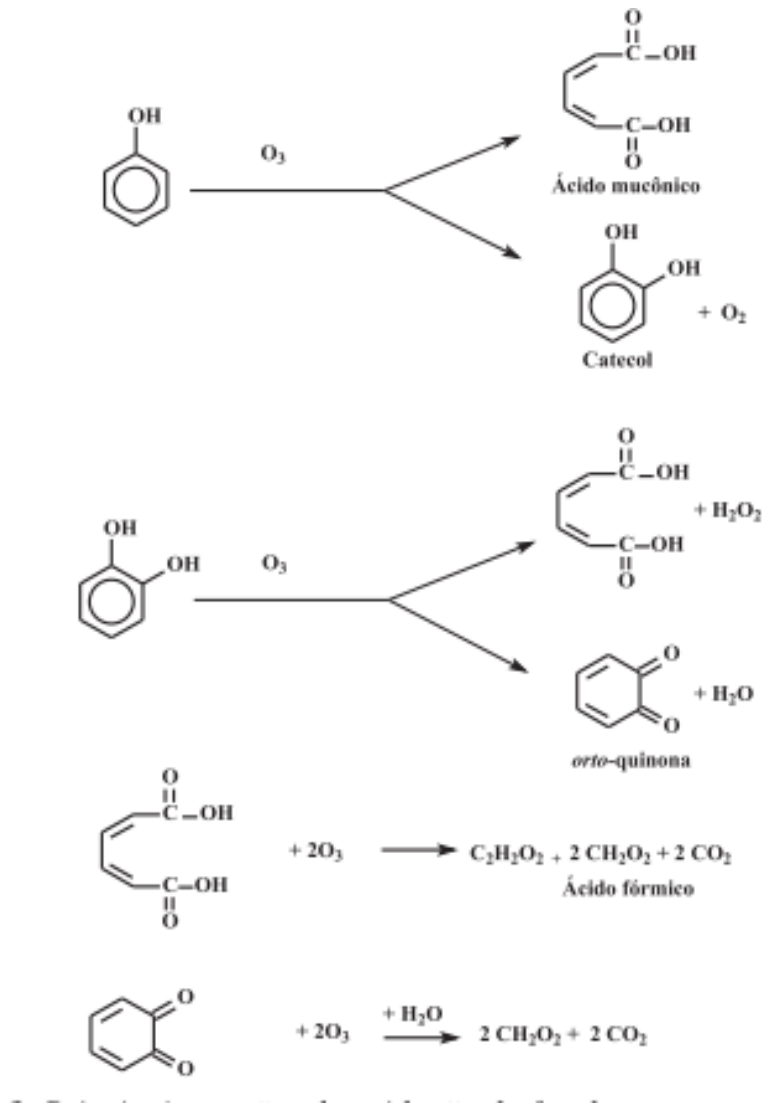


Figura 13. Principais reações de fotodegradação do fenol na presença de ozônio (Adaptado de BRITTO; RANGEL, 2008).

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS

- Material para pesagem (espátulas, batoques, micropipetas);
- Becker de vidro de 250 mL;
- Balões volumétricos âmbar: 5, 10, 25, 50 e 2000 mL;
- Pipetas de volume regulável: 10-100 μL , 100-1000 μL , 0,5-5 mL e 1-10 mL;
- Vial âmbar com tampa;
- Pipeta de Pasteur;
- Frascos âmbar de 2000 mL;
- Frascos eppendorf;
- Coluna Lichrospher RP 18 e 5 μm , 250 x 4 mm (Allcrom 00G-3052-D0);
- Guarda coluna C18, 4 x 3 mm (Phenomenex AJ0-4287);
- Seringas descartáveis de 3 ml;
- Filtro de seringa PVDF 0,45 μm .

Reagentes e Solventes

- Isopropóxido de titânio (pureza >97%). (Sigma-Aldrich);
- Etanol absoluto (pureza >97%). (Honeywell);
- Água Ultra-Pura, purificada pelo Sistema Millipore;
- Ácido Sulfúrico 98% (JT Baker);
- Ácido Acético grau HPLC, (JT Baker);
- Isopropanol (IPA), (JT Baker);
- Acetonitrila (ACN), (JT Baker);
- Sulfato de ferro (III);
- Sulfato de cobre (II);
- Hidroquinona grau CRM, (pureza $\geq 99\%$). (LGC);
- Resorcinol grau CRM, (pureza >99%). (LGC);
- Catecol grau CRM, (pureza >99%). (LGC);
- Fenol grau CRM, (pureza >99%). (LGC).

Equipamentos

- Balança analítica (precisão $\pm 0,01$ mg);

- Agitador magnético;
- Banho de ultrassônico;
- Chapa de aquecimento;
- Estufa;
- Mufla;
- Fotoreator;
- Lâmpada de Mercúrio 150W com o bulbo removido;
- Espectrofotômetro Infravermelho por transformada de Fourier;
- Microscópio Eletrônico de Transmissão;
- Microscópio Eletrônico de Varredura com microsonda de EDS;
- Difratorômetro de Raios X;
- Analisador de Área Superficial;
- Cromatógrafo líquido com detector de fluorescência.

MÉTODOS

Síntese dos fotocatalisadores óxidos metálicos/NPsTiO₂ pelo método sol-gel

Os materiais óxidos metálicos/NPsTiO₂ foram preparados pelo método sol-gel com base no relato de Moradi et al. (2016).

Utilizando-se um bécker de 250 mL adicionou-se 2,5 mL de isopropóxido de titânio em 25 mL de etanol, sendo a mistura posta imediatamente sob agitação. Posteriormente adicionou-se 125 mL de água Ultrapura, 0,165 ml de ácido sulfúrico e diferentes concentrações de sais metálicos, conforme descrito na Tabela 2.

A mistura obtida permaneceu sob agitação por 30 minutos. Após o material foi sonicado por 10 minutos e mantido a 90°C em banho durante 4 horas.

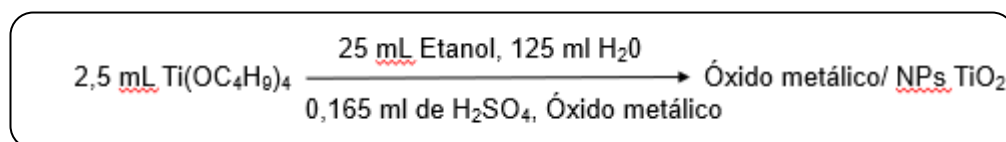


Figura 14. Esquema reacional para formação de NPs de TiO₂ e incorporação de óxidos metálicos.

O gel resultante foi resfriado a temperatura ambiente, 22°C ± 2 e 65% ± 5 de umidade por 12 horas. Ao final o material passou por um processo de lavagem com água Ultrapura, secagem a 100°C, maceração e calcinação a 600°C por 1 hora.

Tabela 2. Precursor metálico e porcentagem em massa/massa/material formado.

Precursor metálico	%m/m/Material formado
CuSO ₄ ·5H ₂ O	1 % Cu ²⁺ /NPsTiO ₂
Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O	0,5% Fe ³⁺ /NPsTiO ₂
Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O	1% Fe ³⁺ /NPsTiO ₂
Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O	5% Fe ³⁺ /NPsTiO ₂
Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O	10% Fe ³⁺ /NPsTiO ₂
NPs Fe ₃ O ₄	1% NPs Fe ₃ O ₄ /NPsTiO ₂
CuSO ₄ ·5H ₂ O + Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O	Cu ²⁺ -Fe ³⁺ /NPsTiO ₂
-	NPsTiO ₂

CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES ÓXIDOS METÁLICOS/NPSTiO₂

Espectrofotômetro Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram analisadas na região do infravermelho com leituras de 4000 a 400 cm⁻¹, utilizando o espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR PRESTIGE-21, preparadas na forma sólida em pastilhas de brometo de potássio (KBr). e os dados gerados tratados com o auxílio do software OriginPro 8.0.

A análise foi realizada no Laboratório de Catálise e Síntese Inorgânica (LCSI). da Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande – EQA/FURG.

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura, em modo alto e baixo vácuo, Jeol, JSM - 6610LV, operando em 20 kV. Para a realização da análise as amostras foram depositadas em *stubs* e metalizadas com ouro utilizando o equipamento Denton Vacuum Desk V.

A análise e metalização foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-Sul). da Universidade Federal do Rio Grande – FURG.

Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva foram realizadas com o equipamento Jeol, JSM - 6610LV, operando em 20 kV.

A análise foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-Sul). da Universidade Federal do Rio Grande – FURG.

Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET)

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão 120 keV, Jeol, JEM-1400, operando a 120 keV. A preparação das amostras foi realizada pela dispersão das NPs de TiO₂ em isopropanol e deposição em uma grade de cobre, revestida com filme de carbono.

As contagens foram realizadas com auxílio do software Image J.

A análise foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-Sul), da Universidade Federal do Rio Grande – FURG.

Difratômetro de Raios X (DRX)

As análises de Difração de Raios X foram realizadas utilizando um Difratômetro de Raios X com câmara para temperaturas criogênicas, Bruker, D8 Advance e os dados gerados tratados com o auxílio do software OriginPro 8.0.

A análise foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-Sul), da Universidade Federal do Rio Grande – FURG.

Analizador de Área Superficial (Brunauer, Emmett, Teller-BET)

As análises de Área Superficial foram realizadas no Analizador de Área Superficial Gemini VII 2390A – Micromeritics a uma temperatura de 77 K. A amostra foi tratada termicamente a 400°C por 2 horas sob fluxo de nitrogênio.

A análise foi realizada no Centro Integrado de Análises (CIA), da Universidade Federal do Rio Grande – FURG.

Processo de fotodegradação de compostos fenólicos

Utilizando-se um bécker de 250 mL adicionou-se 200 mL de uma solução de 10 mg/L hidroquinona, resorcinol e fenol e 20 mg do fotocatalisador. A solução foi agitada por 5 minutos. Após foi ligada a fonte de luz UV (constituída de uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 150 W, da qual removeu-se o bulbo).

Alíquotas da solução contendo compostos fenólicos/fotocatalisador foram coletadas no tempo de 0, 15, 60, 120 e 180 minutos. A concentração de compostos fenólicos (hidroquinona, resorcinol e fenol), foram determinadas por HPLC-FLD.

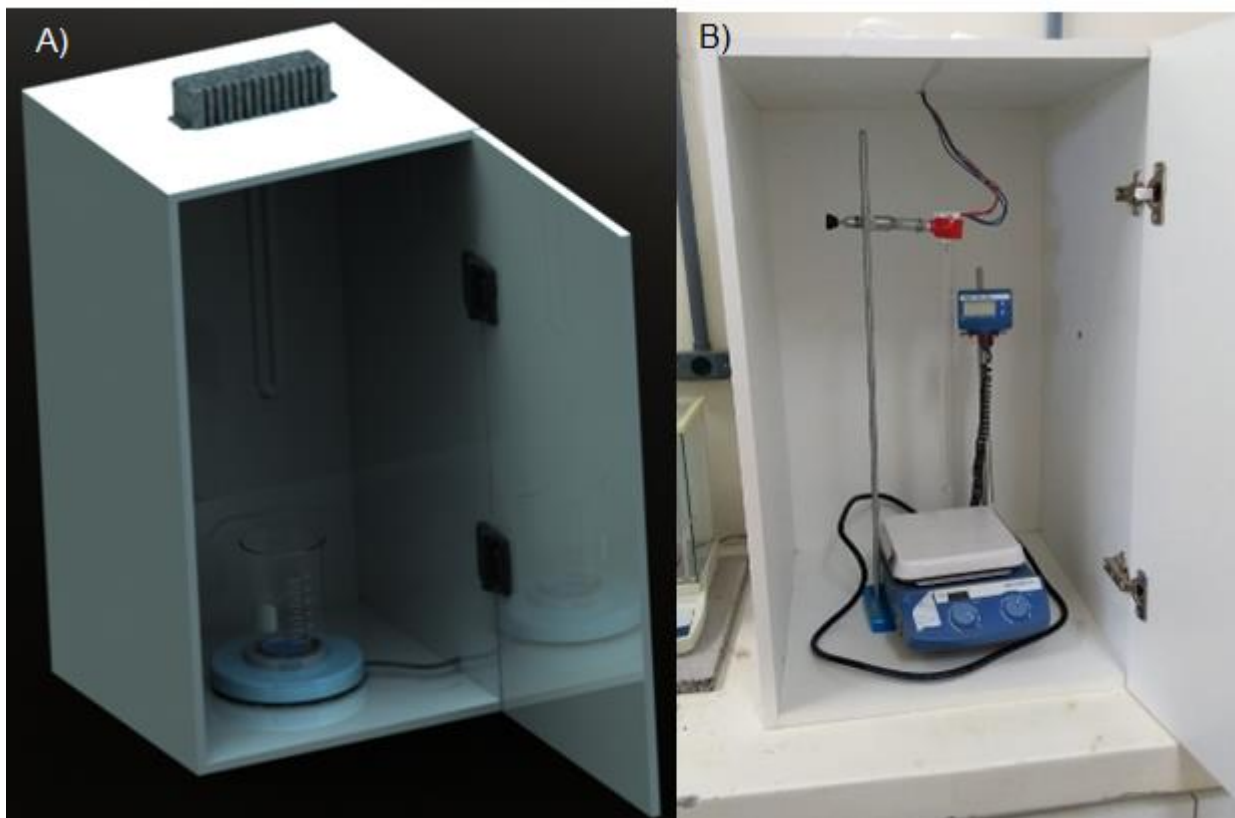


Figura 15. A). projeto do fotoreator utilizando o software solidworks, versão 2016, B). Fotoreator desenvolvido.

Análise das alíquotas de amostras da fotodegradação

As alíquotas extraídas durante o processo fotocatalítico foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência (HPLC-FLD). O HPLC-FLD utilizado é da marca Agilent, modelo 1260, e foi calibrado com uma solução padrão de MRC que contém os analitos de hidroquinona, resorcinol, catecol e fenol.

As injeções das amostras foram realizadas de acordo com os parâmetros estabelecidos pelo método de Wu et al. (2014), com um fluxo de 1.5 mL/min, tempo de corrida de 35 minutos, pós corrida de 10 minutos, volume de injeção 20 µL, coluna Lichrospher RP 18 e 5 µm, 250 x 4 mm e guarda coluna C18, 4 x 3 mm. As amostras foram filtradas com filtro de seringa PVDF 0,45 µm e mantidas em vials âmbar, devido a hidroquinona ser fotossensível (WU et al., 2014).

Os resultados foram quantificados com base na área do pico, utilizando o software chemstation.

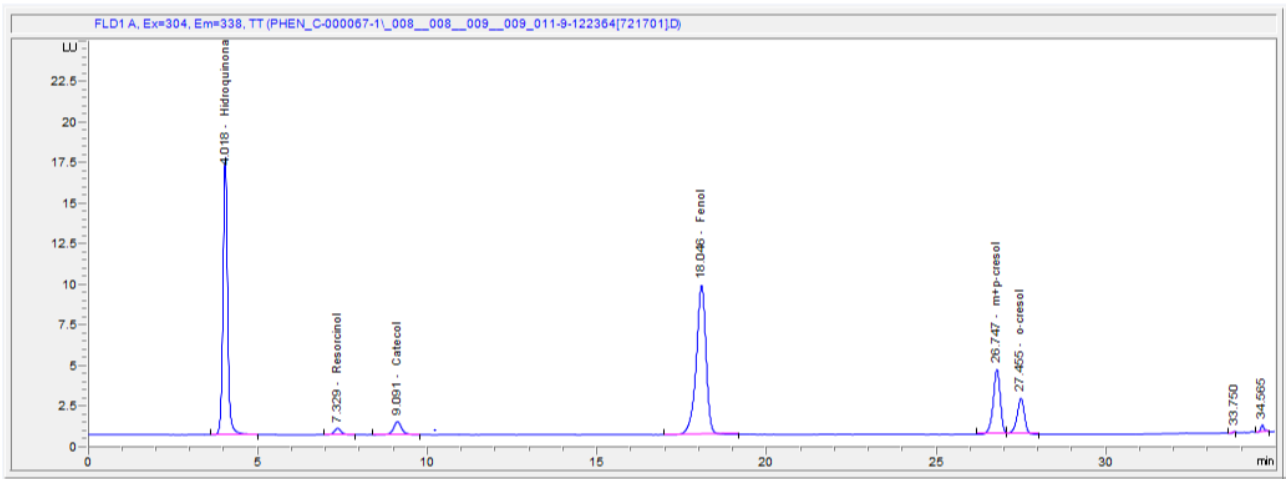


Figura 16. Cromatograma para análises de compostos fenólicos por HPLC-FLD.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

FORMAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES ÓXIDOS METÁLICOS/NPSTiO₂ PELO MÉTODO SOL-GEL

A formação dos fotocatalisadores óxidos metálicos/NPsTiO₂ pelo método sol-gel ocorreu em 3 etapas, gelificação/polimerização, envelhecimento e secagem do produto formado (HENCH; WEST, 1990).

Primeiramente pode-se observar a formação de uma solução coloidal, etapa sol, onde o precursor isopropóxido de titânio, foi hidrolisado na presença de água e etanol, passando por uma adição nucleofílica, seguida de uma transferência de prótons da molécula de água para o grupo alcóxido. Para auxiliar na dispersão das partículas coloidais, foi adicionado ácido sulfúrico, onde os íons H⁺ agiram como íons peptizantes, para maior dispersão e redução do tamanho das partículas. O processo de ultrassom também auxilia na dispersão e diminuição do tamanho das NPsTiO₂.

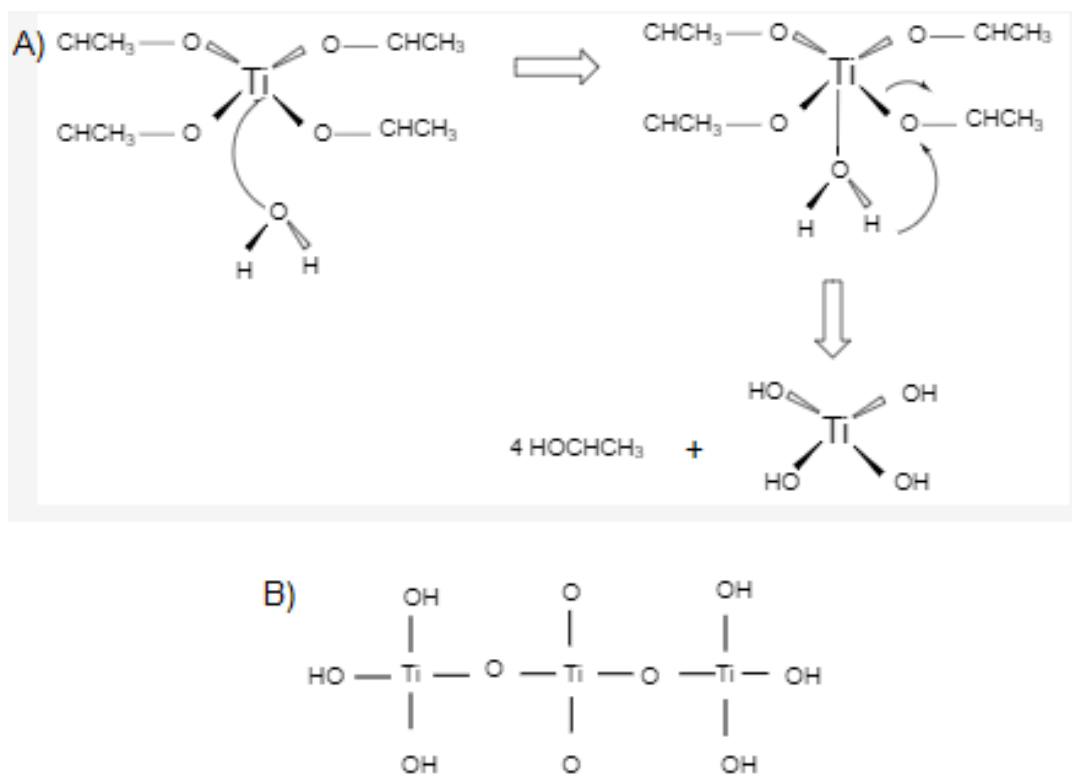


Figura 17. Mecanismo simplificado de síntese do TiO₂, A). Hidrólise e B). Condensação.

Após a hidrólise o precursor sofreu condensação, no qual, houve a remoção de espécies protonadas como água e álcool, caracterizando a etapa gel. Esta etapa foi formada após 4 horas de

aquecimento a 90°C e resfriamento a temperatura ambiente por 12 horas. O mecanismo simplificado de síntese pode ser observado na Figura 17 (AMAZONIA; ANTON; BRAGA, 2015).

A formação da solução coloidal, etapa sol, foi observada através da formação de uma solução esbranquiçada e leitosa e a etapa gel por um precipitado branco e viscoso, como demonstrado na Figura 18.

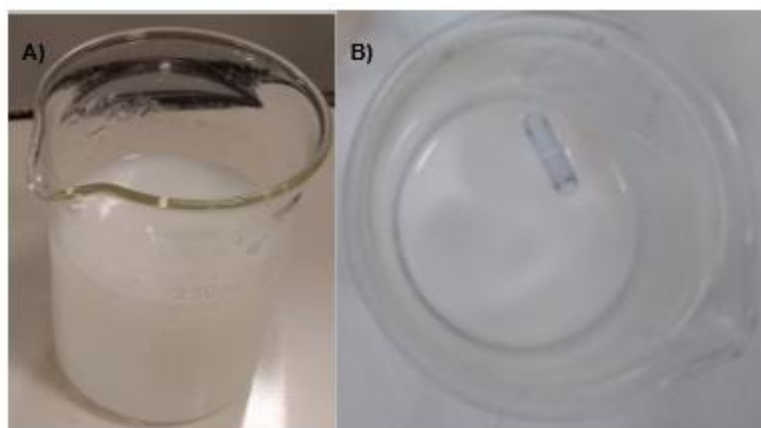


Figura 18. Método sol gel A). Etapa sol e B). Etapa gel.

O gel foi secado a fim de remover solvente líquido intersticial, sendo observado encolhimento progressivo, tensão e fragmentação. Ao final do processo de secagem e maceração, obtém-se um pó fino de diferentes colorações relacionados diretamente ao óxido metálico adicionado ao meio reacional.

A coloração do fotocatalisador formado pode ser verificado de acordo com a concentração do precursor metálico pode ser observado na Tabela 3 e Figura 19.

Tabela 3. Precursor metálico, %massa/massa/material formado e coloração do pó observado.

Percursor metálico	%m/m/Material formado	Coloração do pó obtido
-	NPsTiO ₂	Branco
CuSO ₄ .5H ₂ O	1 % Cu ²⁺ /NPsTiO ₂	Amarelo
Fe ₂ (SO ₄) ₃ .5H ₂ O	0,5% Fe ³⁺ /NPsTiO ₂	Alaranjado
Fe ₂ (SO ₄) ₃ .5H ₂ O	1% Fe ³⁺ /NPsTiO ₂	Alaranjado
Fe ₂ (SO ₄) ₃ .5H ₂ O	5% Fe ³⁺ /NPsTiO ₂	Vermelho
Fe ₂ (SO ₄) ₃ .5H ₂ O	10% Fe ³⁺ /NPsTiO ₂	Vermelho telha
NPs Fe ₃ O ₄	1% NPs Fe ₃ O ₄ /NPsTiO ₂	Alaranjado
CuSO ₄ .5H ₂ O + Fe ₂ (SO ₄) ₃ .5H ₂ O	Cu ²⁺ -Fe ³⁺ /NPsTiO ₂	Cinza

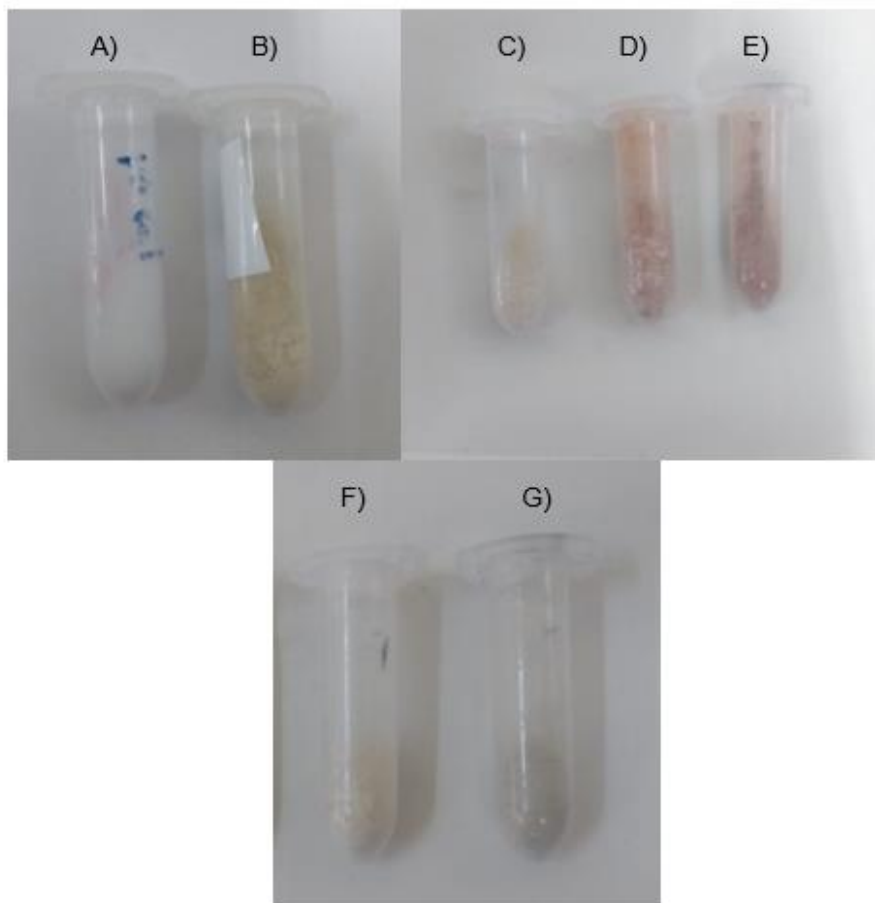


Figura 19. Fotocatalisadores: A). NPsTiO₂, B). 1 % Cu²⁺/NPsTiO₂, C). 1% Fe³⁺/NPsTiO₂, D). 5% Fe³⁺/NPsTiO₂, E). 10% Fe³⁺/NPsTiO₂, F). 1% NPs Fe₃O₄/NPsTiO₂ e G). Cu²⁺-Fe³⁺/NPsTiO₂.

O pó fino foi calcinado a 600°C por 1 hora buscando-se transformar as NPsTiO₂ de uma estrutura amorfa à uma fase cristalina. Ao final do processo foi obtido aproximadamente 80 mg dos fotocatalisadores óxidos metálicos/NPsTiO₂.

ANÁLISE ESTRUTURAL DOS FOTOCATALISADORES ÓXIDOS METÁLICOS/NPSTiO₂

Baseado na atividade fotocatalítica os fotocatalisadores que apresentam melhor resultados na degradação de compostos fenólicos foram caracterizados pelas técnicas de FTIR, MEV, MET, EDS, DRX e BET.

ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As análises de espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier FTIR fornecem informações acerca dos grupos funcionais presentes nas moléculas orgânicas e inorgânicas. Quase todos

os compostos que possuem ligações covalentes absorvem radiação eletromagnéticas na região do infravermelho (PAVIA et al., 2010).

Nas análises de FTIR, as moléculas absorvem frequências de radiação no infravermelho que equivalem as frequências vibracionais naturais das moléculas, podendo ser originadas de deformações axiais e deformações angulares (SILVERSTAIN et al., 2005).

Os compostos absorvem radiações na região do infravermelho do espectro eletromagnético na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . Um espectro de FTIR mostra as bandas de absorção de radiação por uma molécula sob a forma de um gráfico: transmitância versus número de ondas (cm^{-1}) (SILVA et al., 2008).

Para que as moléculas absorvam radiação e originem bandas na radiação do IV é necessário que o momento de dipolo da molécula seja diferente de zero. Ligações covalentes absorvem radiação eletromagnéticas na região do infravermelho (PAVIA et al., 2010)

A análise de FTIR foi realizada para os fotocatalisadores de NPsTiO_2 , 1 % $\text{Cu}^{2+}/\text{NPsTiO}_2$ e 1% $\text{Fe}^{3+}/\text{NPsTiO}_2$.

No espectro de FTIR, figura 20, obtido para os fotocatalisadores NPsTiO_2 , 1% $\text{Cu}^{2+}/\text{NPsTiO}_2$ e 1% $\text{Fe}^{3+}/\text{NPsTiO}_2$, foi observado uma banda de 1630cm^{-1} associada a deformação angular da água adsorvida na superfície dos fotocatalisadores, HOH, ν_{HOH} (SUWANCHAWALIT; WONGNAWA; Á, 2010).

A banda obtida na região de baixa energia entre 400 e 900 cm^{-1} , mais precisamente em 750 cm^{-1} , é atribuída a sobreposições de bandas das vibrações $\nu_{\text{Ti-O}}$ e $\delta_{\text{Ti-O-Ti}}$ características do TiO_2 obtido pelo método sol-gel (COSTA, 2011).

A banda de vibração em 3300 cm^{-1} está relacionada a Ti-OH , $\nu_{\text{Ti-OH}}$ (SUWANCHAWALIT; WONGNAWA; Á, 2010).

Para os três fotocatalisadores analisados foi observado o mesmo padrão de espectro de IV, relacionando que para todos os casos, ocorreu a formação do TiO_2 com água adsorvida a estrutura.

Outra banda que foi possível observar no espectro de FTIR é a banda na região de 2335 cm^{-1} relacionada a ligação Ti-O do TiO_2 . Essa banda foi observada também por ANWAR, M. et al, em 2015.

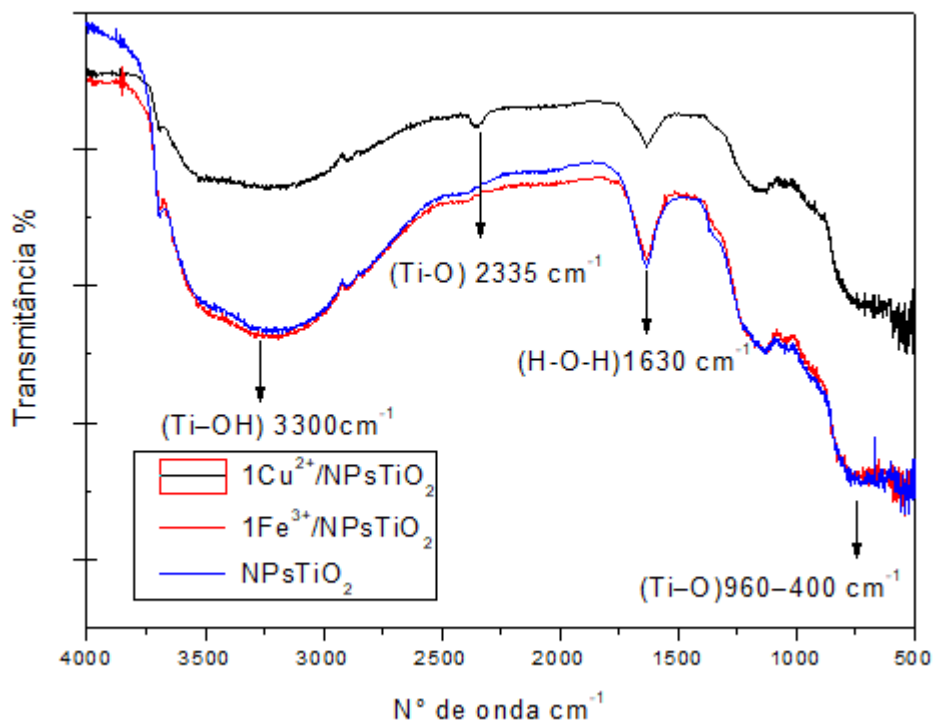


Figura 20. Espectro de infravermelho para os fotocatalisadores NPsTiO₂, 1% m/m Cu²⁺/NPsTiO₂, 1% m/m Fe³⁺/NPsTiO₂.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises de MEV podem fornecer informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. A técnica apresenta imagens com aparência tridimensional devido à grande profundidade de campo, proporcionando aumentos na imagem com profundidade de foco (Dedavid et al., 2007).

O princípio de funcionamento do MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra e transmitir o sinal a um detector. A imagem é formada a partir do sinal captado da varredura eletrônica da superfície da amostra com a interação do feixe eletrônico (Dedavid et al., 2007).

Diversos sinais são emitidos pela amostra, os principais são os elétrons secundários, que fornecem informações da superfície da amostra, e os elétrons retroespalhados, que fornecem informação acerca da composição da amostra, pelo contraste do número atômico dos elementos químicos presentes no material (Dedavid et al., 2007).

O MEV foi utilizado para estudar a morfologia dos fotocatalisadores óxidos metálicos/NPsTiO₂ sintetizadas pelo método sol-gel.

Na figura 21 estão demonstradas as micrografias para os materiais NPsTiO₂, 1% m/m Cu²⁺/NPsTiO₂ e 1% m/m Fe³⁺/NPsTiO₂.

Pode-se observar que as NPs TiO_2 apresentam uma superfície compacta, enquanto os materiais 1% m/m $\text{Cu}^{2+}/\text{NPsTiO}_2$ e 1% m/m $\text{Fe}^{3+}/\text{NPsTiO}_2$ demonstraram exibirem uma superfície porosa.

A característica compacta do fotocatalisador NPs TiO_2 foi observado por HAQUE, N. et al, em 2017 e a porosidade do fotocatalisador 1% $\text{Fe}^{3+}/\text{NPsTiO}_2$ foi relatado por (MORADI et al., 2016).

Pelas imagens de MEV foi possível identificar que os materiais 1% m/m $\text{Fe}^{3+}/\text{NPsTiO}_2$ e 1% m/m $\text{Cu}^{2+}/\text{NPsTiO}_2$ formaram um aglomerado de partículas esféricas irregulares de diâmetro nanométrico de 100nm.

Devido a forma compacta do pó de NPs de TiO_2 não foi possível identificar a forma das nanopartículas.

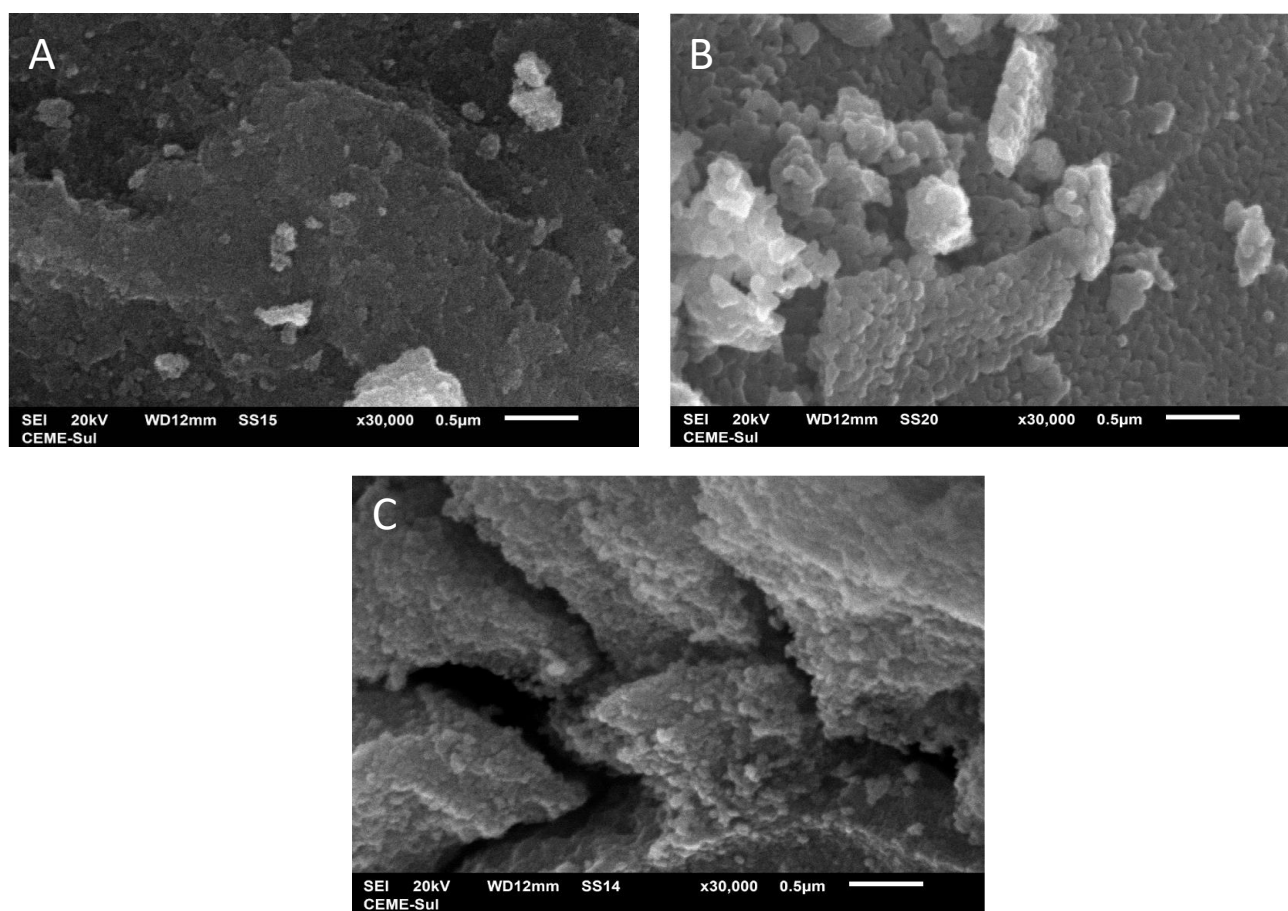


Figura 21. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 30k para A). NPsTiO_2 , B). 1% m/m $\text{Cu}^{2+}/\text{NPsTiO}_2$ e C). 1% m/m $\text{Fe}^{3+}/\text{NPsTiO}_2$.

ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva é uma técnica de análise utilizada para a identificação qualitativa de elementos químicos presentes na amostra pelo mapeamento químico da superfície.

Na técnica de EDS é realizado a varredura da superfície da amostra com elétrons de alta energia, que interagem com a amostra. Quando o feixe de elétrons de alta energia interage com a superfície da amostra, raios X são emitidos pela amostra e então é possível determinar a composição de determinadas regiões dos materiais.

TiO₂ NANOPATÍCULADO DOPADO COM Fe³⁺, Cu²⁺, NPS Fe₃O₄ E Fe³⁺/Cu²⁺ APLICADO NA DEGRADAÇÃO DE FENÓIS

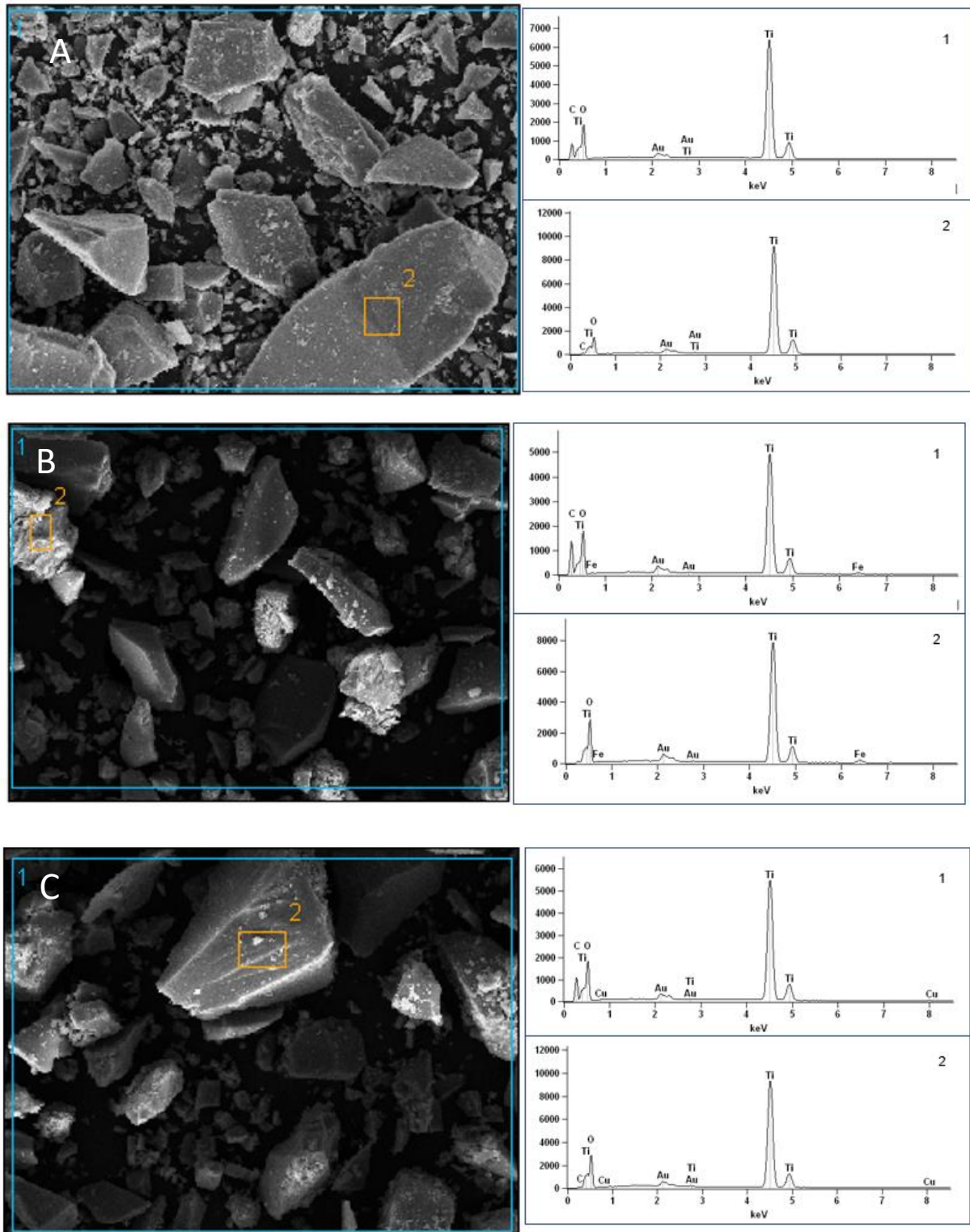


Figura 22. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 500 e seus respectivos espectros de energia dispersiva para A). NPsTiO₂, B). 1% m/m Fe³⁺/NPsTiO₂ e C). 1% m/m Cu²⁺/NPsTiO₂.

Partindo-se das informações do espectro de raios X pode-se fazer uma análise qualitativa e semi-quantitativa do material, determinando assim, a sua composição.

As análises de EDS foram realizadas para os materiais TiO_2 , 1%/m/m $\text{Fe} \text{TiO}_2$, 1%/m/m $\text{Cu} \text{TiO}_2$ e as micrografias de MEV e o espectro de dispersão de energia podem ser observados na Figura 22.

Através das energias de ligação foi possível comprovar a presença dos elementos Ti e O para o material TiO_2 , Fe, Ti e O para o material 1%/m/m $\text{Fe} \text{TiO}_2$, e Cu, Ti e O para o material 1%/m/m $\text{Cu} \text{TiO}_2$.

A quantificação dos elementos químicos presentes na amostra está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. Porcentagem massa/massa de elementos químicos presentes nos materiais NPsTiO_2 , 1%/m/m $\text{Fe}^{3+}\text{TiO}_2$ e 1%/m/m $\text{Cu}^{2+}\text{TiO}_2$.

Material	Elemento Químico	% m/m
NPsTiO_2	Ti	54,90
	O	36,21
1% Fe^{3+} NPsTiO_2	Ti	46,73
	O	38,09
	Fe	0,85
1% Cu^{2+} TiO_2	Ti	50,48
	O	37,87
	Cu	0,69

O somatório do teor dos elementos não chegou a 100% devido as amostras terem sido recobertas com ouro e estarem depositadas em uma fita de carbono, contabilizando assim estes elementos ao teor total das amostras.

Os resultados de EDS para a %m/m dos elementos Fe e Cu para os materiais 1%/m/m $\text{Fe}^{3+}\text{NPsTiO}_2$ e 1%/m/m $\text{Cu}^{2+}\text{NPsTiO}_2$ apresentaram valores próximos ao esperado, 1% de metal no material NPsTiO_2 . Vários pontos das amostras foram analisados e todos demonstraram valores similares aos apresentados nesta discussão.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão é um moderno recurso de caracterização capaz de determinar a estrutura, formato, dispersão, composição, estrutura óptica e eletrônica das nanopartículas.

No MET um feixe de elétrons atravessa e interage com a amostra, provendo informações sobre a morfologia da amostra (GUZZINATI et al., 2018).

A análise de MET foi realizada para os materiais NPsTiO₂, 1%*m/m* Cu²⁺/NPsTiO₂ e 1%*m/m* Fe³⁺/NPsTiO₂. As amostras foram dispersas em isopropanol e depositadas em uma grade de cobre.

Na Figura 23 é possível observar as micrografias de MET para os materiais NPsTiO₂, 1%*m/m* Fe³⁺/NPsTiO₂ e 1%*m/m* Cu²⁺/NPsTiO₂.

Através das micrografias foi possível identificar que as partículas tanto para o TiO₂ quando para os materiais dopados com Cu²⁺ e Fe³⁺ são de tamanho nanométrico, forma esférica e densamente aglomeradas. O aglomeramento do material pode ser justificado pelo tamanho das partículas que constituem o fino pó dos materiais estudados.

Está demonstrado na Tabela 5 o diâmetro médio e os desvios padrões das partículas dos materiais NPsTiO₂, 1%*m/m* Fe³⁺/NPsTiO₂ e 1%*m/m* Cu²⁺/NPsTiO₂.

Tabela 5. Diâmetro médio e desvio padrão das partículas dos materiais NPsTiO₂, 1%*m/m* Fe³⁺/NPsTiO₂ e 1%*m/m* Cu²⁺/NPsTiO₂.

Material	Diâmetro médio das partículas (nm)	Desvio padrão
NPsTiO ₂	21,88	2,96
1% Fe ³⁺ /NPsTiO ₂	18,96	2,78
1 % Cu ²⁺ /NPsTiO ₂	20,17	3,2

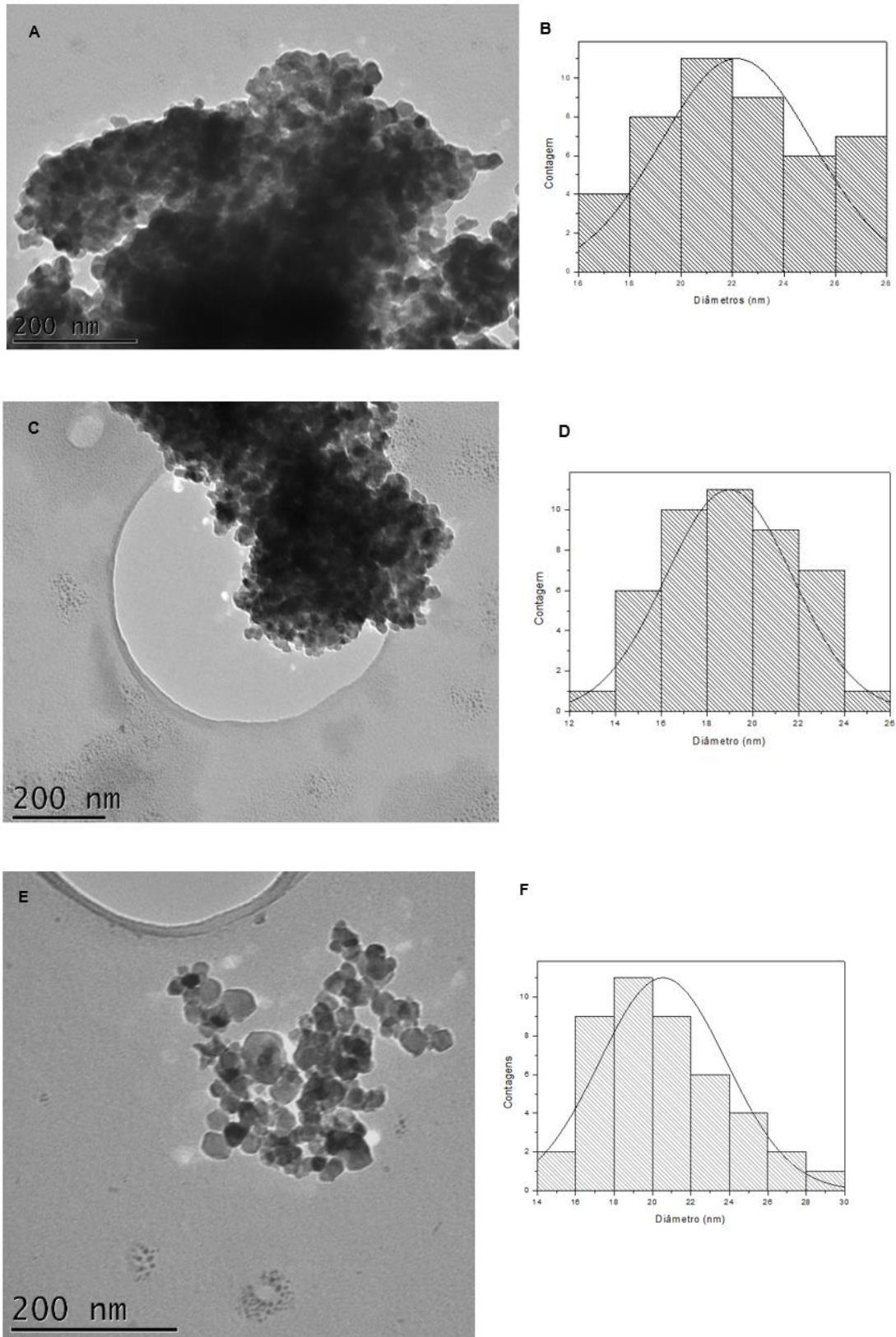


Figura 23. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para A). NPsTiO₂, B). Histograma de distribuição de diâmetro médio para as NPsTiO₂ C). 1% m/m Fe³⁺/NPsTiO₂ D). Histograma de distribuição de diâmetro médio para as 1% m/m Fe³⁺/NPsTiO₂ E). 1% m/m Cu²⁺/NPsTiO₂ e F). Histograma de distribuição de diâmetro médio para as 1% m/m Cu²⁺/NPsTiO₂.

Os diâmetros médios de NPs de TiO₂ obtidos neste trabalho são bem semelhantes aos relatados na literatura. GEORGE et al., em 2011 obtiveram NPs de TiO₂ dopadas com ferro com diâmetros na faixa de 9-20 nm. LING et al., em 2015 também relataram a síntese de NPs de TiO₂ com diâmetros que variavam na faixa entre 9-23 nm.

NASRALLA et al., em 2013, descreveram a síntese de NPs de TiO₂ dopado com ferro em diferentes temperaturas de calcinação. Na temperatura de calcinação de 400°C, foi observado partículas de diâmetro médio de 6 a 11 nm e fase anatase; com temperatura de 600°C, Nasralla observou uma mudança de fase de anatase para rutilo, porém com a fase anatase em predominância, como diâmetro médio de 22 a 30 nm e após temperatura de calcinação de 800°C, apenas a fase rutilo foi observado com diâmetro médio de 50 a 100nm.

DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os raios X são ondas eletromagnéticas com frequência entre 3×10^{16} Hz e 3×10^{23} , sendo um comprimento de onda 10^{-5} Å (10^{-6} nm). a 100 Å (10nm). A faixa de comprimento de onda mais utilizado compreende de 0,5 Å a 2,5 (RODRIGUES, 2005).

Os raios X podem ser aplicados em diversas áreas, porém na química, eles possuem grande destaque na identificação de fases cristalinas e obtenção de características estruturais dos materiais, difração de raios X, e análise química elementar, espectroscopia de raios X (RODRIGUES, 2005).

Na técnica de DRX um feixe de raios X com comprimento de onda específico, interage com a amostra gerando inúmeros efeitos, dentre eles, a difração, onde uma pequena parte do feixe incidente emerge do material com o mesmo comprimento de onda, porém em uma direção diferente (RODRIGUES, 2005).

A estrutura cristalina apresenta arranjo de células unitárias que se repetem em toda a amostra, esta repetição de fase gera um padrão de espalhamentos de feixe, podendo os efeitos da difração serem observados em vários ângulos (AMAZONIA; ANTON; BRAGA, 2015).

A formação dos ângulos ocorre quando o feixe incide sobre o material e parte dos raios X de mesmo comprimento de onda incidente serão transmitidas na mesma direção e outra parte será difratada, formando um ângulo de 2θ , também chamado de ângulo de Bragg (RODRIGUES, 2005).

Através dos dados obtidos pelas análises de DRX, os difratogramas, pode-se calcular o diâmetro médio das partículas. O diâmetro médio do cristalino é determinado pela equação de Scherrer, Equação 10 (AMAZONIA; ANTON; BRAGA, 2015).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta_{hkl}}$$

Equação 10

D = Diâmetro do cristalino

K = Constante 0,89

λ = Comprimento de onda dos raios X

β = Largura da meia altura do pico

θ = Ângulo de Bragg

A partir das análises de DRX é possível determinar a fração molar das fases anatase (X_{anatase}) e rutilo (X_{rutilo}), onde pode ser calculada pela Equação 11.

$$X_{\text{rutilo}} = \left(1 + K \left(\frac{I_A}{I_R} \right) \right)^{-1}$$

$$X_{\text{anatase}} = 1 - X_{\text{rutilo}} \quad \text{Equação 11}$$

I_A = Intensidade de difração do plano cristalino (101). da fase anatase

I_R = Intensidade de difração do plano cristalino (110). da fase rutilo

K = Constante empírica, com valor de 0,79, determinada por análise de DRX, de diferentes proporções da fase anatase e da fase rutilo

Os materiais NPsTiO₂, 1%*m/m* Fe³⁺/NPsTiO₂ e 1%*m/m* Cu²⁺/NPsTiO₂ calcinados a 600°C e o material NPsTiO₂ sem passar pelo processo de calcinação, foram caracterizados por DRX a fim de verificar as fases cristalinas dos materiais e o efeito da calcinação na estrutura cristalina.

As NPs de TiO₂ apresentam pico e intensidade de acordo com a sua fase cristalina, podendo ser caracterizados pelos valores dos ângulos 2 θ e os índices de Miller (h k l), característicos de cada fase do TiO₂.

Nos difratogramas contidos na figura 24, é possível observar os picos 25,35°, 38,16°, 48,06°, 55,03° e 62,22° correspondendo as reflexões dos planos cristalinos, (101), (112), (200), (211). e (204), respectivamente, característicos da fase anatase. Os compostos também apresentaram picos da fase cristalina rutilo em 27,68°, 36,22°, 41,65° e 54,26° os quais correspondem as reflexões dos planos (110), (101), (111). e (211), respectivamente.

Os resultados obtidos através da análise de DRX coincidem com os resultados obtidos na literatura. TONG et al., em 2008 relataram picos de DRX característicos da fase anatase. Os valores relatados por Tong foram de 25,24°, 36,98°, 48,02° e 62,74°, correspondendo aos planos de difração (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0). e (2 0 4).

LING et al., em 2015 observaram os planos de difração da fase anatase (1 0 1), (0 0 4), (1 0 3), (1 1 2), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1). e (2 0 4), além dos planos da fase rutilo (1 1 0), (1 0 1). e (3 1 0).

BRAGA et al., em 2015 apresentaram uma revisão de picos de análise de DRX da Base de dados do comitê internacional para padrões de difração do pó para a fase cristalina anatase, rutilo e broquita.

Para a fase anatase são relatados os padrões 25,304° (101), 33,454° (110), 38,566° (112), 48,037° (200). e 55,061° (211). Na fase rutilo são esperados os padrões de difração 27,475° (110), 36,154° (101), 41,326° (111). e 54,442° (211). Para fase broquita o pico 31,146° (211). é observado.

Nos materiais NPsTiO₂, 1%*m/m* Fe³⁺/NPsTiO₂ e 1%*m/m* Cu²⁺/NPsTiO₂ foram observados picos das fases anatase e rutilo, não sendo identificado o pico da fase cristalina broquita.

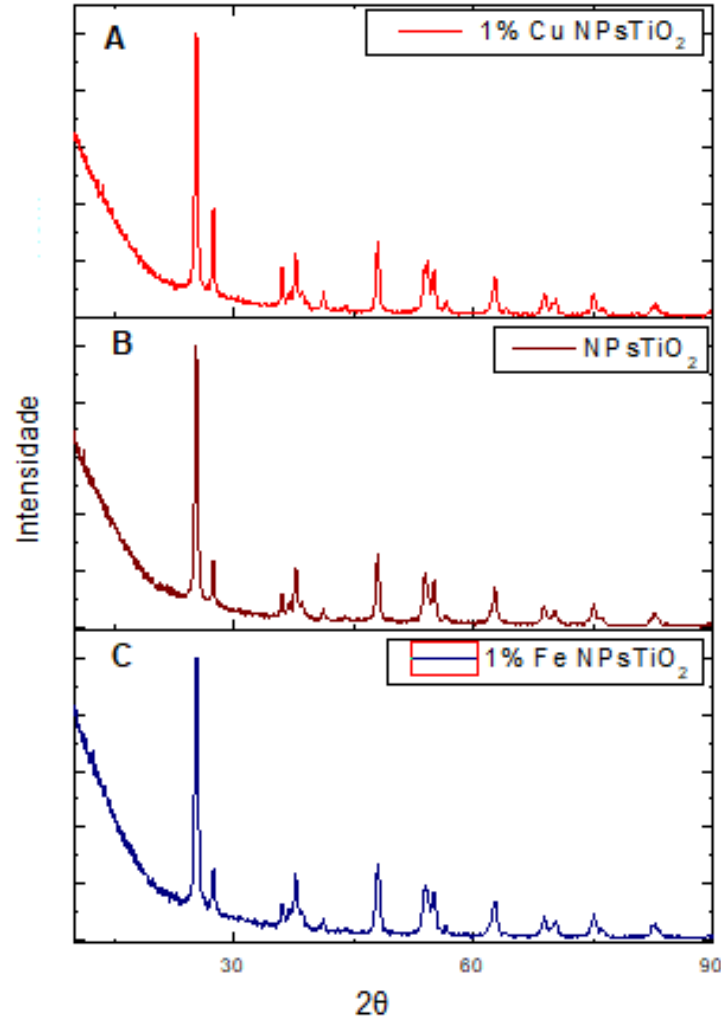


Figura 24. Difratoograma para A). 1%*m/m* Cu²⁺/NPsTiO₂, B). NPsTiO₂ C). 1%*m/m* Fe³⁺/NPsTiO₂.

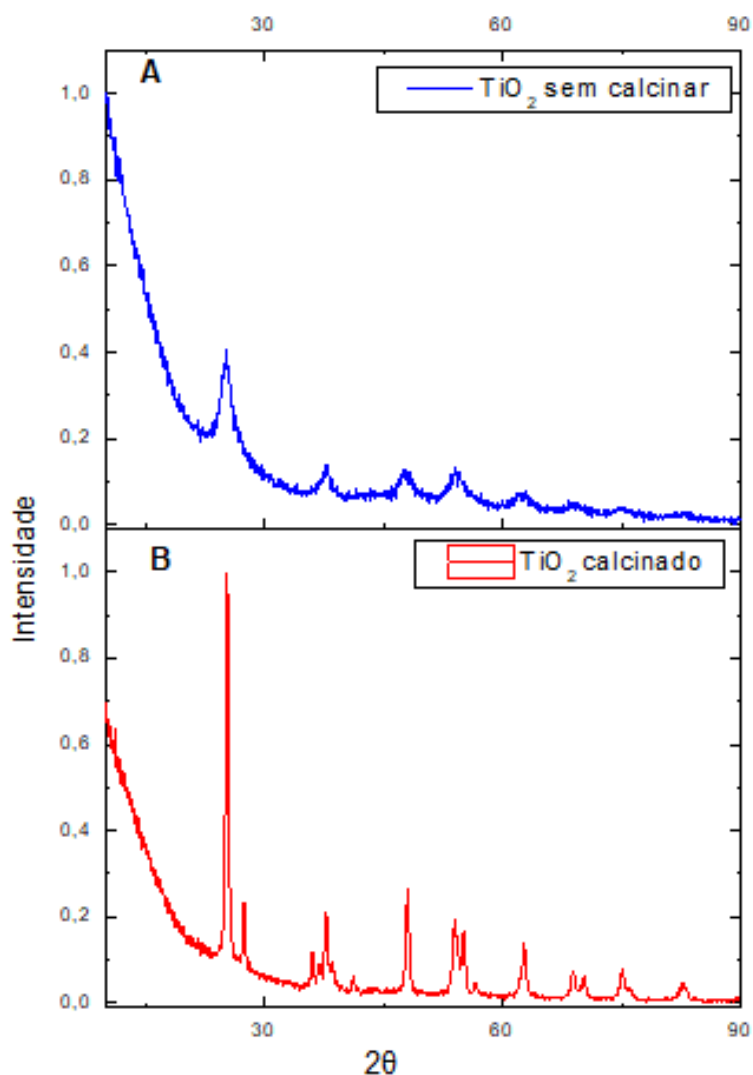


Figura 25. Difratoograma para A). NPsTiO₂ sem calcinação B). NPsTiO₂ calcinação a 600°C.

O efeito da calcinação do material também foi pesquisado neste trabalho. A análise de DRX foi realizada no material NPsTiO₂ calcinado a 600°C e no material NPsTiO₂ sem calcinação. Através do difratograma, figura 25, é possível notar que o material NPsTiO₂ sem calcinação não exibe os picos característicos das fases cristalinas do TiO₂, sendo assim, um material amorfo.

A calcinação constitui papel fundamental na formação das fases cristalinas do TiO₂, sendo a temperatura fator determinante na composição da fase cristalina do material. Segundo a literatura são necessárias temperaturas de calcinação acima de 600°C para que haja a conversão da fase anatase a fase rutilo (DA SILVA; LANSARIN; MORO, 2013).

Utilizando a equação de Scherrer, equação 10, foi possível observar diâmetro médio de partícula na faixa nanométrica, dados expostos na Tabela 6, que foram menores que os observados pela análise de MET para as NPs de TiO₂. A diferença observada entre a análise de MET e DRX, indica que as partículas observadas na Figura 18, podem não ser um cristalito único, mas sim um aglomerado de cristalitos

isolados, ou seja, de diâmetro de partícula menor que o observado na imagem de MET (TONG et al., 2008)

Para ambas as análises, MET e DRX, os materiais NPsTiO₂, 1%*m/m* Fe³⁺/NPsTiO₂ e 1%*m/m* Cu²⁺/NPsTiO₂, apresentaram diâmetro de partícula médio semelhantes, sendo o material dopado com ferro o menor diâmetro de partícula observado. Este resultado mostra que dopar o material com íons Fe³⁺ diminui o diâmetro de partícula do material, devido a incorporação dos íons Fe³⁺ na estrutura cristalina do TiO₂, gerando uma deformação, devido aos diferentes tamanhos atômicos dos íons Fe³⁺(0,69Å). e do Ti⁴⁺(0,745Å). A deformação da rede cristalina resulta na restrição do crescimento dos cristais Fe³⁺ - TiO₂, diminuindo o diâmetro do cristal de TiO₂ (TONG et al., 2008).

Tabela 6. Diâmetro médio das partículas dos materiais NPsTiO₂, 1%*m/m* Fe³⁺/NPsTiO₂ e 1%*m/m* Cu²⁺/NPsTiO₂ estimados a partir da análise de DRX.

Material	Diâmetro médio das partículas (nm)
NPsTiO ₂	14,40
1% <i>m/m</i> Fe ³⁺ /NPsTiO ₂	11,23
1% <i>m/m</i> Cu ²⁺ /NPsTiO ₂	14,88

Outros pesquisadores relataram o diâmetro médio de NPs de TiO₂ dopados com ferro e cobre, onde a equação de Scherrer foi utilizada para tal constatação. YANG et al., em 2015, obtiveram diâmetros médios de partícula de 24,73 nm para o material TiO₂ dopado com 1% *m/m* de íons Cu²⁺, enquanto através das análises de MEV, a faixa de diâmetro de partícula observada foi na faixa entre 30-45 nm para o mesmo material.

Sun et al., em 2012 também utilizaram a equação de Scherrer, partindo dos dados da análise de DRX para determinação do diâmetro médio das NPs de TiO₂ dopado com 1% *m/m* de íons Fe³⁺, onde foi possível observar um diâmetro médio de 11,35 nm. Para as NPs de TiO₂ sem dopagem, Sun obteve diâmetro médio de partícula de 17,02 nm.

Hinojosa-Reyes et al., em 2017 obtiveram para o material NPs de TiO₂ dopados com 1% *m/m* de íons Cu²⁺, diâmetro médio de partícula de 13,03 nm. Assim como Sun, Hinojosa-Reyes não realizaram análises de MET ou MEV, baseando-se apenas nas análises de DRX e equação de Scherrer para a determinação do diâmetro médio de partícula do material TiO₂.

Para todos os autores consultados, os materiais dopados com íons de cobre ou ferro, o diâmetro médio das NPs de TiO₂ foram menores que o diâmetro médio do material NPs de TiO₂ puro.

A composição da fase cristalina do TiO₂, foi calculada de acordo com a Equação 11. Na Tabela 7, estão demonstradas as porcentagens calculadas através da fração molar para as fases cristalinas anatase e rutilo do TiO₂ puro, dopado com ferro e dopado com cobre.

Tabela 7. Composição da fase cristalina dos materiais NPsTiO₂, 1%/m/m Fe³⁺/NPsTiO₂ e 1%/m/m Cu²⁺/NPsTiO₂ estimados a partir da análise de DRX.

Material	Composição da fase anatase (%)	Composição da fase rutilo (%)
NPs TiO ₂	64,5	35,5
1 Fe ³⁺ m/m/NPsTiO ₂	70	30
1 Cu ²⁺ m/m/NPsTiO ₂	55	45

Com a dopagem de cobre a fase cristalina das NPsTiO₂ apresentara uma proporção maior da fase cristalina rutilo do que os demais materiais. Tal condição pode ser explicada devido a dopagem com cátions com número de elétrons de valência menor do que o número de elétrons de valência do cátion matriz gerar vacâncias do ânion. Em outras palavras, quando o TiO₂ é dopado com cátions Cu²⁺, estes tendem a difundir através da estrutura e substituir os íons Ti⁴⁺, passando da ligação O-Ti-O para Cu-O, levando assim a formação de vacâncias de oxigênio (YANG et al., 2015).

A presença das vacâncias de oxigênio favorece a transição de fase anatase para rutilo, pois a presença destas vacâncias diminui a energia de deformação de rede que deve ser superada para que ocorra o rearranjo dos octaedros anatase para rutilo. A célula unitária da fase anatase é composta de 24 ligações Ti-O. Para a formação da fase rutilo é necessário romper 7 ligações da fase anatase para ocorrer o rearranjo. Com a presença das vacâncias de oxigênio na rede cristalina do TiO₂, o número de ligações Ti-O que precisam ser rompidas se tornam menor, facilitando assim, a transição da fase anatase para rutilo nos materiais dopados com os ions Cu²⁺ (SILVA, 2017).

ANÁLISE DE ÁREA SUPERFICIAL (BET)

A área de superfície, ou área de superfície específica, de diversos materiais, pode ser mensurado utilizando a técnica de BET (Brunauer-Emmett-Teller) (LAPHAM; LAPHAM, 2017).

As medições de isotermas de adsorção de gás são utilizadas para determinar área de superfície e a distribuição do tamanho e volume de poro. Na técnica de BET, para a determinação de áreas superficiais maiores que 5 m²g⁻¹ é utilizado nitrogênio como adsorvente a 77K (SERWICKA, 2000).

Na análise de BET, é realizada a determinação da isoterma de adsorção do nitrogênio na superfície da amostra, ou seja, o volume de nitrogênio adsorvido contra a sua pressão relativa. É possível através desta análise determinar além da área superficial, o volume do poro e o tamanho do poro (LEOFANTI et al., 1998).

Os poros são classificados de acordo com o seu tamanho: ultramicroporos (tamanho <0,7 nm), microporos (tamanho <2 nm), mesoporos (2 nm <tamanho <50 nm). e macroporos (tamanho > 50 nm) (LEOFANTI et al., 1998).

A área superficial específica influencia diretamente no processo de fotocatalise heterogênea, onde fotocatalisadores com maior área superficial tendem a apresentar melhor resposta fotocatalítica, permitindo assim, um aproveitamento dos fótons emitidos pela fonte de irradiação e produzindo altas taxas de radicais [•]OH.

A área superficial BET, o volume do poro e o tamanho do poro foram determinados para os materiais NPsTiO₂1%/m/m Fe³⁺/NPsTiO₂ e 1%/m/m Cu²⁺/NPsTiO₂ e estão expostos na Tabela 8.

Tabela 8. Área superficial BET, Volume do poro e tamanho do poro para os materiais NPsTiO₂ 1%/m/m Fe³⁺/NPsTiO₂ e 1%/m/m Cu²⁺/NPsTiO₂.

Material	Área superficial BET (m ² /g)	Volume do poro (cm ³ /g)	Tamanho do poro (nm)
NPsTiO ₂	58,92	0,24	16,23
1% Fe ³⁺ /NPsTiO ₂	63,61	0,20	12,55
1 % Cu ²⁺ /NPsTiO ₂	55,02	0,21	15,25

A partir dos valores obtidos através da análise de BET é possível verificar que os valores de área superficial dos fotocatalisadores NPsTiO₂ 1%/m/m Fe³⁺/NPsTiO₂ e 1%/m/m Cu²⁺/NPsTiO₂, são bem próximos, sendo 58,92, 63,61 e 55,02 respectivamente. Estes valores são similares aos obtidos por outros pesquisadores.

Wei-An et al., em 2011 relataram a síntese de NPs de TiO₂ com área superficial de 50,37m²/g. SUN et al., em 2012 obteve área superficial de 61,60 m²/g para NPs TiO₂ dopados com 1% m/m de Fe³⁺.

Hinojosa-Reyes et al., em 2017 obtiveram em seu trabalho área superficial de 59,5 m²/g para o material NPs TiO₂ dopados com 1% m/m de Cu²⁺. Hinojosa-Reyes também relataram que a dopagem de cobre causou redução mínima área de superfície do material NPs TiO₂ dopados com 1% m/m de Cu²⁺, quando comparado ao material NPs TiO₂ puro.

A adição de íons metálicos às NPs de TiO₂ não alterou significativamente a área superficial ou o volume do poro dos materiais estudados. Segundo a literatura, um dos fatores que afeta a área superficial e o tamanho do poro é o aumento da temperatura de calcinação, a qual diminuiu a área superficial do material (SANTOS, 2017).

Neste trabalho a temperatura de calcinação foi mantida constante, todos os materiais foram calcinados a 600°C, o que justifica os valores aproximados de área superficial, volume e tamanho de poro.

De acordo com as especificações da literatura, os materiais sintetizados são considerados materiais mesoporos, tendo em vista que apresentaram tamanho de poro de 12,55 nm a 16,23 nm, sendo estes compreendidos na faixa de 2 nm à 50 nm referentes aos materiais de mesoporos.

ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Os estudos reacionais de atividade fotocatalítica na degradação de compostos fenólicos foram realizados para os materiais descritos na Tabela 9:

Tabela 9. Fotocatalisadores aplicados na fotocatalise de compostos fenólicos.

%m/m/ Fotocatalisadores
NPsTiO ₂
1 % Cu ²⁺ /NPsTiO ₂
0,5% Fe ³⁺ /NPsTiO ₂
1% Fe ³⁺ /NPsTiO ₂
5% Fe ³⁺ /NPsTiO ₂
10% Fe ³⁺ /NPsTiO ₂
1% NPs Fe ₃ O ₄ /NPsTiO ₂
1% Cu ²⁺ -Fe ³⁺ /NPsTiO ₂

O testes foram executados em duas etapas, primeiramente estudou-se a eficiência fotocatalica dos materiais aplicados aos padrões hidroquinona, resorcinol e fenol em uma concentração de 10 ppm. Em uma segunda etapa foi estudado o efeito desses fotocatalisadores na degradação de compostos fenólicos em uma amostra real (efluente de tabaco).

A degradação fotocatalitica dos compostos fenólicos foi determinada por análises de HPLC-FLD.

Todos os padrões de análise utilizados foram de grau MRC com ISO 17034. O método de análise foi previamente validado de acordo com os critérios do DOC-CGCRE-8. Para todos as curvas analíticas o R² mínimo foi de 0,995 (ANALÍTICOS, 2018).

Na Figura 26 está exposto o cromatograma para os padrões de fenol, hidroquinona, resorcinol, catecol, fenol, m+p-cresol e o-cresol, estes dois últimos fazem parte da curva de calibração, porém não são o foco de discussão neste trabalho.

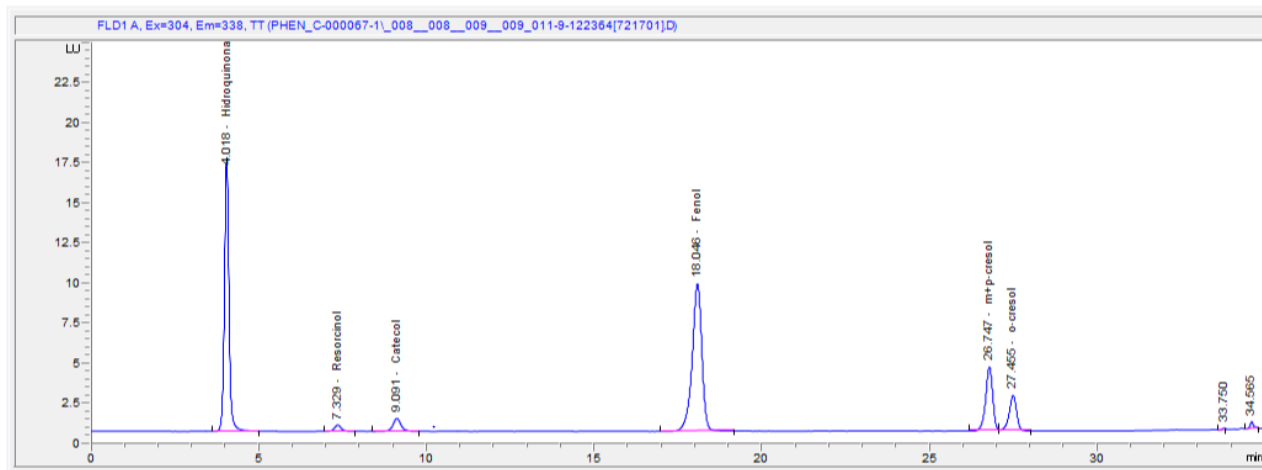


Figura 26. Cromatograma da análise de hidroquinona, resorcinol, catecol, fenol, m+p-cresol e o-cresol.

As reações foram realizadas a temperatura ambiente, sendo acompanhadas por um termômetro inserido diretamente na amostra, durante o processo de fotocatalise, não passando de 30°C durante o intervalo de 180 minutos.

A fim de descartar qualquer efeito de degradação que não fosse relacionado ao efeito do fotocatalisador ativado pela luz, como temperatura, luz e tempo, por exemplo, foi realizado um teste em branco, onde a solução de padrões de fenóis foi exposta somente a luz e a degradação acompanhada da mesma forma das demais reações de fotocatalise.

Segundo a literatura, a fotocatalise pode ser realizada com temperaturas variando entre $20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 80^{\circ}\text{C}$, precisando de uma energia de adsorção pequena para que as reações fotocatalíticas ocorram (HEWER, 2008). Neste trabalho optou-se por trabalhar sem sistema de refrigeração de amostra, pois este tipo de sistema quando aplicado a indústria em larga escala tende a inviabilizar economicamente o sistema operacional.

O pH da amostra foi mantido em torno de 5,5 para evitar a formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$, os quais reduzem a eficiência do fotocatalisador, depositando-se na superfície do TiO_2 e diminuindo a incidência de radiação UV na superfície da partícula e por consequência reduzindo a geração de radicais hidroxilas no processo fotocatalítico (VIRKUTYTE; VARMA, 2010).

DEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS HIDROQUINONA, RESORCINOL E FENOL

Nas figuras 27, 28 e 29 estão expostos os gráficos obtidos da degradação da hidroquinona, resorcinol e fenol, respectivamente, para os fotocatalisadores NPsTiO_2 , 0,5% m/m $\text{Fe}^{3+}/\text{NPsTiO}_2$, 1% m/m $\text{Fe}^{3+}/\text{NPsTiO}_2$, 5% m/m $\text{Fe}^{3+}/\text{NPsTiO}_2$, 10% m/m $\text{Fe}^{3+}/\text{NPsTiO}_2$ e apenas a luz UV.

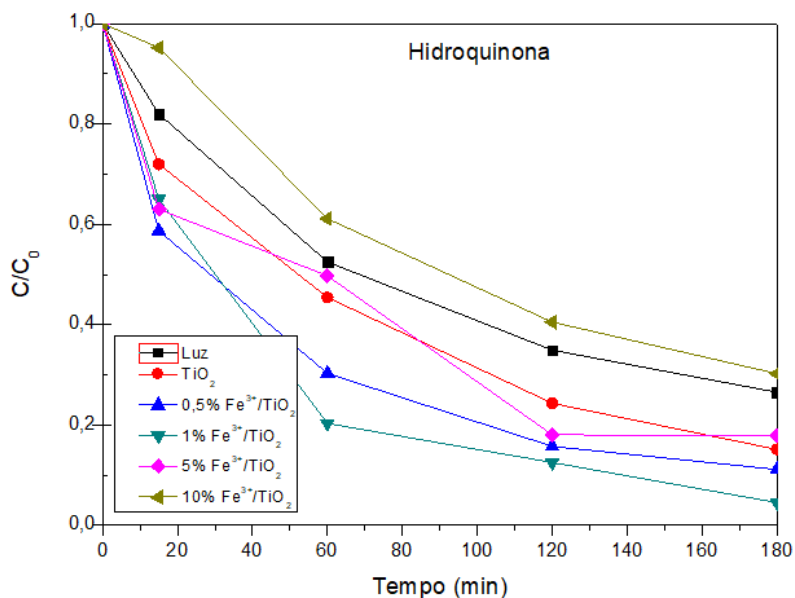


Figura 27. Gráfico da concentração C/C_0 em função do tempo para a degradação da hidroquinona

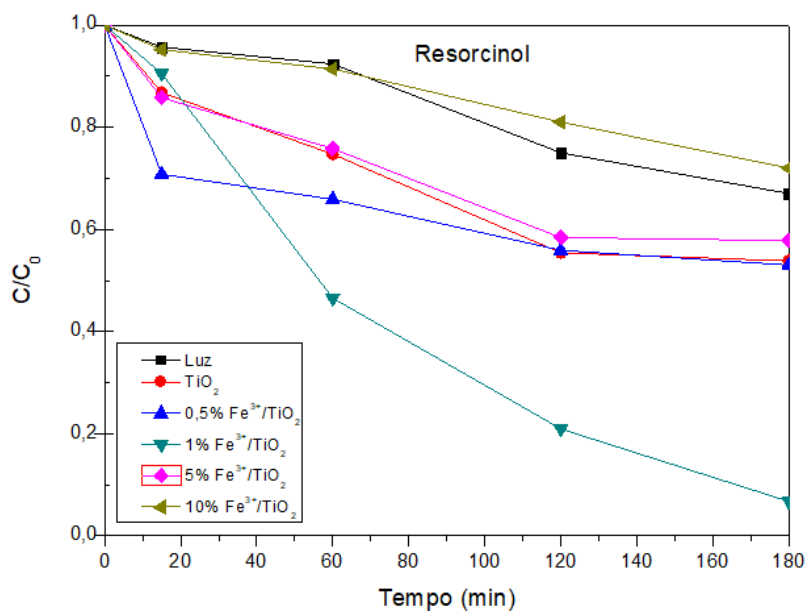


Figura 28. Gráfico da concentração C/C_0 em função do tempo para a degradação da resorcinol

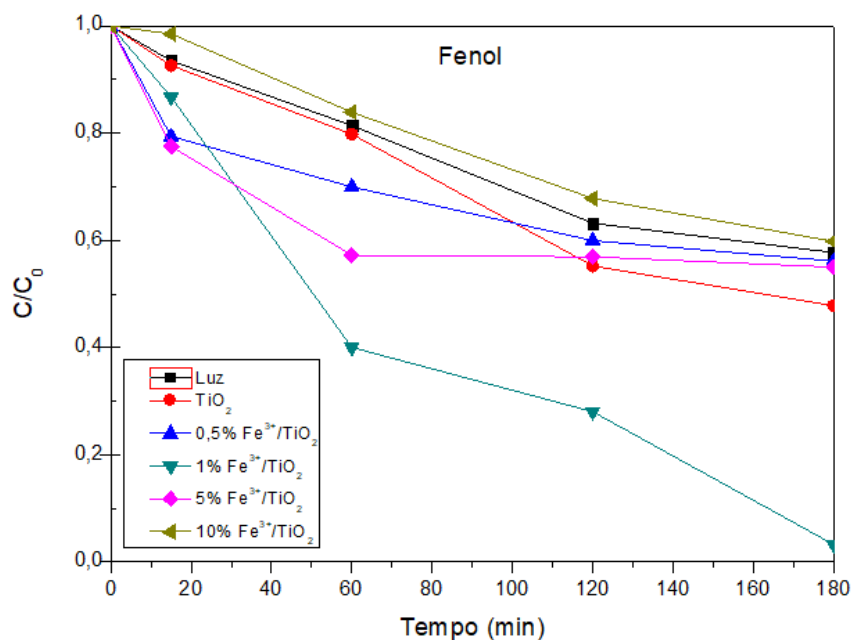


Figura 29. Gráfico da concentração C/C_0 em função do tempo para a degradação do fenol.

Analisando o gráfico de degradação da hidroquinona, Figura 27, pode-se notar que ela apresentou percentual de degradação para todos os fotocatalisadores, inclusive quando aplicado somente a luz. Este resultado pode ser explicado pelo fato da hidroquinona ser sensível a temperatura e ao tempo, degradando-se espontaneamente à medida que a temperatura do sistema fotocatalítico aumenta (WESTERDAL; RIGHTS; COPYRIGHT, 1999).

De modo geral, ao avaliar as três curvas de degradação para a hidroquinona, resorcinol e fenol para os fotocatalisadores NPsTiO₂, 0,5% m/m Fe³⁺/NPsTiO₂, 1% m/m Fe³⁺/NPsTiO₂, 5% m/m Fe³⁺/NPsTiO₂, 10% m/m Fe³⁺/NPsTiO₂ e apenas a luz UV, pode-se concluir:

- a) Aplicando-se somente luz UV, sem o auxílio de um fotocatalisador, não observou-se a degradação completa dos compostos fenólicos.

Conforme exposto nas Tabelas (10, 11 e 12, quando houve exposição de resorcinol e fenol somente a luz UV, não verificou-se degradação superior a 50 % da concentração total dos compostos.

- b) Quando se aplicou somente o fotocatalisador NPsTiO₂ observou-se atividade fotocatalítica, com um percentual de degradação maior que os obtidos utilizando apenas a luz UV. Este fato está relacionado ao TiO₂ apresentar bandas de valência (BV). e bandas de condução (BC). separadas por uma energia bem definida.

A energia de bandgap E_g , quando na presença de luz visível, tem energia igual ou superior a E_g , assim o fotocatalisador tem seus elétrons da BV excitados e promovidos a BC, gerando o par elétron/lacuna (h^+). A lacuna formada é extremamente oxidativa, apresentando um potencial de gerar radicais $\bullet OH$ a partir das moléculas de água adsorvidas na superfície do TiO₂, reduzindo

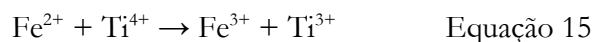
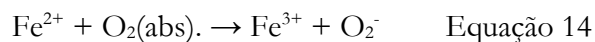
os compostos orgânicos presentes na amostra, hidroquinona, resorcinol e fenol à CO_2 e H_2O . (AGRAWAL, et. al, 2012)

- c) Quando foi utilizado o fotocatalisador 1% m/m $\text{Fe}^{3+}/\text{NPsTiO}_2$ observou-se o maior percentual de degradação dos compostos fenólicos, chegando-se a um percentual de degradação de 95,6%, 93,3% e 96,8% para a hidroquinona, resorcinol e fenol, respectivamente.

Este alto potencial de degradação do fotocatalisador 1% m/m $\text{Fe}^{3+}/\text{NPsTiO}_2$ está associado a rápida regeneração do par elétron/lacuna, pois quando ocorre a promoção do elétron da BV para a BC, o elétron foto gerado tende a retornar ao seu estado original na BV.

Quando o TiO_2 é dopado com íons metálicos como ferro, nesse caso, 1% de íons ferro, inicia-se um ciclo onde o oxigênio dissolvido oxida o ferro, formando a espécie $\text{O}_2^{\bullet-}$, que com o auxílio de H^+ presente na solução, formam HO^{\bullet} . Por sua vez, os elétrons foto gerados ao invés de retornar rapidamente a BV dos fotocatalisadores, reduzem o metal, deixando disponível por mais tempo a lacuna gerada na BC (VIRKUTYTE; VARMA, 2010).

O ciclo reacional que envolve o sistema fotocatalítico do fotocatalisador NPsTiO_2 dopado com 1% m/m Fe^{3+} pode ser descrito de acordo com as Equações 12, 13, 14, 15 e 16 (MORADI et al., 2016).



- d) Quando se utilizou os fotocatalisadores 5% m/m $\text{Fe}^{3+}/\text{NPsTiO}_2$, 10% m/m $\text{Fe}^{3+}/\text{NPsTiO}_2$ observou-se a menor atividade fotocatalítica para todos os analitos estudados. O resultado obtido neste caso, pode ser comparado com o percentual de degradação obtido quando utilizou-se somente luz UV. Este resultado indica que a dopagem com 5% e 10% de ferro inativou o fotocatalisador, por isso não foi possível observar atividade fotocatalítica para os materiais dopados com maiores concentrações de ferro.

Segundo relatos da literatura, a solubilidade de ferro em TiO_2 é de 1% m/m, assim, com o aumento do nível de modificação do ferro e à limitação da solubilidade do TiO_2 , um aumento da concentração de íons de ferro impossibilita a difusão na estrutura do TiO_2 , causando aglomeração na superfície do TiO_2 e conseqüente formação de Fe_2O_3 . A formação de aglomerados de Fe_2O_3 causa a redução dos centros ativos catalíticos, e diminuição da atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores (LI; YUE; KUTAL, 2003).

TiO₂ NANOPATÍCULADO DOPADO COM Fe³⁺, Cu²⁺, NPS Fe₃O₄ E Fe³⁺/Cu²⁺ APLICADO NA DEGRADAÇÃO DE FENÓIS

A utilização dos fotocatalisadores 0,5% m/m Fe³⁺/NPsTiO₂ demonstrou um aumento da atividade fotocatalítica primeiros 15 minutos, porém após este período a atividade do fotocatalisador se equiparou estatisticamente (teste t, 95% de confiança). a atividade do fotocatalisador NPsTiO₂, observando-se diminuição da atividade quando comparado ao fotocatalisador 1% m/m Fe³⁺/NPsTiO₂. MORADI et al., 2016 observou resultados similares aos obtidos neste trabalho, onde comparando-se diversas concentrações de TiO₂ dopados com íons ferro, o que apresentou melhor atividade fotocatalítica foi o material com 1% m/m de Fe³⁺.

Tabela 10. Relação tempo/fotocatalisador no percentual de degradação da hidroquinona

Fotocatalisador/ Tempo (min)	Luz	% degradação Hidroquinona							
		TiO ₂	0,5% Fe ³⁺ /TiO ₂	1% Fe ³⁺ /TiO ₂	5% Fe ³⁺ /TiO ₂	10% Fe ³⁺ /TiO ₂	1% Cu ²⁺ /Fe ³⁺ /TiO ₂	1% Cu ²⁺ /TiO ₂	1% NPsFe/TiO ₂
0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
15	82,0	72,0	58,7	65,0	63,0	95,2	55,0	58,1	61,4
60	52,5	45,4	30,3	20,3	49,7	61,1	30,2	17,7	26,1
120	34,9	24,3	15,7	12,5	18,0	40,5	6,6	3,3	19,8
180	26,5	15,1	11,1	4,5	17,9	30,2	3,3	2,3	14,9

Tendo em vista a relação de melhor atividade fotocatalítica das NPsTiO₂ dopados com 1% m/m Fe³⁺, foi estudado o efeito de outras espécies dopadas a 1% m/m nas NPsTiO₂, como, Cu²⁺, Cu²⁺/Fe³⁺ (bimetálica). e NPs Fe₃O₄.

Nas Tabelas 10, 11 e 12 pode-se observar o percentual de degradação para todos os fotocatalisadores estudados: padrões hidroquinona, resorcinol e fenol respectivamente.

Tabela 11. Relação tempo/fotocatalisador no percentual de degradação da resorcinol

Fotocatalisador/ Tempo (min)	Luz	% degradação Resorcinol							
		TiO ₂	0,5% Fe ³⁺ /TiO ₂	1% Fe ³⁺ /TiO ₂	5% Fe ³⁺ /TiO ₂	10% Fe ³⁺ /TiO ₂	1% Cu ²⁺ /Fe ³⁺ /TiO ₂	1% Cu ²⁺ /TiO ₂	1% NPsFe/TiO ₂
0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
15	95,7	86,8	70,8	90,5	85,8	95,2	73,8	66,2	65,8
60	92,4	74,7	65,9	46,5	75,8	91,4	54,1	60,2	57,5
120	75,0	55,4	55,9	20,9	58,4	81,0	41,6	10,7	51,0
180	67,0	53,8	53,0	6,7	57,8	72,0	34,8	0,1	49,3

Tabela 12. Relação tempo/fotocatalisador no percentual de degradação do fenol

Fotocatalisador/ Tempo (min)	Luz	% degradação Fenol							
		TiO ₂	0,5% Fe ³⁺ /TiO ₂	1% Fe ³⁺ /TiO ₂	5% Fe ³⁺ /TiO ₂	10% Fe ³⁺ /TiO ₂	1% Cu ²⁺ /Fe ³⁺ /TiO ₂	1% Cu ²⁺ /TiO ₂	1% NPsFe/TiO ₂
0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
15	93,5	92,6	79,4	86,7	77,5	98,5	70,0	87,5	87,7
60	81,4	79,8	70,0	40,0	57,2	83,9	45,4	78,7	50,8
120	63,2	55,2	59,9	28,0	56,9	67,8	38,0	10,3	44,7
180	57,7	47,8	56,1	3,2	55,0	59,8	32,5	0,1	42,6

Os gráficos obtidos da degradação da hidroquinona, resorcinol e fenol, utilizando-se os fotocatalisadores NPsTiO₂, 1% m/m Fe³⁺/NPsTiO₂, 1% m/m Cu²⁺/NPsTiO₂, 1% m/m Cu²⁺/Fe³⁺/NPsTiO₂, 1% m/m NPsFe₃O₄/NPsTiO₂ e apenas a luz UV, estão demonstrados nas Figuras 30, 31 e 32.

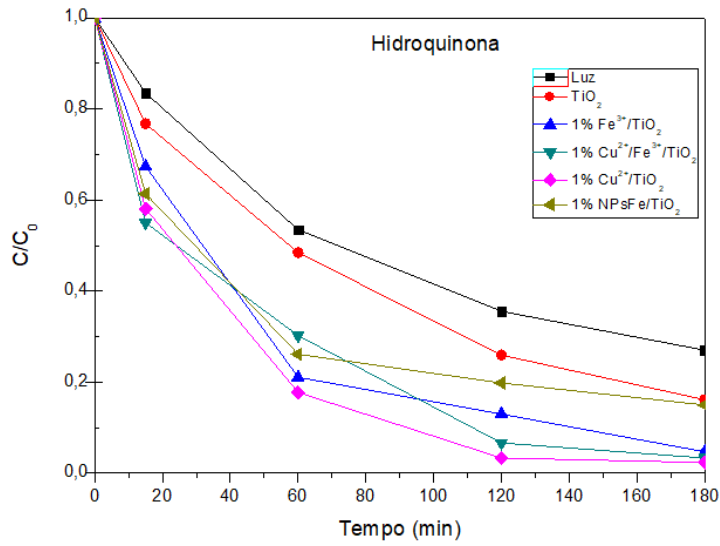


Figura 30. Gráfico da concentração C/C_0 em função do tempo para a degradação da hidroquinona.

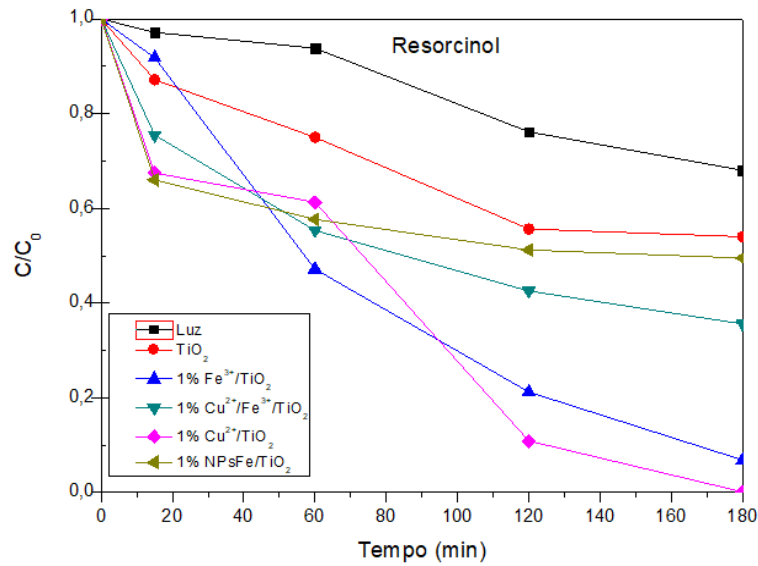


Figura 31. Gráfico da concentração C/C_0 em função do tempo para a degradação da resorcinol

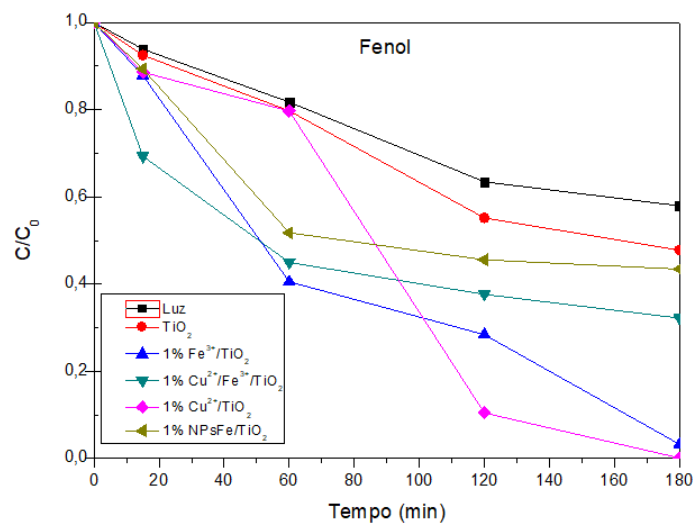


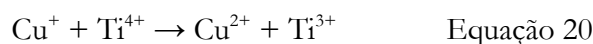
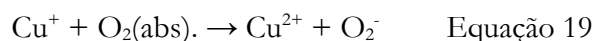
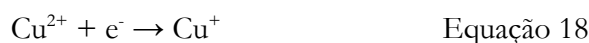
Figura 32. Gráfico da concentração C/C_0 em função do tempo para a degradação do fenol.

Com base nos gráficos obtidos da degradação dos compostos, hidroquinona, resorcinol e fenol utilizando-se os fotocatalisadores 1% m/m Fe³⁺/NPsTiO₂, 1% m/m Cu²⁺/NPsTiO₂, 1% m/m Cu²⁺/Fe³⁺/NPsTiO₂, 1% m/m NPsFe₃O₄/NPsTiO₂ podemos concluir que:

a) Quando utilizou-se o fotocatalisador 1% m/m Cu²⁺/NPsTiO₂ observou-se a maior atividade fotocatalítica, dentre todos os fotocatalisadores estudados, obtendo-se degradações de 97,7%, 99,9% e 99,9% para os analitos hidroquinona, resorcinol e fenol respectivamente.

Os altos valores de degradação obtidos podem ser justificados por dois motivos. Primeiramente, devido ao potencial de oxidação da espécie Fe³⁺ ser de -0,77 e o da espécie Cu²⁺ de -0,15, deste modo a espécie Cu²⁺ apresenta maior tendência a ser oxidado pelo oxigênio dissolvido, iniciando assim o ciclo de fotocatalise, ocorrendo maior recombinação entre o elétron foto gerado e íons Cu²⁺, deixando a lacuna na BV mais tempo disponível para a geração de radicais •OH (SKOOG et al., 2006).

Nas equações 17, 18, 19, 20 e 21 está descrito o ciclo reacional que envolve o sistema fotocatalítico do fotocatalisador NPsTiO₂ dopado com 1% m/m Cu²⁺.



Outro motivo para o melhor resultado apresentado pelo fotocatalisador 1% m/m Cu²⁺/NPsTiO₂ pode ser justificado através dos resultados obtidos pelas análises de DRX. Para este fotocatalisador obteve-se uma composição das fases anatase e rutilo de 55% e 45% respectivamente, enquanto que para o fotocatalisador 1% m/m Fe³⁺/NPsTiO₂ a porcentagem de fase rutilo é apenas de 30% sendo que a fase anatase compõe 70% do material.

Segundo relatos expostos na literatura, a presença de mistura de fases tende a favorecer a atividade fotocatalítica do TiO₂, pois minimiza a recombinação de cargas foto geradas. Por exemplo, no caso de misturas de fases como anatase-broquita, o aumento da atividade fotocatalítica ocorre porque o potencial catódico da fase broquita é mais negativo do que a fase anatase, com isso é mais favorável a transferência interfacial dos elétrons foto gerados da fase broquita para a fase anatase, como exemplificado na Figura 33, mantendo assim a lacuna disponível por mais tempo (MACHADO, 2006).

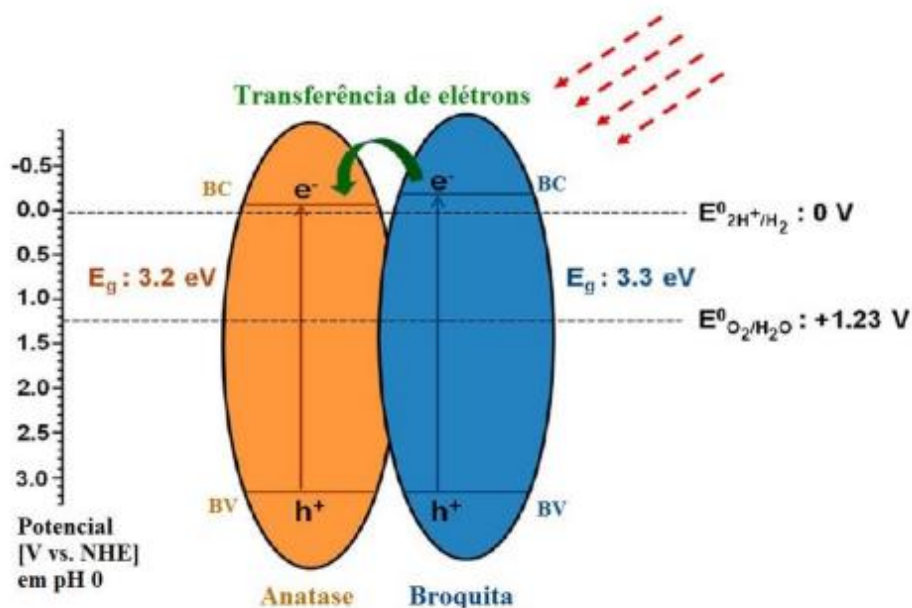


Figura 33. Transferência de elétrons foto gerdos da BC da broquita para a BC da anatase (MACHADO, W., 2006).

Esta teoria pode ser utilizada para a fase anatase e rutilo, porém neste caso o potencial catódico maior é o da fase anatase. Os elétrons foto gerdos da fase anatase seriam favorecidos a serem transferidos a BC da fase rutilo, deixando assim a lacuna da BV da fase anatase mais tempo disponível.

A Figura 34 contém o mecanismo proposto para a transferência de elétrons foto gerdos sob irradiação ultravioleta, da banda de condução da fase anatase para a da fase rutilo.

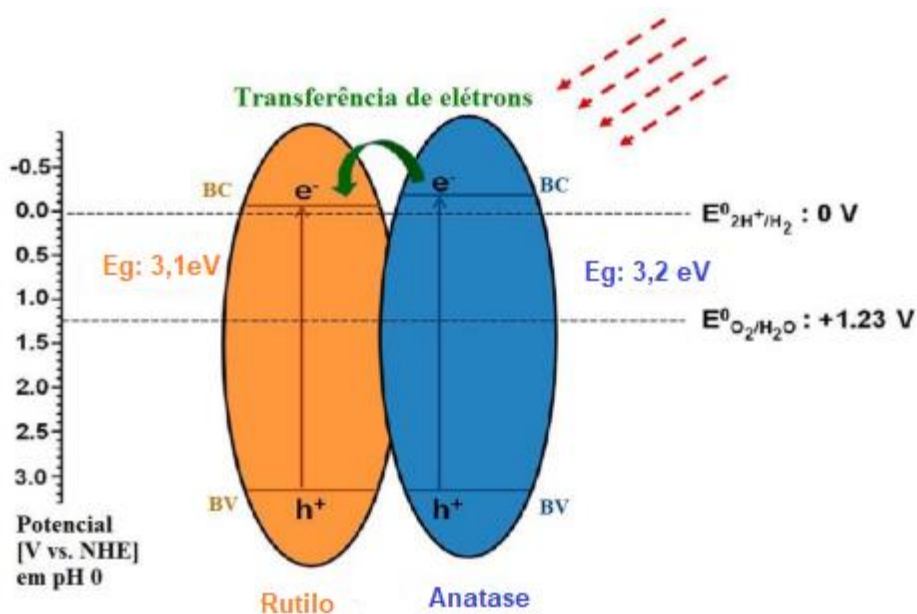


Figura 34. Mecanismo proposto para a transferência de elétrons foto gerdos da BC da fase anatase para a BC da fase rutilo (Adaptado de MACHADO, 2006).

- b) Quando utilizou-se a dopagem com NPsFe₃O₄ não observou-se influência na atividade fotocatalítica das NPsTiO₂, tendo o fotocatalisador 1% m/m NPsFe₃O₄/NPsTiO₂ gerado resultados de fotocatalise equivalentes estatisticamente (teste t, 95% de confiança). aos obtidos pelo fotocatalisador NPsTiO₂.
- c) Quando se utilizou o fotocatalisador 1% m/m Cu²⁺/Fe³⁺/NPsTiO₂ observou-se atividade catalítica, entretanto inferior a atividade observada para os fotocatalisadores 1% m/m Fe³⁺/NPsTiO₂ e 1% m/m Cu²⁺/NPsTiO₂.
- d) Em termos de legislação, como já mencionado anteriormente o CONOMA, com resolução 430 de 2011, este determina que a quantidade máxima de compostos fenóis dispostos em efluentes industriais é de 0,5 ppm. Observando-se a tabela 13, pode-se verificar que o fotocatalisador 1% m/m Cu²⁺/NPsTiO₂ consegue atender a especificação da legislação, apresentando ao final dos 180 minutos de degradação, concentração total de compostos fenólicos inferior a 0,5 ppm.

Tabela 13. Relação concentração final em ppm(µg/ml). os analitos hidroquinona, resorcinol e fenol após 180 minutos de fotocatalise para os fotocatalisadores 1% m/m Cu²⁺/NPsTiO₂ e 1% m/m Fe³⁺/NPsTiO₂.

Fotocatalisador	Hidroquinona (ppm)	Resorcinol (ppm)	Fenol (ppm)
1% m/m Cu ²⁺ /TiO ₂	0,23	0,01	<LQ
1% m/m Fe ³⁺ /TiO ₂	0,45	0,67	0,32

ANÁLISE DOS CROMATOGRAMAS

Observando-se os cromatogramas obtidos das análises das amostras de degradação dos compostos fenólicos pode-se observar que no início da degradação (tempo zero), havia apenas os picos da hidroquinona, resorcinol e fenol na amostra, Figura 35. Após as retiradas das primeiras alíquotas nos tempos 15 e 60 minutos, passou-se a observar um pico referente ao analito catecol, Figura 36.

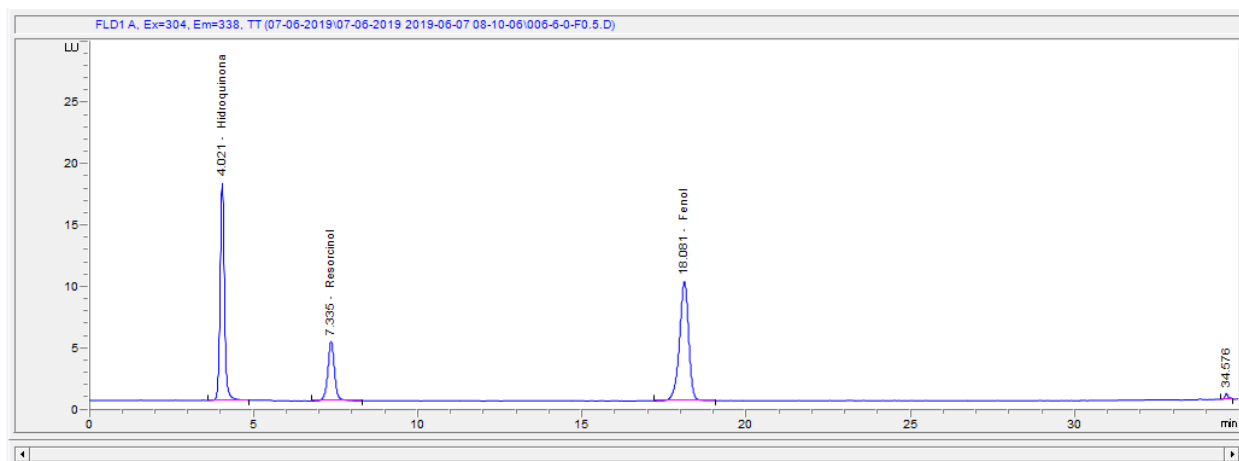


Figura 35. Cromatograma dos compostos fenólicos no tempo de 0 minutos de fotocatalise para o fotocatalisador 1% m/m $\text{Cu}^{2+}/\text{NPsTiO}_2$.

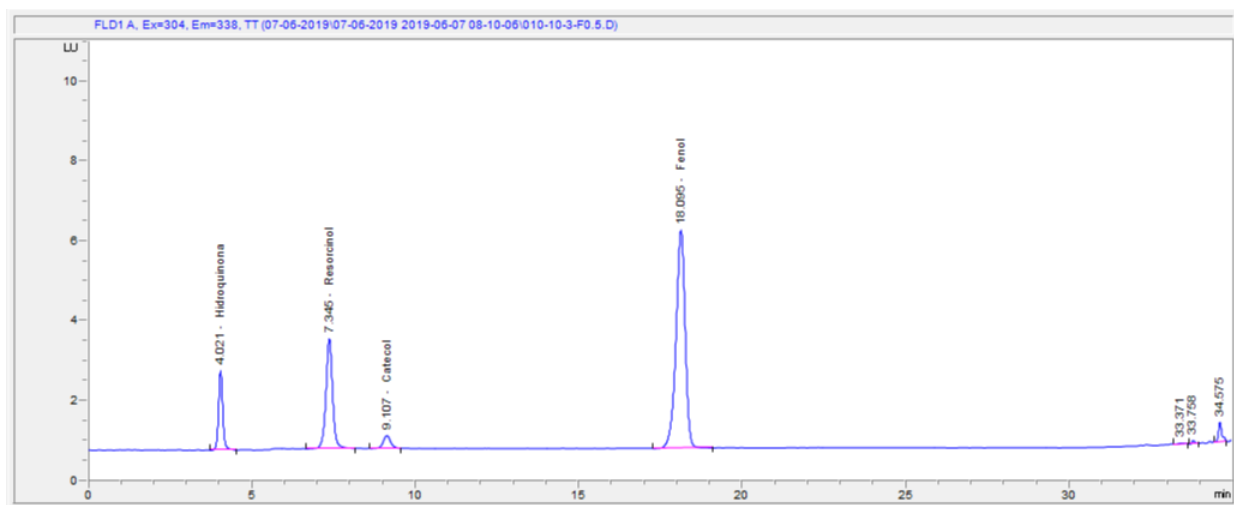


Figura 36. Cromatograma dos compostos fenólicos no tempo de 60 minutos de fotocatalise para o fotocatalisador 1% m/m $\text{Cu}^{2+}/\text{NPsTiO}_2$.

A formação de catecol após um certo tempo do início do processo de fotocatalise nos indica que o anel aromático do fenol sofreu substituições eletrofilicas, sendo oxidado, formando o cátion fenoxônio, que também é oxidado, formando os radicais hidroquinona e catecol, Figura 11, os quais são posteriormente oxidados até a formação de CO_2 e água (FUKUNGA et al., 2013).

Ao avaliarmos o cromatograma no tempo de 180 minutos, Figura 37, podemos observar que o pico de catecol perdeu intensidade, assim como os demais analitos, fenol, hidroquinona e resorcinol, indicando que os analitos foram degradados.

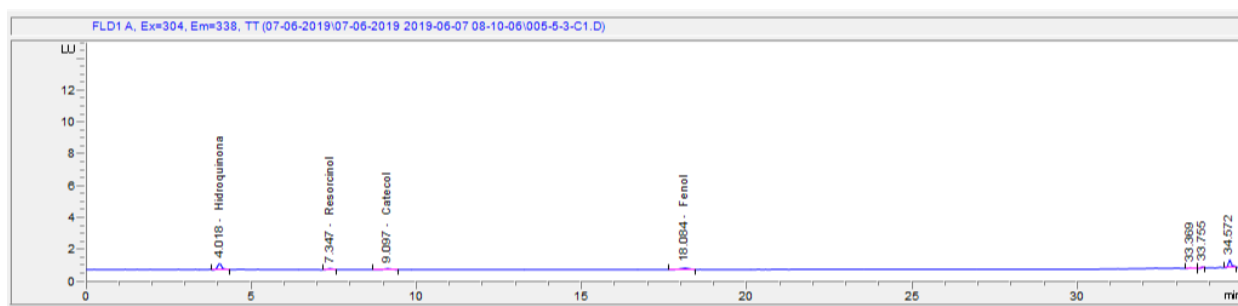


Figura 37. Cromatograma dos compostos fenólicos no tempo de 180 minutos de fotocatalise para o fotocatalisador 1% m/m $\text{Cu}^{2+}/\text{NPsTiO}_2$

Este resultado demonstra que os compostos fenólicos presentes na amostra estão possivelmente seguindo o mecanismo de degradação proposto por Fukunga et al., em 2013, ou seja, sendo oxidados pelos radicais $\bullet\text{OH}$ até a transformação em CO_2 e H_2O .

CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO

Os dados de degradação dos compostos fenólicos obtidos foram analisados cineticamente. Através dos gráficos é possível observar que a degradação do composto hidroquinona, para todos os fotocatalisadores, segue uma lei de velocidade de primeira ordem, Figura 38.

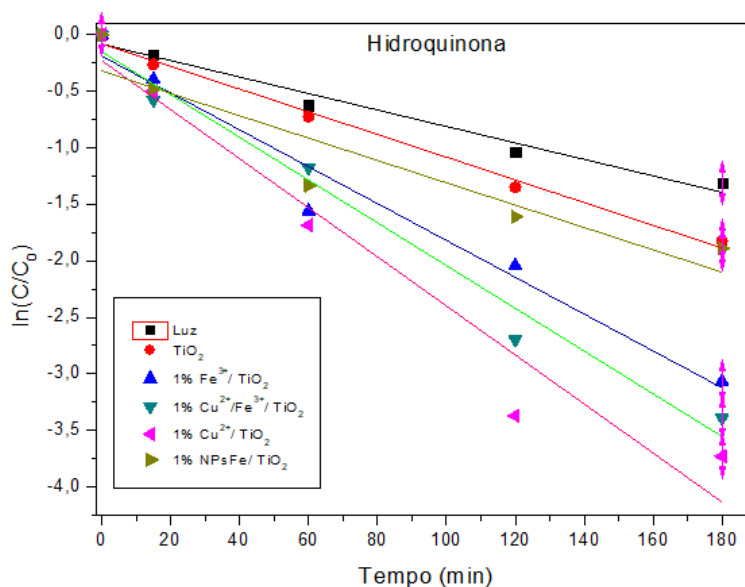


Figura 38. Degradação de hidroquinona expressa por uma equação cinética de 1^o ordem.

Para os analitos resorcinol e fenol observou-se cinética de primeira ordem para todos os fotocatalisadores, exceto para o fotocatalisador 1% m/m Cu²⁺/TiO₂ que apresentou a lei da velocidade de ordem zero. Nas Figuras 39, 40, 41 e 42 pode-se observar os gráficos para as equações cinéticas de primeira ordem e ordem zero para os analitos resorcinol e fenol respectivamente.

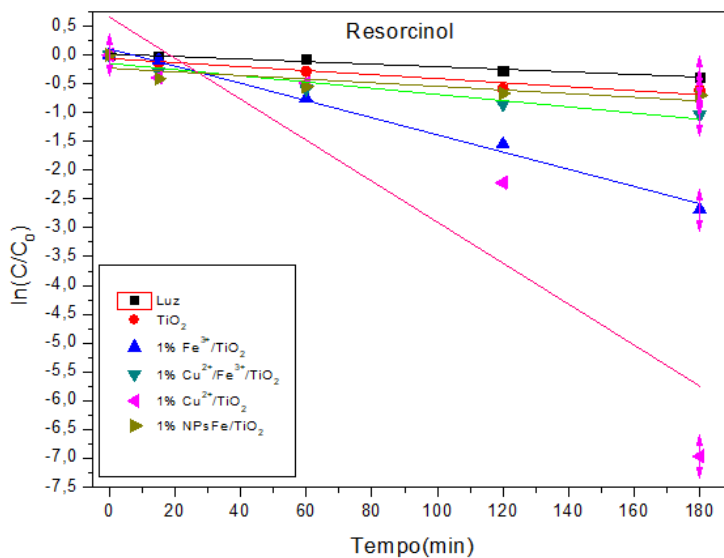


Figura 39. Degradação de hidroquinona expressa por uma equação cinética de 1^o ordem.

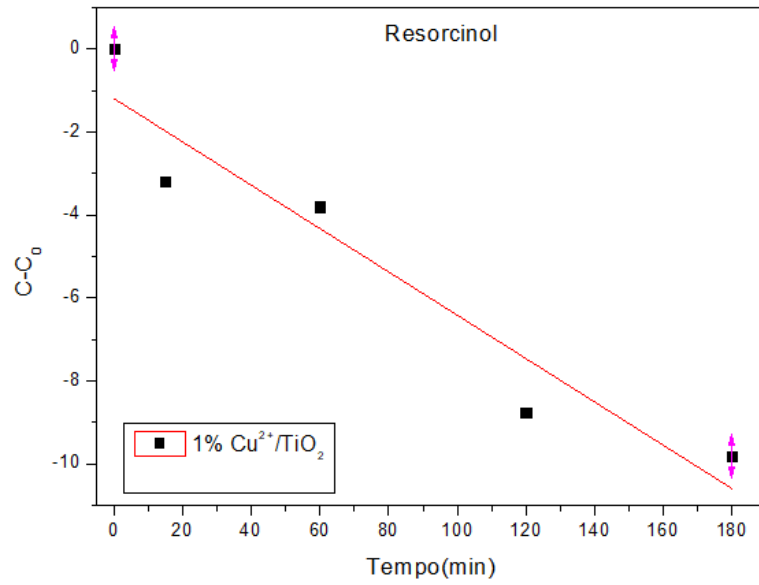


Figura 40. Degradação de hidroquinona expressa por uma equação cinética de 0º ordem

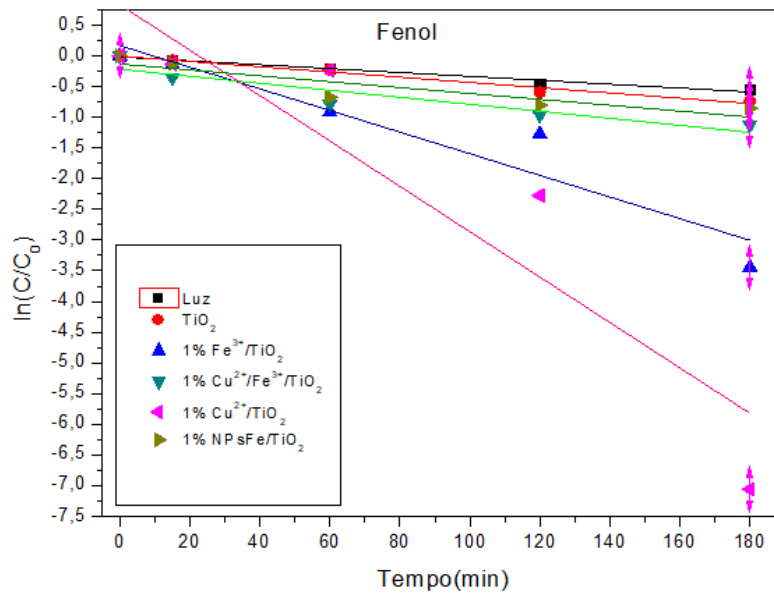


Figura 41. Degradação de fenol expressa por uma equação cinética de 1º ordem.

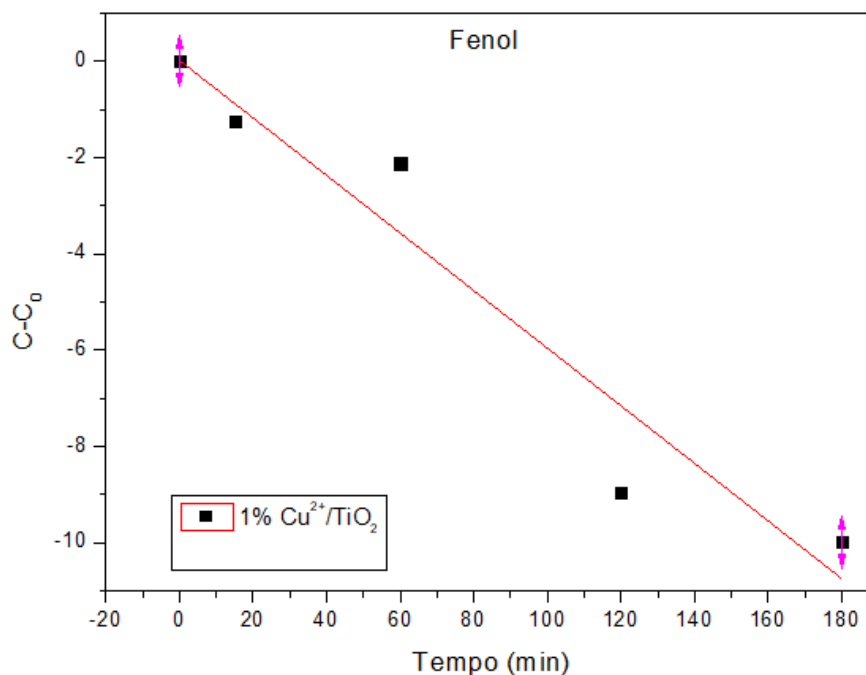


Figura 42. Degradação de fenol expressa por uma equação cinética de 0º ordem.

As equações que melhor descreveram a cinética da reação entre o fotocatalisador e o composto fenólico, foram aquelas em que o R², coeficiente de correlação foi o mais próximo a 1, Equação 22 (MOREIRA et al., 2012). Este parâmetro foi escolhido para avaliação das curvas de degradação para a equação cinética, devido o coeficiente de correlação, medir a fração da variação observada em y, ou seja, quanto mais próximos os pontos estão da linha prevista pela análise dos mínimos quadrados, menores são os resíduos observados para o modelo experimental (SKOOG, 2006).

$$R^2 = 1 - \frac{\text{Soma dos quadrados dos resíduos}}{\text{soma dos quadrados totais}} \quad \text{Equação 22}$$

A Tabela 14 contém os coeficientes de correlação para os compostos fenólicos hidroquinona, resorcinol e fenol para as cinéticas de reação de ordem zero e primeira ordem para os fotocatalisadores NPsTiO₂, 1% m/m Cu²⁺/Fe³⁺/NPsTiO₂, 1% m/m Cu²⁺/NPsTiO₂, 1% m/m /Fe³⁺/NPsTiO₂, 1% m/m NPsFe₃O₄/NPsTiO₂ e somente a luz UV.

Tabela 14. Coeficiente de correlação para as equações cinéticas dos compostos fenólicos

Composto	Hidroquinona		Resorcinol		Fenol	
	Ordem zero	Primeira ordem	Ordem zero	Primeira ordem	Ordem zero	Primeira ordem
Luz	0,902	0,974	0,969	0,968	0,963	0,976
NPsTiO ₂	0,905	0,992	0,904	0,928	0,969	0,980
1% m/m Fe ³⁺ /NPsTiO ₂	0,774	0,967	0,935	0,991	0,768	0,912
1% m/m Cu ²⁺ /Fe/NPsTiO ₂	0,791	0,981	0,841	0,929	0,752	0,857
1% m/m Cu ²⁺ /NPsTiO ₂	0,749	0,955	0,918	0,848	0,929	0,849
1% m/m NPsFe ₃ O ₄ /NPsTiO ₂	0,712	0,868	0,605	0,887	0,771	0,813

Através dos dados expostos na Tabela 14, podemos observar que os melhores coeficientes de correlação para o analito hidroquinona foram os de cinética de primeira ordem. Já para o resorcinol e o fenol para o fotocatalisador 1% m/m $\text{Cu}^{2+}/\text{NPsTiO}_2$ a equação de ordem zero apresentou um R^2 de 0,918 e 0,929 respectivamente, valores maiores que os obtidos pela equação de primeira ordem, que demonstraram valores de R^2 em torno de 0,84. Os demais fotocatalisadores aplicados para estes dois analitos apresentaram o R^2 mais próximo a 1 para a equação de primeira ordem.

Khraisheh et al., em 2012 verificaram que a decomposição fotocatalítica do fenol segue a cinética da reação de ordem pseudo zero para o TiO_2 dopado com íons cobre. Além disso, Khraisheh também verificou que o TiO_2 dopado com íons cobre apresenta maior porcentagem de degradação quando comparado ao TiO_2 dopado com íons Fe e Mn 1% m/m.

Nahar et al., em 2006 relataram que a degradação do fenol seguiu a cinética de primeira ordem com a utilização do fotocatalisador TiO_2 dopado com íons Fe^{3+} . Ainda nesse trabalho, Nahar ressalta que a dopagem do TiO_2 com íons Fe^{3+} promove um aumento na atividade fotocatalítica na degradação do fenol quando comparado ao TiO_2 puro, este resultado é devido a recombinação de cargas Fe^{3+} e o par e^-/h^+ do TiO_2 .

DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓIS NA MATRIZ CONCENTRADA DE TABACO

A degradação dos compostos fenólicos hidroquinona, resorcinol e fenol também foi realizada em uma matriz altamente complexa, uma matriz de tabaco, contendo além dos compostos fenólicos, alcalóides, nitrosaminas específicas (TSNAs), metais, metalóides, acetonas, resíduos de pesticidas, umectantes, benzo[a]pireno (B[a]P), radionuclídeos e alfatoxinas, benzeno, naftaleno, piridina, entre outros compostos (KAUR et al., 2019).

O resíduo gerado por um laboratório industrial sem nenhum pré-tratamento foi passado pelo processo de fotocatalise utilizando-se os dois fotocatalisadores que apresentaram melhor atividade fotocatalítica, o 1% m/m $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ e o 1% m/m $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$.

Como pode ser observado na Tabela 15 a degradação máxima obtida neste sistema foi para os compostos degradados na presença do fotocatalisador 1% m/m $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$, sendo os valores de degradação 35,995, 63,920, 56,699% para a hidroquinona, resorcinol e fenol respectivamente.

Estes percentuais mais baixos de degradação, quando comparados aos compostos padrões, podem ser explicados pela alta complexidade da matriz de tabaco que é composta por mais de 4700 compostos orgânicos e inorgânicos (Anvisa, 2019). A complexidade da matriz de tabaco e o fato de ser sido utilizado um efluente sem pré-tratamento, pode ter gerado uma concorrência pelos radicais $\bullet\text{OH}$ que provavelmente atuaram como agentes oxidantes de outras espécies orgânicas existentes na matriz (AGULLÓ-BARCELÓ et al., 2013).

TiO₂ NANOPATÍCULADO DOPADO COM Fe³⁺, Cu²⁺, NPS Fe₃O₄ E Fe³⁺/Cu²⁺ APLICADO NA DEGRADAÇÃO DE FENÓIS

Tabela 15. Degradação de compostos fenólicos na matriz de tabaco.

	Fotocatalisador 1% <i>m/m</i> Cu ²⁺ /TiO ₂			Fotocatalisador 1% <i>m/m</i> Fe ³⁺ /TiO ₂		
	Hidroquinona	Resorcinol	Fenol	Hidroquinona	Resorcinol	Fenol
0	100	100	100	100	100	100
15	84,377	92,763	93,057	89,006	92,912	88,182
60	64,602	83,992	79,696	62,927	83,332	67,057
120	68,251	74,881	71,232	39,566	65,706	60,207
180	35,995	63,920	56,699	32,537	67,281	62,221

CONCLUSÕES

Através dos resultados observados no desenvolvimento deste trabalho pode-se concluir que a síntese de nanopartículas de TiO_2 dopadas com diferentes concentrações %m/m de Fe^{3+} , Cu^{2+} , NPs Fe_3O_4 e $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ pelo método sol-gel demonstrou ser um método simples e eficiente para a obtenção de fotocatalisadores ativos.

Os diferentes fotocatalisadores sintetizados foram avaliados na degradação dos compostos fenólicos hidroquinona, resorcinol e fenol utilizando-se um fotoreator desenvolvido artesanalmente.

O sistema fotocatalítico (fotoreator), utilizado no desenvolvimento deste trabalho foi desenvolvido utilizando-se uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão de 150 W, da qual foi removido o bulbo. Os resultados obtidos na fotocatalise evidenciaram que o fotocatalisador que apresentou melhor atividade fotocatalítica na degradação de compostos fenólicos foi o 1% m/m $\text{Cu}^{2+}/\text{NPsTiO}_2$, o qual degradou os analitos hidroquinona, resorcinol e fenol há concentrações inferiores aos estipulados pela legislação, CONAMA portaria 430, com limites inferiores a 0,5 ppm de fenóis totais.

Foram utilizados para a avaliação da eficiência dos fotocatalisadores sintetizados padrões dos compostos fenólicos, hidroquinona, resorcinol e fenol e uma amostra real de uma matriz de tabaco provinda do resíduo de um laboratório industrial obtendo-se resultados satisfatórios em todos os estudos propostos para os fotocatalisadores 1% m/m $\text{Cu}^{2+}/\text{NPsTiO}_2$ e 1% m/m $\text{Fe}^{3+}/\text{NPsTiO}_2$.

Os fotocatalisadores preparados 1% m/m $\text{Cu}^{2+}/\text{NPsTiO}_2$ e 1% m/m $\text{Fe}^{3+}/\text{NPsTiO}_2$ (que demonstraram melhor eficiência fotocatalítica), e o fotocatalisador NPsTiO_2 foram analisados pelas técnicas de FTIR, MET, MEV, EDS, BET e DRX.

Através da análise de FTIR foi possível identificar a presença de bandas características à formação das ligações $\nu_{\text{Ti-O}}$ e $\delta_{\text{Ti-O-Ti}}$ nos fotocatalisadores NPs TiO_2 , 1% m/m $\text{Cu}^{2+}/\text{NPsTiO}_2$ e 1% m/m $\text{Fe}^{3+}/\text{NPsTiO}_2$, o que caracterizou a formação do composto TiO_2 .

As imagens obtidas por MEV evidenciaram uma superfície compacta para as NPs TiO_2 , enquanto para os materiais 1% m/m $\text{Cu}^{2+}/\text{NPsTiO}_2$ e 1% m/m $\text{Fe}^{3+}/\text{NPsTiO}_2$ foi observada uma superfície porosa. A análise de EDS confirmou a presença de Ti e O em todas as amostras, assim como a presença de Cu e Fe em concentração de 0,69% para o Cu e 0,85 para o Fe, para os fotocatalisadores 1% m/m $\text{Cu}^{2+}/\text{NPsTiO}_2$ e 1% m/m $\text{Fe}^{3+}/\text{NPsTiO}_2$ respectivamente.

Os resultados obtidos através das análises de MET para as NPs TiO_2 puras e dopadas com Fe^{3+} e Cu^{2+} evidenciaram um diâmetro médio de partícula de 22 nm, de forma esférica e aglomeradas devido ao diâmetro das partículas que constituem o fino pó dos materiais.

A análise de DRX confirmou a presença das fases binárias anatase e rutilo nos fotocatalisadores sintetizados. A fase anatase exibiu ser majoritária nos três fotocatalisadores analisados. Entretanto o

fotocatalisador 1%*m/m* Cu²⁺/NPsTiO₂ apresentou a maior proporção da fase rutilo quando comparado aos fotocatalisadores NPs TiO₂ e 1%*m/m* Fe³⁺/NPsTiO₂.

A técnica de BET forneceu resultados quanto a área superficial, assim, como o diâmetro do poro dos fotocatalisadores. Os materiais sintetizados são considerados materiais mesoporos, pois apresentaram diâmetro de poro de 12,55 nm a 16,23 nm. Além do tamanho do poro também observou-se que os valores de área superficial dos fotocatalisadores, 55,02m²/g 1%*m/m*Cu²⁺/NPsTiO₂, 63,61 m²/g 1%*m/m* Fe³⁺/NPsTiO₂ e 58,92 m²/g NPsTiO₂ estão de acordo com os relatados na literatura para a síntese de NPsTiO₂ pelo método sol-gel.

Avaliando a cinética de degradação fotocatalisadores observou-se que para o analito hidroquinona, todos os fotocatalisadores avaliados apresentaram cinética de primeira ordem. Já para os analitos resorcinol e fenol a cinética apresentada foi de primeira ordem para todos os fotocatalisadores, exceto para o fotocatalisador 1%*m/m*Cu²⁺/TiO₂ que apresentou a lei da velocidade de ordem zero.

O acompanhamento dos cromatogramas de HPLC-FLD exibiu a formação de catecol após um certo tempo do início do processo de fotocatalise, indicando que o anel aromático do fenol sofreu substituições eletrofílicas, sendo oxidado, formando o cátion fenoxônio, que também é oxidado, formando os radicais hidroquinona e catecol, os quais são posteriormente oxidados até a formação de CO₂ e água, mecanismo este já relatado na literatura. A dopagem do fotocatalisador NPsTiO₂, com precursores metálicos, melhorou a eficiência fotocatalítica do TiO₂ quando em concentrações de 1%*m/m*/NPs TiO₂ devido a diminuição da recombinação do par elétron/lacuna na BV do semicondutor. Quanto a eficiência fotocatalítica dos fotocatalisadores sintetizados o fotocatalisador 1%*m/m*Cu²⁺/NPsTiO₂ demonstrou maior atividade fotocatalítica perante os demais materiais sintetizados devido ao potencial de oxidação do cobre ser maior que o do ferro, bem como a proporção maior da fase rutilo juntamente com a fase anatase, onde os elétrons fotogerados da fase anatase seriam favorecidos a serem transferidos a BC da fase rutilo, deixando assim a lacuna da BV da fase anatase mais tempo disponível. Com base nos resultados expostos, podemos concluir que o método proposto de desenvolvimento de um fotoreator utilizando-se os fotocatalisadores sintetizados pelo método sol-gel exibiu resultados eficientes e promissores na degradação de compostos fenólicos, assim como em uma matriz real (efluente de tabaco). atingindo-se nos melhores resultados de degradações acima de 95% para os compostos hidroquinona, resorcinol e fenol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGULLÓ-BARCELÓ, M. et al. Solar Advanced Oxidation Processes as disinfection tertiary treatments for real wastewater: Implications for water reclamation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 136–137, p. 341–350, 2013.
- AMAZONIA, S.; ANTON, L. D. B.; BRAGA, N. D. A. Nanopartículas de TiO₂: síntese pelo método sol-gel e técnicas de caracterização. p. 36–59, 2015.
- ANALÍTICOS, M. Coordenação Geral de Acreditação ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS. p. 31, 2018.
- ANWAR, D. I.; MULYADI, D. Synthesis of Fe-TiO₂ Composite as a Photocatalyst for Degradation of Methylene Blue. *Procedia Chemistry*, v. 17, p. 49–54, 2015.
- BACCARO, A. L. B. Fotocatálise mediada por TiO₂ no estado nanoparticulado: Revisão da reatividade pelo conceito de Trapas. v. 42, n. 3, p. 329–345, 2019.
- BRAGA, A. L. et al. Catálise assimétrica no Brasil: Desenvolvimento e potencialidades para o avanço da indústria química Brasileira. *Química Nova*, v. 36, n. 10, p. 1591–1599, 2013.
- BRAGA, A. N. S. et al. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. *Química Nova*. v. 2, p. 60–73, 2014.
- BRITTO, J. M.; RANGEL, M. D. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. *Química Nova*, v. 31, n. 1, p. 114–122, 2008.
- CHAO, J. et al. Visible-light-driven photocatalytic properties and electronic structures of nickel sulfide nano flowers. v. 43, p. 59–62, 2015.
- CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Condições e padrões de lançamento de efluentes. Resolução nº 430, 2011.
- CUNHA, F. S.; AGUIAR, A. P. DE. Aquosos Methods for the Removal of Phenolic Derivatives from Aqueous Effluents. *Revista virtual de Química*. v. 6, n. 4, p. 844–865, 2014.
- DA SILVA, W. L.; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopado com metais. *Química Nova*, 2013.
- DAI, C. et al. Hollow zeolite-encapsulated Fe-Cu bimetallic catalysts for phenol degradation. *Catalysis Today*, v. 297, p. 335–343, 2017.
- DEDAVID, B. A. Microscopia eletrônica de varredura. EDIPUCRS, 2007.
- DEWIL, R. et al. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management*, v. 195, p. 93–99, 2017.
- DÍAZ, O. G. et al. *Applied Catalysis B: Environmental Detoxification of waters contaminated with phenol, formaldehyde and phenol – formaldehyde mixtures using a combination of biological treatments and advanced oxidation techniques*. v. 163, p. 63–73, 2015.

- ESHAGHI, A. et al. Photocatalytic properties of TiO₂ sol – gel modified nanocomposite films. v. 37, p. 327–331, 2011.
- FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 1, n. 1, p. 1–21, 2000.
- GEORGE, S. et al. Role of Fe doping in tuning the band gap of TiO₂ for the photo-oxidation-induced cytotoxicity paradigm. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 29, p. 11270–11278, 2011.
- GUERRA, R. Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. *Chemosphere*, v. 44, n. 8, p. 1737–1747, 2001.
- GUZZINATI, G. et al. Recent advances in transmission electron microscopy for materials science at the EMAT lab of the university of antwerp. *Materials*, v. 11, n. 8, 2018.
- HAQUE, F. Z.; NANDANWAR, R.; SINGH, P. Optik Evaluating photodegradation properties of anatase and rutile TiO₂ nanoparticles for organic compounds. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, v. 128, p. 191–200, 2017.
- HENCH, L. L.; WEST, J. O. N. K. *The Sol-Gel Process*. p. 33–72, 1990.
- Hewer, T. L. R. Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos. *Dissertação (Mestrado em Química)*. - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- IBHADON, A.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*, v. 3, n. 1, p. 189–218, 2013.
- IKEHATA, K.; JODEIRI NAGHASHKAR, N.; GAMAL EL-DIN, M. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review. *Ozone: Science and Engineering*, v. 28, n. 6, p. 353–414, 2006.
- INOJOSA-REYES, M. et al. Hydrogen production by tailoring the brookite and Cu₂O ratio of sol-gel Cu-TiO₂ photocatalysts. *Chemosphere*, v. 184, p. 992–1002, 2017.
- ISSUE, T. *Physical Chemistry Chemical Physics*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 10, n. 14, p. 1–4, 2008.
- KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 219, p. 189–207, 2018.
- KAUR, J. et al. SLTChemDB: A database of chemical compounds present in Smokeless tobacco products. *Scientific Reports*, v. 9, n. 1, p. 1–8, 2019.
- KHRAISHEH, M. et al. Phenol degradation by powdered metal ion modified titanium dioxide photocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, v. 213, p. 125–134, 2012.

- KITYAKARN, S. et al. Ce-doped nanoparticles of TiO₂: Rutile-to-brookite phase transition and evolution of Ce local-structure studied with XRD and XANES. v. 139, p. 543–549, 2013.
- KOCHUVEEDU, S. T.; JANG, Y. H.; KIM, D. H. A study on the mechanism for the interaction of light with noble metal-metal oxide semiconductor nanostructures for various photophysical applications. *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 21, p. 8467–8493, 2013.
- LAPHAM, D. P.; LAPHAM, J. L. Gas adsorption on commercial magnesium stearate: Effects of degassing conditions on nitrogen BET surface area and isotherm characteristics. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 530, n. 1–2, p. 364–376, 2017.
- LEOFANTI, G. et al. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998.
- LI, S. et al. Comparison of TiO₂ nanoparticle and graphene-TiO₂ nanoparticle composite phototoxicity to *Daphnia magna* and *Oryzias latipes*. *Chemosphere*, v. 112, p. 62–69, 2014.
- LI, X.; YUE, P. L.; KUTAL, C. Synthesis and photocatalytic oxidation properties of iron doped titanium dioxide nanosemiconductor particles. *New Journal of Chemistry*, v. 27, n. 8, p. 1264–1269, 2003.
- LING, H. et al. Photocatalytic degradation of phenol in water on as-prepared and surface modified TiO₂ nanoparticles. *Catalysis Today*, v. 258, p. 96–102, 2015.
- LOOS, G. et al. Separation and Purification Technology Electrochemical oxidation of key pharmaceuticals using a boron doped diamond electrode. v. 195, n. December 2017, p. 184–191, 2018.
- LU, H. et al. Aging and behavior of functional TiO₂ nanoparticles in aqueous environment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 325, p. 113–119, 2017.
- MANERA, M. G. et al. Sensors and Actuators B: Chemical Enhancement of the optically activated NO₂ gas sensing response of brookite TiO₂ nanorods / nanoparticles thin films deposited by matrix-assisted pulsed-laser evaporation. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, v. 161, n. 1, p. 869–879, 2012.
- MANZO, A. et al. Crystalline structure, surface chemistry and catalytic properties of Fe³⁺ doped TiO₂ sol-gel catalysts for photooxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. v. 214, 2018.
- MILENE ANGELO, P.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos – Uma breve revisão. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, v. 66, n. 1, p. 1–9, 2007.
- MORADI, H. et al. Fabrication of Fe-doped TiO₂ nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under visible light irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 32, p. 314–319, 2016.
- MOREIRA, J. et al. A unified kinetic model for phenol photocatalytic degradation over TiO₂ photocatalysts. *Chemical Engineering Science*, v. 78, p. 186–203, 2012.
- NAHAR, M. S.; HASEGAWA, K.; KAGAYA, S. Photocatalytic degradation of phenol by visible light-responsive iron-doped TiO₂ and spontaneous sedimentation of the TiO₂ particles. *Chemosphere*, v. 65, n. 11, p. 1976–1982, 2006.

- NAMANE, A. et al. Evaluation of Biological Treatments for the Adsorption of Phenol from. v. 1, n. 1, p. 521–532, 2012.
- NASRALLA, N. et al. Structural and spectroscopic study of Fe-doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method. *Scientia Iranica*, v. 20, n. 3, p. 1018–1022, 2013.
- NOGUEIRA, R. F. P. et al. Revisão. v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.
- RIZZO, L. et al. Disinfection of urban wastewater by solar driven and UV lamp - TiO₂ photocatalysis: Effect on a multi drug resistant Escherichia coli strain. *Water Research*, v. 53, n. 0, p. 145–152, 2014.
- RODRIGUES, A. Apontamentos RAIOS X : [s.l: s.n.].
- SANTOS, L. M. DOS. Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2017.
- SECK, E. I.; MELIÁN, E. P. Comparative study of nanocrystalline titanium dioxide obtained through sol – gel and sol – gel – hydrothermal synthesis. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 400, p. 31–40, 2013.
- SERWICKA, E. M. Surface area and porosity, X-ray diffraction and chemical analyses. *Catalysis Today*, v. 56, n. 4, p. 335–346, 2000.
- SILVA, A. M. T. et al. Sonophotocatalytic/H₂O₂ degradation of phenolic compounds in agro-industrial effluents. *Catalysis Today*, v. 124, n. 3–4, p. 232–239, 2007.
- SILVA, R. B. et al. Do isolamento à síntese da convolutamidina A. *Química Nova*, v. 31, n. 4, p. 924–929, 2008.
- SILVA, V.T. Influência da dopagem com Cu²⁺ no TiO₂ em suas propriedades fotocatalíticas. Dissertação (Mestrado em Química). - Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2017.
- SKOOG, D. A. et al., *Fundamentos de Química Analítica*. 8ª edição. Norte-Americana: Thomson Learning Ltda, 2006.
- SOLOMONS, T. W. Graham; Fryhle, Craig B. *Química Orgânica*, vol. 2. 9 ed. LTC, 2009.
- SUN, Q. et al. Effect of surface Fe₂O₃ clusters on the photocatalytic activity of TiO₂ for phenol degradation in water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 229–230, p. 224–232, 2012a.
- SUN, S. et al. Photocatalytic degradation of gaseous toluene on Fe-TiO₂ under visible light irradiation: A study on the structure, activity and deactivation mechanism. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 12, p. 5031–5037, 2012b.
- SUWANCHAWALIT, C.; WONGNAWA, S.; Á, D. Á. C. Triblock copolymer-templated synthesis of porous TiO₂ and its photocatalytic activity. p. 2895–2906, 2010.
- TABASIDEH, S. et al. Sonophotocatalytic degradation of diazinon in aqueous solution using iron-doped TiO₂ nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, v. 189, n. April, p. 186–192, 2017.

- THOMAS, P. J.; STANSFIELD, G. L.; VANITHA, P. V. Nanoparticles. p. 505–518, 2011.
- TOMA, H. E. Nanotecnologia Molecular – Materiais e Dispositivos. 2016.
- TONG, T. et al. Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 155, n. 3, p. 572–579, 2008.
- VIRKUTYTE, J.; VARMA, R. S. Fabrication and visible light photocatalytic activity of a novel Ag/TiO₂-xNx nanocatalyst. *New Journal of Chemistry*, v. 34, n. 6, p. 1094–1096, 2010.
- VORONTSOV, A. V. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. *Journal of Hazardous Materials*, n. October 2017, p. 0–1, 2018.
- WEI-AN, W. et al. Applied Surface Science Preparation and characterization of iodine-doped mesoporous TiO₂ by hydrothermal method. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 8, p. 3688–3696, 2011.
- WESTERDAL, M.; RIGHTS, A.; COPYRIGHT, Determination of Phenolic Compounds in Sidestream Tobacco Smoke. Health Canada – Official Method. 307–320, 1999.
- WU, S. et al. Treatment of industrial effluents in constructed wetlands: Challenges, operational strategies and overall performance. *Environmental Pollution*, v. 201, p. 107–120, 2015.
- YANG, X. J. et al. Preparation and photocatalytic performance of Cu-doped TiO₂ nanoparticles. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, v. 25, n. 2, p. 504–509, 2015.
- YOON, J. W.; SASAKI, T.; KOSHIZAKI, N. Dispersion of nanosized noble metals in TiO₂ matrix and their photoelectrode properties. *Thin Solid Films*, v. 483, n. 1–2, p. 276–282, 2005.
- YOU, Y. F. et al. Structural characterization and optical property of TiO₂ powders prepared by the sol – gel method. v. 40, p. 8659–8666, 2014.
- Z-FLORES, E. et al. Modeling the adsorption of phenols and nitrophenols by activated carbon using genetic programming. v. 161, p. 860–870, 2017.
- ZHU, J. et al. Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 216, n. 1, p. 35–43, 2004.
- ZIDI, C. et al. Liquid – liquid extraction and transport across supported liquid membrane of phenol using tributyl phosphate. *Journal of Membrane Science*, v. 360, n. 1–2, p. 334–340, 2010

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1. NPs, Nanopartículas
2. Ti, Titânio
3. O, Oxigênio
4. TiO₂, Dióxido de titânio
5. BV, Banda de valência
6. BC, Banda de condução
7. h⁺, Lacuna
8. e⁻, Elétron
9. E_g, Energia de *Band Gap*
10. Cu²⁺, Cobre II
11. Fe³⁺, Ferro III
12. NPsFe₃O₄, Nanopartículas de magnetita
13. TiIp, Isopropóxido de titânio
14. HPLC – FLD, Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência
15. BET, Brunauer, Emmett, Teller
16. MEV, Microscopia eletrônica de varredura
17. MET, Microscopia eletrônica de transmissão
18. EDS, Espectroscopia de energia dispersiva
19. FTIR, Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
20. DRX, Difração de raios-X
21. POA's, Processos oxidativos avançados
22. •OH, Radical hidroxila
23. H₂O, Água
24. CO₂, Dióxido de oxigênio
25. O₃, Ozônio
26. H₂O₂, Peróxido de hidrogênio
27. E_f, Energia de Fenton
28. CRM, Material de referência certificada

ÍNDICE REMISSIVO

A

agroindústria, 4, 74
área superficial, 4, 6, 7, 16, 17, 21, 46, 47, 65

C

cobre, 25, 28, 39, 45, 46, 47, 62, 65
composição, 4, 10, 17, 35, 36, 38, 44, 45, 55
compostos, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 15, 16, 22,
28, 30, 33, 34, 42, 48, 50, 51, 52, 55, 57, 58,
59, 61, 62, 63, 64, 65, 74
cromatografia, 4, 8, 29

D

diâmetro, 4, 16, 18, 20, 35, 36, 39, 40, 41, 44,
45, 64, 65
difração, 4, 7, 41, 42
dióxido de titânio, 13

E

eficiência, 4, 7, 13, 14, 15, 16, 18, 20, 29, 48, 49,
64, 65, 71
efluentes, 4, 6, 9, 10, 11, 12, 13, 57, 74
estrutura, 4, 15, 18, 33, 34, 38, 41, 42, 45, 46, 52

F

fenóis, 6, 9, 10, 49, 57, 62, 64
fenol, 4, 7, 8, 9, 10, 15, 22, 23, 24, 28, 29, 48,
49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61,
62, 64, 65
ferro, 12, 15, 17, 20, 25, 41, 45, 52, 53, 65
fotocatalisadores, 4, 7, 26, 27, 31, 33, 34, 35, 47,
50, 51, 52, 53, 55, 57, 59, 61, 62, 64, 65, 74
fotodegradação, 6, 16, 22, 24, 28, 29

H

hidroquinona, 4, 7, 8, 9, 10, 22, 23, 28, 29, 48,
49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61,
62, 64, 65

I

infravermelho, 4, 27, 34, 35, 71

M

magnetita, 71
microscopia, 4, 7, 36, 37, 40
morfologia, 4, 18, 35, 39

N

Nanopartículas, 66, 71

P

polímeros, 4, 6, 74
porosidade, 4, 36

R

remoção, 11, 31
resorcinol, 4, 7, 8, 28, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54,
55, 57, 58, 59, 61, 62, 64, 65

S

sol-gel, 4, 7, 16, 17, 19, 20, 21, 26, 31, 34, 35,
64, 65

T

tabaco, 48, 62, 63, 64, 65

SOBRE AS AUTORAS



 **Carla Weber Scheeren**

Possui graduação em Química Industrial pela Universidade Federal de Santa Maria (2000), Mestrado em Química pela Universidade Federal de Santa Maria (2002), Doutorado em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2006), Pós-doutorado pela Université Louis Pasteur-Strasbourg, França e Pós-doutorado pela Petrobras. Atualmente é Professor Associado na Escola de química e alimentos da Universidade Federal do Rio Grande e desenvolve pesquisas na área de Química, com ênfase em Nanomateriais, Suportes Sólidos, Biossensores, Catálise e Química Verde.



 **Daiane Kessler Fischer**

Possui graduação em Química Bacharelado pela Universidade Federal do Rio Grande (2014). Atualmente é técnica de laboratório - Philip Morris Brasil. Mestre em Química pelo PPGQTA FURG (2021). Experiência na área de Nanotecnologia e Ciências do Materiais, com ênfase em Catálise e síntese Inorgânica.

Este trabalho busca apresentar e discutir um tema relevante para a ciência, o qual envolve o desenvolvimento de fotocatalisadores eficientes na degradação de compostos fenólicos de provenientes de efluentes industriais.

Muitos efluentes provenientes de indústrias como de refino de petróleo, agroindústria e de processamento de polímeros e fibras exibem elevadas concentrações de poluentes fenólicos. Esses poluentes apresentam elevada toxicidade em ambientes aquáticos, representando um perigo para a saúde humana, além de apresentarem baixa biodegradabilidade. Desta forma, a legislação ambiental torna-se mais restritiva quanto aos limites de lançamento de compostos fenólicos em efluentes (máximo de 0,5 mg/L). Assim, as indústrias necessitam de certificação em normas internacionais de sistema de gestão ambiental como a ISO 14001:2015, buscando novas tecnologias de menor custo e mais eficaz para o tratamento de efluentes contaminados com compostos fenólicos e outros compostos orgânicos.



Pantanal Editora

Rua Abaete, 83, Sala B, Centro. CEP: 78690-000

Nova Xavantina – Mato Grosso – Brasil

Telefone (66). 99682-4165 (Whatsapp)

<https://www.editorapantanal.com.br>

contato@editorapantanal.com.br